



**HAL**  
open science

**Elaboration de couches minces de SmFeO<sub>3</sub> et LaNiO<sub>3</sub>,  
de structure perovskite, par dépôt laser pulsé  
Etudes associées des transitions de phase à haute température  
par ellipsométrie spectroscopique in situ.**

Bruno Berini

► **To cite this version:**

Bruno Berini. Elaboration de couches minces de SmFeO<sub>3</sub> et LaNiO<sub>3</sub>, de structure perovskite, par dépôt laser pulsé. Etudes associées des transitions de phase à haute température par ellipsométrie spectroscopique in situ.. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2007. Français. NNT: . tel-00243093

**HAL Id: tel-00243093**

**<https://theses.hal.science/tel-00243093>**

Submitted on 6 Feb 2008

**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 de l'Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines**  
**Spécialité: Sciences des Matériaux**  
**UFR des Sciences**

Présentée par

**Bruno BERINI**

**Elaboration de couches minces de  $\text{SmFeO}_3$  et  $\text{LaNiO}_3$ , de structure perovskite,  
par dépôt laser pulsé  
Etudes associées des transitions de phase à haute température par  
ellipsométrie spectroscopique *in situ*.**

Soutenue le 14 décembre 2007 devant le jury composé de :

Rapporteurs

**Prof. Margarida Godhino**

Department of Physics, University of Lisboa

**Prof. Philippe Lecoer**

Institut d'Electronique Fondamentale, Orsay

Examineurs

**Dr. Yves Dumont**

Groupe d'étude de la matière condensée, Versailles

**Prof. Pierre Galtier**

Groupe d'étude de la matière condensée, Versailles

**Dr. Jan Mistrik**

Department of Physics, University of Pardubice

**Dr. Frédéric Nguyen Van Dau**

Unité Mixte de Physique CNRS/Thales, Palaiseau

Directeur de thèse

**Dr. Niels Keller**

Groupe d'étude de la matière condensée, Versailles



*à Frédérique, Paul et Chloé*



## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Magnétisme et Optique de Versailles (LMOV), devenu par la suite le Groupe d'Etude des Matériaux Condensée (GEMaC). Je voudrais remercier les deux directeurs successifs, François Varret et Pierre Galtier qui m'ont permis de réaliser cette thèse pendant ces quatre années, en parallèle de mon activité d'ingénieur d'études et également à mes deux responsables d'équipe qui m'ont libéré le temps nécessaire à la concrétisation de ce projet. J'adresse ainsi mes remerciements à Patrice Gadenne de m'avoir offert cette opportunité et pour les chocolats que beaucoup d'autres ont eu du mal à digérer et plus chaleureusement encore, Marcel Guyot, qui m'a proposé d'effectuer une thèse et qui également à l'origine de mon arrivée au laboratoire. Je tiens à lui témoigner ma sincère reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordé depuis notre première rencontre. Il a été mon "directeur de paille" pendant 2 ans suivant sa propre expression. Je dois dire que la paille était bonne et le nid bien douillet, propice à la couvaison d'un tel projet. Ma profonde gratitude va à Madame Maria Margarita Godinho et Monsieur Philippe Lecoer d'avoir accepté de rapporter ce travail et à Monsieur Frédéric Van Dau pour avoir assuré la présidence du jury. Un merci chaleureux est adressé à Jan Mistrik, grand (pas seulement par la taille) spécialiste de l'ellipsométrie pour ses remarques constructives. J'espère qu'une collaboration future pourra naître de ses suggestions d'expériences.

Ces 4 ans ont vu s'opérer beaucoup de changements avec la fusion du LMOV et du LPSC pour former le GEMaC. Une constante a été la grande disponibilité et le soutien technique, scientifique et moral sans faille de mon directeur de thèse et désormais directeur d'équipe, Niels Keller. Ses qualités pédagogiques et son enthousiasme à développer des projets pour l'équipe ont, dès le départ, suscité le désir de travailler ensemble.

C'est également au sein de l'équipe Magnétisme des Systèmes Nanométriques que je continue d'avoir énormément de plaisir à travailler. Si il y a une chose à retenir, c'est l'excellent état d'esprit et l'ambiance conviviale qui permet de facilement de progresser. Trois personnes en sont en grande partie responsable et il m'est difficile de les remercier autrement que collectivement. Je tiens à exprimer ma reconnaissance la plus sincère à Yves Dumont, Elena Popova et Michel Tessier. Leurs encouragements, leur aide et leur gentillesse à tous instants m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions qu'on puisse espérer. Je n'oublie pas

non plus les autres membres de l'équipe, des plus anciens, Michel Cagan, Patrice Renaudin, Halina Niedoba, Hamid Kachkachi aux plus jeunes, Hervé Ndilibamaka et Joseph Scola, avec une dédicace spéciale à Wafaa Noun qui a contribué pleinement à ce travail.

Je n'oublie pas mes 50%, ramené à 3%, de présence dans l'équipe ONL et je remercie à 100% Stéphanie Buil et Xavier Quélin, pour leurs conseils, leurs explications et aussi les bons moments passés autour de l'indispensable café. Je souhaite la bienvenue à Jean Pierre Hermier et Pierre Maso, qui sont venus grossir les rangs de cette équipe. Enfin, je tiens à saluer le départ de Julien Laverdant, avec qui j'ai partagé cette dernière ligne droite menant à la rédaction finale de ces quelques lignes, en lui souhaitant bonne chance pour la suite.

Certaines personnes ont contribué directement à ce travail de thèse. Je tiens à les remercier nommément, à savoir, les mécaniciens, André Wack et Stéphane Denise, dans l'ordre chronologique, pour leurs connaissances étendues en mécanique et la qualité de leurs réalisations, mon ex-futur collègue de toujours, François Jomard, grand spécialiste du SIMS et de la "nargation", les chimistes, Arnaud Etcheberry et Jacky Vigneron pour les manip d'XPS, les spécialistes de la diffraction des rayons X, Nathalie Guillou à Versailles, Rui da Silva et Nuno Franco à Lisbonne, les collaborateurs, David Schmool et Hugo Sobreiro pour les mesures de transport et leur accueil sympathique à Porto, Benjamin Pijeu, pour l'excellence de son travail de stage.

J'en profite pour remercier ceux qui ont rendu ce travail plus agréable: Les "Drôles de Dames" du bureau d'à coté et en particulier Danièle Ochin pour son efficacité et sa bonne humeur, Béatrice Negulescu pour m'avoir servi de guide à Lisbonne. Je n'oublie pas également mes beaux parents pour leur disponibilité durant toutes ces années.

Je terminerai ces remerciements par mes parents, Carole et Fabrice. On ne se construit pas seul mais au travers de nos différentes expériences et vous êtes les premières pierres qui m'ont permis d'en arriver là. Et enfin, un énorme merci, à Frédérique pour son soutien tout au long de ces 4 années et pour croire en moi, plus que moi même...

## TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I: LES SYSTEMES ETUDIES A STRUCTURE PEROVSKITE</b> .....	<b>5</b>
<b>I.1. Description de la structure de type perovskite <math>ABO_3</math></b> .....	<b>5</b>
I.1.1. La structure perovskite idéale.....	5
I.1.2. Polymorphisme de la structure perovskite.....	6
<b>I.2. Le Nickelate de Lanthane: <math>LaNiO_3</math></b> .....	<b>14</b>
I.2.1. Structure et propriétés électroniques.....	14
I.2.2. Les phases de Ruddlesden-Popper: $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ .....	19
<b>I.3. L'orthoferrite de Samarium: <math>SmFeO_3</math></b> .....	<b>21</b>
I.3.1. Propriété structurale.....	21
I.3.2. Propriétés électriques, magnétiques et optiques.....	22
<b>I.4. Le titanate de strontium : <math>SrTiO_3</math></b> .....	<b>24</b>
I.4.1. Propriétés structurales et électroniques.....	24
I.4.2. $SrTiO_3$ en qualité de substrat.....	24
I.4.2. Les phases de Ruddlesden-Popper: $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ .....	25
<b>CHAPITRE II: DEPÔT PAR LASER PULSE (P.L.D.) ET CARACTERISATIONS</b> .....	<b>27</b>
<b>II.1. Principes de la P.L.D</b> .....	<b>27</b>
<b>II.2. Le dispositif expérimental</b> .....	<b>29</b>
II.2.1. Le Laser et le chemin optique.....	30
II.2.2. L'enceinte et le SAS d'introduction.....	32
II.2.3. Les cibles et mouvement de cibles.....	32
II.2.3.1 Homogénéisation de l'érosion de la cible.....	33
II.2.3.2 Homogénéisation de l'épaisseur du dépôt.....	34
II.2.3.3 Fabrication des cibles.....	36
II.2.4. Le porte substrat.....	36
II.2.4.1. Les mouvements du porte substrat.....	36
II.2.4.2. Le chauffage et la mesure de température.....	37
II.2.5. La pression d'oxygène.....	39
II.2.6. Le cache.....	39
II.2.7. Caractérisation de la plume par spectroscopie d'émission.....	42
<b>II.3. Principales techniques de caractérisation utilisées</b> .....	<b>45</b>
II.3.1. Ellipsométrie spectroscopique in situ.....	46
II.3.1.1 Principe de la mesure.....	47
II.3.1.2. Description de l'appareillage.....	48
II.3.2. Diffraction des Electrons de Haute Energie en incidence rasante (RHEED) .....	51
II.3.3 Profilométrie.....	53
II.3.4. Microscopie à Force Atomique (AFM) .....	54
II.3.5. La diffraction des rayons X (DRX) .....	56

<b>CHAPITRE III: CROISSANCE DES FILMS D'ORTHOFERRITE DE SAMARIUM-</b>	<b>59</b>
<b>III.1. Etude des conditions de dépôt sur silice amorphe</b>	<b>60</b>
III.1.1. Influence du temps de dépôt	61
III.1.2. Influence de la température de substrat	62
III.1.3. Influence de la pression d'oxygène	62
III.1.4. Influence de la fluence	63
III.1.5. Suivi de la croissance par ellipsométrie in situ	66
III.1.5.1 Détermination des constantes optiques mesurées en fin de dépôt et après refroidissement	67
III.1.5.2 Suivi de l'épaisseur en cours de dépôt	70
III.1.5.3 Etude du refroidissement	71
III.1.6. Etude thermique par DRX	73
<b>III.2. Dépôt de <math>\text{SmFeO}_3</math> sur <math>\text{SrTiO}_3</math></b>	<b>76</b>
III.2.1 Caractérisation in situ des films	77
III.2.1.1 par ellipsométrie	77
III.2.1.1 par RHEED	77
III.2.2 Caractérisation ex situ des films	78
III.2.2.1 Qualité cristallin	78
III.2.2.2 Morphologie de la surface	79
III.2.2.3 Propriétés magnétiques	79
<b>III.3. Conclusion du chapitre III</b>	<b>80</b>
<b>CHAPITRE IV: CROISSANCE DES FILMS DE NICKELATE DE LANTHANE</b>	<b>83</b>
<b>IV.1. Détermination des conditions de croissance du <math>\text{LaNiO}_3</math> sur STO (100):</b>	<b>84</b>
<b>Influence de la température de substrat et de la pression d'oxygène</b>	
IV.1.1. Influence de la température de substrat et de la pression d'oxygène sur l'épaisseur des films	85
IV.1.2. Influence de la température de substrat et de la pression d'oxygène sur la cristallinité	86
IV.1.3. Influence de la température de substrat et de la pression d'oxygène sur la morphologie de surface	88
IV.1.4. Influence de la température de substrat et de la pression d'oxygène sur les propriétés électriques	89
<b>IV.2. Propriétés optiques des films des films</b>	<b>90</b>
IV.2.1. Mesures ellipsométriques en cours d'élaboration et du refroidissement	90
IV.2.2. Détermination des indices optiques et de la résistivité	91
IV.2.2.1. Modèle d'empilement de couches	91
IV.2.2.2. Modèle du milieu semi infini	96
IV.2.3. Evolution thermique des propriétés optiques	98
IV.2.3.1. Evolution thermique des indices optiques	98
IV.2.3.2. Evolution thermique des paramètres du modèle de Drude Lorentz	99
<b>IV. 3. Réduction – oxygénation des films de <math>\text{LaNiO}_3</math></b>	<b>101</b>
IV.3.1. Observation par ellipsométrie spectroscopique in situ haute température du traitement de réduction	104
IV.3.2. Contrôle de l'état réduit	107
IV.3.3. Etude de la transition isolant-métal: cycle de ré-oxygénation/réduction	111
IV.3.4. Etude de la cinétique de la ré-oxygénation par ellipsométrie	113
IV.3.4.1. Etude de la cinétique de la ré-oxygénation en fonction de la	113

<i>température</i>	
<i>IV.3.4.2. Etude de la cinétique de la ré-oxygénation en fonction de la pression d'oxygène</i>	114
<i>IV.3.4.3. Modélisation de la cinétique</i>	115
<i>IV.3.4.3.1 Adsorption en surface</i>	115
<i>IV.3.4.3.2 Diffusion dans le solide</i>	116
<i>IV.3.4.3.3. Ajustement des courbes ellipsométriques</i>	117
<i>IV.3.4.4. Etude de la cinétique en régime impulsionnel</i>	120
<b>IV. 4 Conclusion du chapitre IV</b>	<b>122</b>
<b>CHAPITRE V: ELABORATION DES MULTICOUCHES (LaNiO<sub>3</sub>/SmFeO<sub>3</sub>)<sub>n</sub></b>	<b>123</b>
<b>V.1. Multicouches (LaNiO<sub>3</sub>/SmFeO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> avec n=1</b>	<b>125</b>
V.1.1. Caractérisation <i>in situ</i> de l'empilement	126
V.1.2. Caractérisation <i>ex situ</i> de l'empilement	127
V.1.2.1 Morphologie de la surface du film de SmFeO <sub>3</sub>	127
V.1.2.2 Mesures de transport	127
<b>V.2. Multicouches (LaNiO<sub>3</sub>/SmFeO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> avec n=2</b>	<b>129</b>
V.2.1. Détermination des épaisseurs des couches dans l'empilement	130
V.2.2. Etude du couplage: interaction RKKY ?	133
<b>V.3. Conclusion du chapitre V</b>	<b>133</b>
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>	<b>135</b>
<b>ANNEXE I: SPECTROMETRIE DE MASSE D'IONS SECONDAIRES</b>	<b>141</b>
<b>Détermination des épaisseurs dans des structures multicouches</b>	
<b>A.1. Principe et appareillage (IMS 4f)</b>	<b>141</b>
<b>A.2. Détermination des épaisseurs</b>	<b>143</b>
A.2.1. Méthode du profil interrompu	144
A.2.2. Calcul des épaisseurs à partir des vitesses d'abrasion	145
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>147</b>



## INTRODUCTION

L'ablation laser est une technique de déposition de couches minces qui a vu son intérêt croître de manière "exponentielle" depuis les années 80. En effet, l'avantage majeur de cette technique est la conservation de la stochiométrie en cation de la cible, ce qui la rend particulièrement attractive pour l'élaboration de composés complexes. La découverte des céramiques supraconductrices, comme, par exemple, le  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  qui fût le premier supraconducteur à la température de l'azote liquide [Bedn86], [Foga88], [Dijk87] a ainsi fortement contribué à son expansion. L'équipe Magnétisme des Systèmes Nanométriques (MSN) du GEMaC s'est orientée depuis 1993 dans l'étude des oxydes magnétiques. La technique d'ablation laser s'est donc naturellement imposée pour la fabrication de couches minces d'oxydes le plus souvent ternaires. Un des axes de recherche est dirigé vers les effets de couplage entre deux couches ferromagnétique/antiferromagnétiques pour étudier par exemple le couplage d'échange mais également le couplage magnétique dans des multicouches où les deux couches magnétiques sont séparées par une couche isolante ou conductrice. Dans le cas de la couche isolante, on pourra s'intéresser aux propriétés de magnétorésistance tunnel [Jull75], dans le cas de la couche conductrice, on pourra étudier le couplage magnétique indirect résultant par exemple, d'interactions de type RKKY [Rude54], [Yosi57]. Ces études seront conduites sur des hétérostructures tout oxyde.

Notre choix s'est porté sur les systèmes perovskites,  $\text{SmFeO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ , qui feront l'objet d'une présentation détaillée dans le [chapitre I](#). Cette famille de matériaux à structure perovskite présente en effet des propriétés diverses remarquables (supraconductivité, magnétorésistance géante, transition métal isolant, piézoélectricité...). Dans notre cas, le  $\text{SrTiO}_3$  (STO) est utilisé en tant que substrat, le  $\text{LaNiO}_3$  (LNO) qui possède de bonnes propriétés de conduction sera utilisé en tant qu'électrode [Saty92] ou couches conductrices et la couche magnétique sera formée par le  $\text{SmFeO}_3$  (SFO), un orthoferrite déjà étudié dans l'équipe [Schm99a], [Schm99b], [Mist02].

Pour toutes ces études, la maîtrise des conditions de dépôt est essentielle. La qualité des films doit être la meilleure possible et leurs propriétés reproductibles. La condition, pour bien maîtriser les effets des paramètres d'élaboration tels que la température de substrat, la pression d'oxygène, la fluence, la distance cible-substrat, passe par une connaissance approfondie du bâti. On montre alors que tous les paramètres cités sont liés d'une manière ou d'une autre et qu'il est important de les contrôler et de les mesurer correctement. C'est un des objectifs de l'automatisation du procédé et de

l'utilisation de différents outils de caractérisation *in situ*. Le chapitre II sera ainsi consacré à la technique de dépôt par ablation laser et des techniques de caractérisation employées *in situ* et *ex situ* au cours de cette thèse. A chaque fois, nous avons eu le souci d'apporter des améliorations techniques avec l'idée sous jacente de développer à terme une méthodologie de type chimie combinatoire. Cette méthodologie a été présentée pour la première fois en 1995 [Xian95] avec pour objectif, la création d'une bibliothèque d'échantillons construite pendant un même dépôt en jouant d'une part, sur différentes combinaisons d'oxydes, d'autre part sur la stochiométrie en cations ou plus basiquement sur les séquences de dépôt. Pour cela, des jeux de masques sont utilisés. L'avantage de cette procédure tient dans le fait qu'elle minimise le nombre d'expériences et implicitement, les erreurs possibles lors des dépôts. La diminution de plus en plus importante des épaisseurs des films permet ainsi à terme la synthèse de nouveaux matériaux en jouant uniquement sur les variations de composition. Ainsi, Briceno et al. [Bric95] ont découvert une nouvelle classe d'oxyde de cobalt présentant une magnéto-résistance géante en modifiant la composition et la stochiométrie des composés de type  $\text{Ln}_x\text{M}_y\text{CoO}_{y-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{Y}$  ou  $\text{La}$  et  $\text{M}=\text{Pb}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Plus récemment, d'autres groupes ont également balayés le diagramme de phases ternaires Mg-Si-Ge [Wata07] ou étudiés le dopage en Ge de films de Co et Mn [Tsui07]. La méthodologie de chimie combinatoire est également adaptée à l'étude d'un ou plusieurs paramètres de dépôt. Ainsi, il est possible d'étudier les effets des épaisseurs d'une ou plusieurs couches par déplacement progressif d'un masque au cours du dépôt ou bien de faire varier le séquençage des films dans une structure multicouche par utilisation d'un jeu de grilles adaptés. D'autres ont imaginé des systèmes astucieux permettant d'isoler l'effet de la température de substrat dans la gamme 200-800°C [Chri04] au cours d'une seule expérience. L'interfaçage du laser, du déplacement des cibles, des caches et/ou du substrat est indispensable alors pour synchroniser les différentes actions dans un programme défini par l'opérateur. Une partie de ce travail a été commencée au cours de cette thèse.

Le premier système étudié, et présenté dans le chapitre III, est l'orthoferrite de Samarium déposé sur silice amorphe puis sur STO. Les paramètres de fluence et de température de substrat ont déjà été étudiés dans une seconde chambre de dépôt équipée d'un laser Nd:YAG [Mist02]. L'occasion nous est ainsi donnée de montrer que le changement de bâti et/ou de laser nécessite une nouvelle détermination des conditions de dépôt. Aussi, la pression d'oxygène est un paramètre important lors des dépôts par ablation laser et elle semble jouer un rôle lors de la croissance du SFO. Cette première étude nous a permis de mettre au point les mesures d'ellipsométrie *in situ* au cours du dépôt, sous vide et sous pression d'oxygène, de la température ambiante jusqu'aux températures de croissance. La caractérisation *ex situ* avait révélé un effet de basse dimensionnalité

sur les constantes optiques. A faible épaisseur, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction sont inférieurs à ceux du massif [Daho04a]. *In situ*, la technique permet de suivre l'épaisseur du film en cours de dépôt et d'obtenir plus d'informations sur la variation thermique des indices optiques. Ainsi, une corrélation étroite entre le magnétisme et les propriétés optiques du SFO est proposée.

Les études de transport en particulier les expériences en configuration d'injection de courant perpendiculaire au substrat nécessitent de déposer les couches directement sur une électrode. Le plus souvent, on utilise du platine ou du silicium dopé qui possède de bonnes propriétés de conduction. L'utilisation d'un oxyde de même nature, e.g. de structure perovskite, permet en plus d'obtenir une croissance épitaxiale à chaque niveau de l'empilement. Un autre intérêt est que les coefficients de dilatation thermique sont du même ordre de grandeur ce qui élimine les problèmes de fissuration des films lors du refroidissement liés à une trop grande différence de dilatation entre film et substrat. Dans le chapitre 4, une investigation de la température de substrat et de la pression d'oxygène est opérée afin de déterminer les valeurs optimales de croissance du  $\text{LaNiO}_3$  sur  $\text{SrTiO}_3$ . Une fois de plus, nous avons tenté de développer la caractérisation *in situ* en étudiant les propriétés optiques en cours de dépôt, puis au cours du refroidissement. L'ajustement des données à partir d'une relation de dispersion de Drude-Lorentz nous renseigne sur les propriétés électriques des films de LNO [Hu04] tandis qu'un modèle simple de milieu semi infini permettra de s'affranchir de tout problème d'ajustement en fournissant de manière univoque les indices optiques. Un résultat important obtenu pendant cette thèse est le suivi de la réduction/réoxygénation des films de  $\text{LaNiO}_3/\text{LaNiO}_{3-x}$  dans la chambre de dépôt par ellipsométrie spectroscopique *in situ*. Les phénomènes mis en jeu sont ainsi présentés à partir de l'étude de la cinétique de la transition en fonction de la température et de la pression d'oxygène. Nous montrerons qu'il est possible alors d'ajuster le paramètre  $x$ , c'est à dire la stochiométrie en oxygène, par utilisation d'une vanne pulsée. La modification des propriétés intrinsèques des films par écart à la stochiométrie (en oxygène notamment) fait également partie des recherches nouvellement développées au sein du groupe [Dumo07]. La technique d'ellipsométrie *in situ* se présente comme un outil de caractérisation de choix pour ces études.

La connaissance des conditions de dépôt des deux systèmes ayant pour l'un, des propriétés magnétiques intéressantes et pour l'autre, une conductivité remarquable, nous a conduit à nous intéresser à l'étude du couplage magnétique à travers une barrière conductrice. Le dernier chapitre, chapitre V, est ainsi consacré à la fabrication de structures multicouches. Dans un premier temps, nous avons réalisé la croissance épitaxiale de SFO sur LNO en nous intéressant à l'effet de

l'épaisseur de la couche de SFO sur LNO sur les propriétés de transport. Ensuite, nous avons réalisé la structure sandwich SFO/LNO/SFO déposée sur LNO. La variation de l'épaisseur de la couche de LNO intercalée conduit à des modifications notables des propriétés de transport des échantillons qui pourraient être une manifestation directe des effets d'interactions de type RKKY.

## CHAPITRE I:

### LES SYSTEMES ETUDIÉS A STRUCTURE PEROVSKITE

Les matériaux de structure perovskite ont été et sont toujours l'objet de nombreuses études. Ce type structural particulier suscite l'intérêt des chimistes et des physiciens du solide à cause des propriétés remarquables fréquemment observées dans ces composés (supraconductivité, magnétorésistance géante, transition métal-isolant, piézoélectricité etc). Cette richesse est en partie due à la possibilité de modifier par substitution chimique la structure cristallographique et ainsi le comportement des électrons  $d^n$  des métaux de transition. Ces électrons seront alors soit localisés, soit présenteront au contraire un comportement itinérant.

Une des raisons principales du choix de cette structure pour cette thèse est qu'elle est à notre connaissance peu sensible à l'interdiffusion [Kell98], contrairement aux systèmes déjà étudiés dans l'équipe MSN du GEMaC comme les grenats [Popo01] ou les spinelles. On pourra ainsi envisager une étude plus approfondie aux interfaces lors de couplages entre matériaux de nature chimique différente. Deux systèmes ont particulièrement été étudiés au cours de ce travail : l'orthoferrite de samarium ( $\text{SmFeO}_3$ ) et le nickelate de lanthane ( $\text{LaNiO}_3$ ) déposés par ablation laser sur des substrats de titanate de strontium ( $\text{SrTiO}_3$ ) également de structure perovskite. Le but est de réaliser une croissance épitaxiale d'hétéro-structures tout oxyde.

#### I.1. Description de la structure de type perovskite $\text{ABO}_3$

##### I.1.1. La structure perovskite idéale

A l'origine, la perovskite désigne un minéral composé d'oxyde de calcium et de titane de formule  $\text{CaTiO}_3$ . Ce nom lui a été attribué par Gustav Rose en l'honneur du minéralogiste russe Lev Aleksevich von Perovski qui l'a découvert en 1839. Le terme perovskite a ensuite été généralisé à la famille des composés présentant la même structure. Deux formules générales sont distinguées :

- $\text{ABX}_3$  avec A représentant le cation le plus gros, B le plus petit et X étant l'anion
- $\text{M}^c\text{XM}^f_3$ , X représentant alors l'atome interstitiel et  $\text{M}^c$ ,  $\text{M}^f$  des atomes métalliques.

Des deux classes, le composé  $ABX_3$  est le plus répandu et notre intérêt se portera plus spécifiquement sur les oxydes de formule  $ABO_3$ .

La structure perovskite idéale, de groupe d'espace  $P_{m3m}$ , est décrite par une maille cubique [Good70]. La figure (Fig.1.1), ci après, montre l'arrangement des différents atomes.

Une description simple est de considérer le cation B au centre d'octaèdres d'oxygènes (coordination 6) et le cation A au centre de la cavité formée par les 8 octaèdres liés par leurs sommets suivant les 3 directions cristallographiques (coordination 12).

Bien que cubique à haute température, la plupart des composés  $ABO_3$  présentent des distorsions cristallographiques résultant de déplacements atomiques. Les origines physiques sont la taille relative des ions et l'ordre électronique des électrons dit localisés ou des électrons délocalisés. Cela mène au polymorphisme de la structure perovskite.

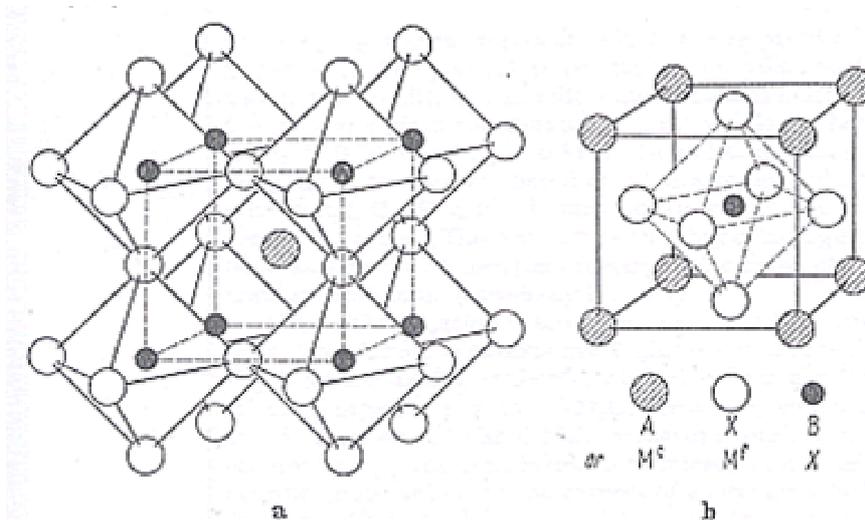


Fig. 1.1: Deux représentations de la structure perovskite idéale. a) le cation A (ou  $M^A$ ) est au centre du cube et b) le cation A est à l'origine  $(0,0,0)$ . [Good70]

### I.1.2. Polymorphisme de la structure perovskite

La stabilité de la structure est déterminée de manière intuitive par des considérations stériques. En pré requis, la taille de l'élément B dans  $ABO_3$  doit être supérieure à  $0.51\text{\AA}$  pour former avec les oxygènes les octaèdres dont l'arrangement définit le squelette de la structure. La taille de l'élément A devient un facteur prépondérant, car les distorsions qu'elle entraîne au sein du squelette fait basculer la structure d'un groupe d'espace à un autre. Les liaisons entre l'oxygène et les atomes A et B étant de nature iono-covalente, V.M. Goldschmidt a énoncé une condition de stabilité qui définit la taille maximale du cation A via un facteur de tolérance  $t$  ou facteur de Goldschmidt [Gold28]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} = 1 \quad (1.1)$$

$r_i$  est le rayon ionique de l'ion  $i$  donné dans les tables de Shannon et Prewitt [Shan68] et/ou de Shannon révisés [Shan76].

Dit autrement, ce rapport exprime un équilibre entre les longueurs des liaisons A-O et B-O. De ces différences de longueurs découle un certain nombre de propriétés qui sont très dépendantes des conditions de pression et de température. En effet, ces longueurs sont sujettes aux phénomènes de dilatation thermique et de compressibilité. D'après Goldschmidt [Good04], la liaison B-O est moins compressible que la liaison A-O. A l'inverse, cette dernière a un coefficient de dilatation plus élevé. Comme exemple, Obradors et al. ont montré que l'état métallique des phases  $RNiO_3$ , présentant une transition isolant-métal, est stabilisé sous forte pression. La stabilisation est gouvernée dans ce cas par l'augmentation de la largeur de bande due au rapprochement des atomes [Obra93]. On comprend dès à présent qu'un fort désaccord de maille entre des couches d'épaisseur faible pourra générer des modifications des comportements de transport et magnétiques de l'une et/ou de l'autre. Venimadhav et al [Veni02] montrent ainsi l'effet du substrat (fig. 1.2) et plus précisément du stress induit par le désaccord de maille entre film et substrat sur les propriétés de transport des composés de la série  $RNiO_3$  ( $R=La, Pr$ ).

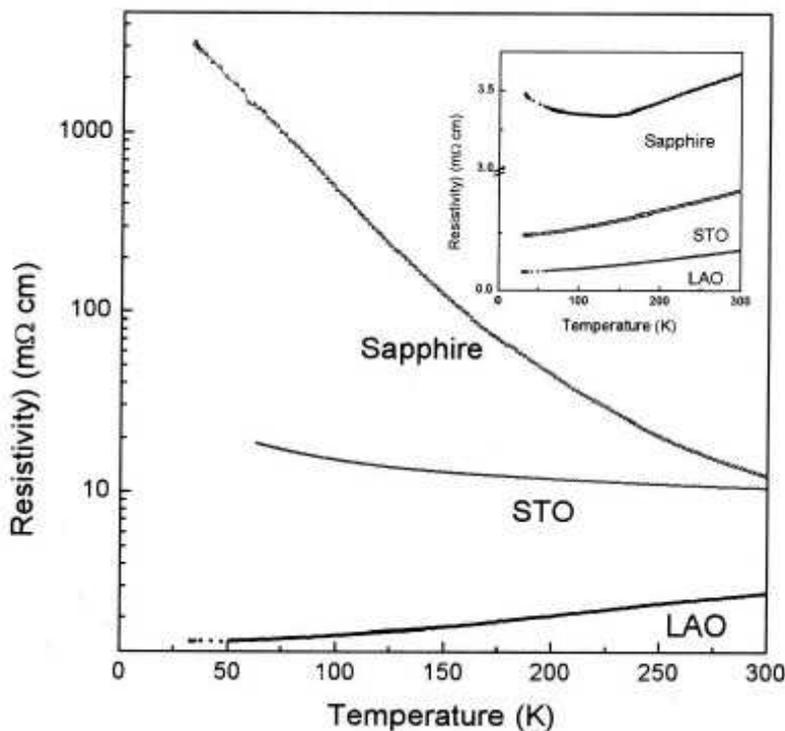


Fig.1.2: Résistivité versus température pour le composé  $PrNiO_3$  sur différents substrats. En encart sont présentés les résultats obtenus pour  $LaNiO_3$ .

Les paramètres de maille des substrats sont:  $a_{LAO}=3.788\text{\AA}$ ,  $a_{STO}=3.905\text{\AA}$  et  $a_{sapphire}=3.481\text{\AA}$  [Veni02].

Epitaxié sur  $LaAlO_3$  (LAO), le film de  $PrNiO_3$  présente un comportement métallique, semi métallique sur  $SrTiO_3$  (STO) et semiconducteur sur  $Al_2O_3$  (Saphire). Les désaccords de

maille sont respectivement -1.13% (LAO), 1.8% (STO) et -9.9% (Sapphire). Un comportement similaire se retrouve pour des films minces de LNO (encart Fig.1.2) confirmant l'influence du désaccord de maille.

L'épaisseur du film joue lui aussi un rôle puisqu'en augmentant l'épaisseur, on relaxe les contraintes induites et les propriétés du massif sont retrouvées (Fig.1.3). A très faible épaisseur, le comportement de transport est piloté par les déformations induites dans la maille par le substrat:

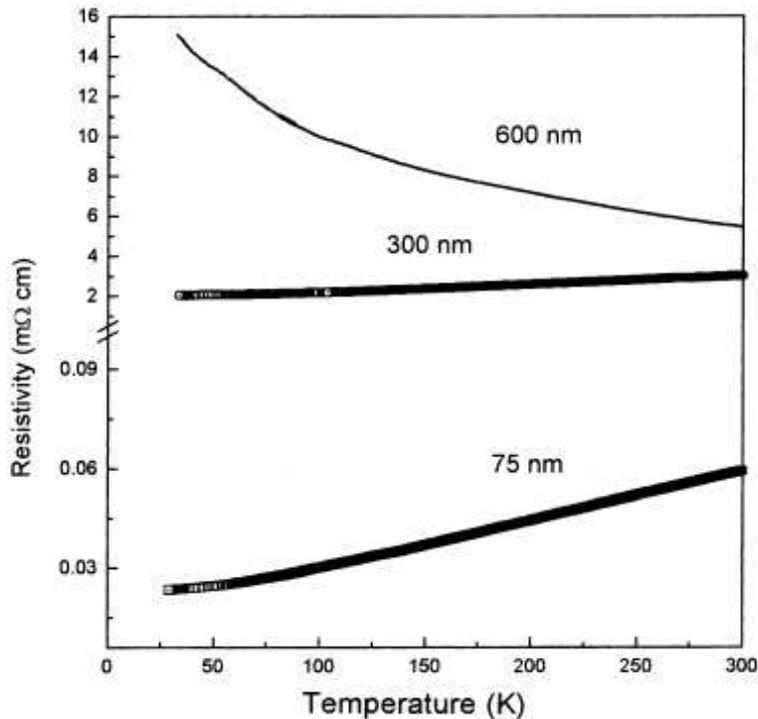


Fig.1.3: Résistivité versus température pour le composé  $\text{PrNiO}_3$  à différentes épaisseurs sur substrat de LAO [Veni02].

Pour revenir à la formule de Goldschmidt, quand  $t$  est inférieur à 1, cela signifie que  $r_A + r_O$  diminue ou  $r_B + r_O$  augmente. La liaison B-O sera alors sous compression et A-O sera sous tension. La structure va compenser le stress induit par une rotation coopérative des octaèdres qui, de ce fait, abaissera la symétrie du groupe d'espace cubique du cas idéal. Glazer [Glaz72], [Glaz75], a ainsi inventorié 15 systèmes différents. Avant lui, Schneider, Roth et Warin [Schn61] ont proposé un diagramme empirique qui renseigne la structure adoptée en fonction de la taille des cations (fig.1.4). On y retrouve deux nouvelles structures, l'une rhomboédrique (rh) et l'autre orthorhombique (orth) qui seront détaillées ci-après. Les rayons ioniques des différents cations dans l'état haut spin et bas spin y sont reportés et seront discutés dans un second temps.

Pour de faibles écarts à la structure compacte une déformation rhomboédrique est observée résultant d'une elongation suivant la direction  $\langle 111 \rangle$ . Cette déformation est associée aux déplacements des ions oxygènes et deux groupes de symétrie  $R\bar{3}c$  et  $R3m$  sont distingués. Dans le

cas de distorsions faibles, il y a conservation du nombre de maille par unité de formule avec  $Z=1$  et  $\alpha \approx 90^\circ$  alors que des distorsions plus importantes entraînent un doublement de la maille avec  $Z=2$  et  $\alpha \approx 60^\circ$  (fig.1.5). La structure pseudo cubique associée est proportionnelle à celle du rhomboèdre

en suivant la relation :  $a_c = \frac{1}{\sqrt{2}} a_r$ .

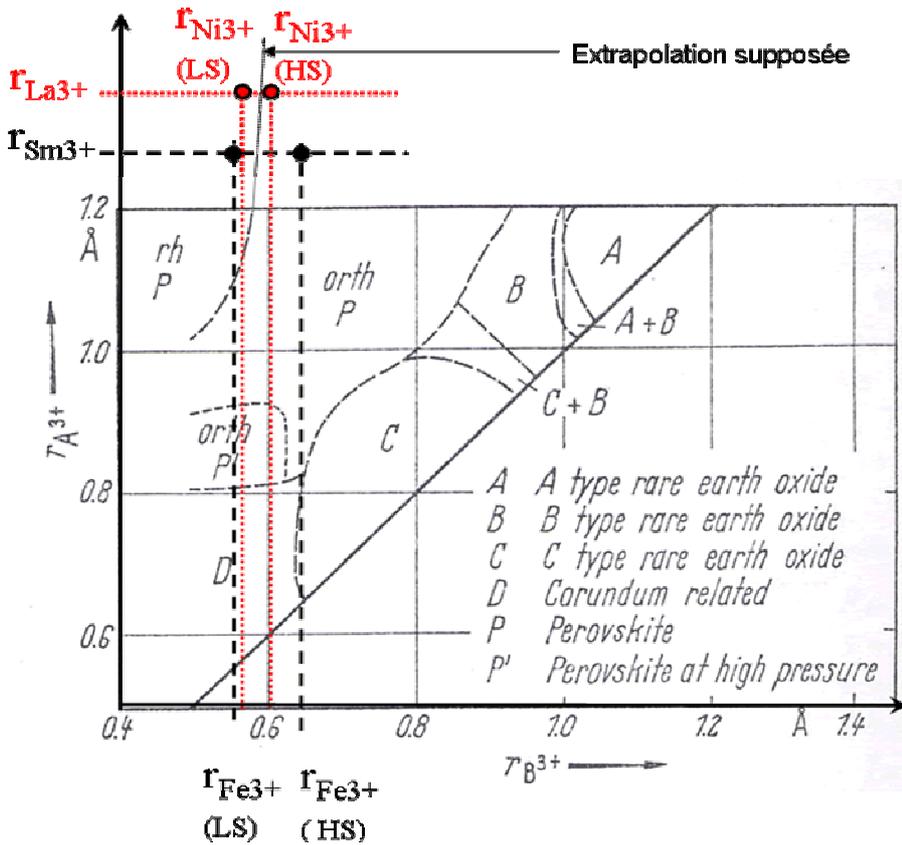


Fig.1.4 : Diagramme de Schneider, Roth et Warin [Schn61] basé uniquement sur des considérations stériques de composés  $A^{3+}B^{3+}O_3$ . Les rayons ioniques de  $Sm^{3+}$ ,  $La^{3+}$  (coordination 12),  $Ni^{3+}$  et  $Fe^{3+}$  (coordination 6) y sont reportés. La désignation LS et HS correspond respectivement à une forme de spin faible et de spin fort (cf. tab.I.1. ci dessous) Pour des composés de type  $A^{2+}B^{4+}O_3$ , d'autres considérations seront prises en compte lors de la déformation structurale.

Pour un écart plus important, la distorsion orthorhombique apparaît suite à un basculement coopératif des octaèdres qui s'opère afin de minimiser les distances A-O. Elle se produit par exemple dans le cas d'un cation A de faible rayon ionique. La conséquence est une déformation du polyèdre de coordination de A qui ne présente plus qu'une coordination de (8+4). La structure orthorhombique, de groupe d'espace Pbnm, comporte 4 unités de formule par maille ( $Z=4$ ) et la maille pseudo cubique se définit par:

$$a_o \approx b_o \approx \sqrt{2}a_c \text{ et } c_o = 2a_c^1 \text{ (fig.1.6).}$$

<sup>1</sup> Le groupe d'espace Pbnm, équivalent du groupe d'espace cristallographique de référence Pnma, est plus utilisé pour les descriptions des propriétés physiques. Sa caractéristique est  $c_o > a_o = b_o$ . C'est pourquoi nous l'utiliserons par la suite.

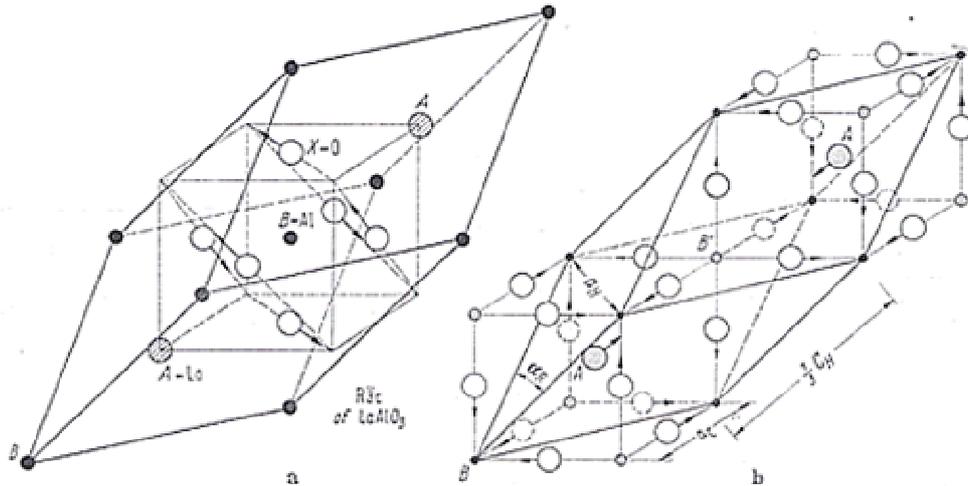


Fig.1.5:Représentation de la structure rhomboédrique. (a)  $Z=1$  et (b)  $Z=2$ [Good70]

Les déformations orthorhombiques qui ne résultent que des effets de taille des ions sont dites de type  $O^2$ . Leurs paramètres de maille vérifient les relations suivantes :

$$a_o \leq \frac{c_o}{\sqrt{2}} \text{ et } a_o \leq b_o \text{ [Good70].}$$

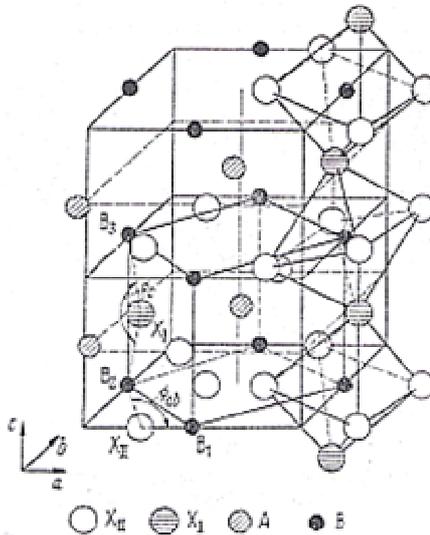


Fig.1.6 : Représentation de la structure orthorhombique.

<sup>2</sup> La structure orthorhombique qui dérive de la déformation Jahn-Teller coopérative est notée  $O'$ . Elle se caractérise par les relations suivantes :  $\frac{c_o}{\sqrt{2}} \leq a_o \leq b_o$  [Good70].

La figure suivante (Fig.1.7) résume la correspondance entre ces trois structures et doit être considéré comme une aide à sa visualisation.

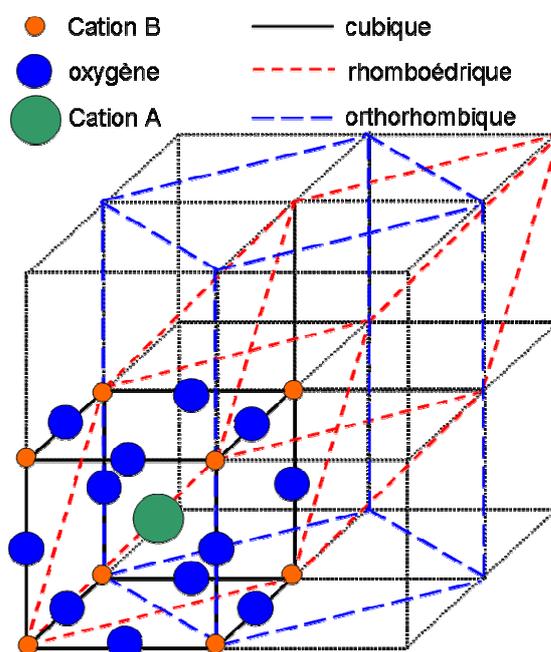


Fig.1.7: Correspondance entre les mailles de la structure cubique, rhomboédrique (maille double,  $Z=2$ ) et orthorhombique ( $Z=4$ ) de composés  $ABO_3$  de structure perovskite

Dans le cadre de cette thèse, deux composés de structure perovskite ont été élaborés :  $SmFeO_3$  (SFO) et  $LaNiO_3$  (LNO). Les substrats de  $SrTiO_3$  (STO) sont également de structure perovskite. Ainsi, afin de vérifier les prédictions de Goldschmidt, les rayons ioniques ont été reportés dans le tableau suivant (Tab.1.1) pour le calcul du facteur de tolérance (Tab.1.2) et tracés sur la figure 1.4:

Ions	Coordination	Etat de spin	Rayon ionique (Å)
$Sm^{3+}$	12		1.24
$Fe^{3+}$	6	LS HS	0.55 0.645
$La^{3+}$	12		1.36
$Ni^{3+}$	6	LS HS	0.56 0.60
$Sr^{2+}$	12		1.44
$Ti^{4+}$	6		0.605
$O^{2-}$	6		1.40

Tableau 1.1 : Rayons ioniques d'après les tables de Shannon et Prewitt [Shan76]. HS désigne l'état haut spin et LS l'état bas spin.

Composé ABO <sub>3</sub>	Facteur de tolérance (cation B <sup>3+</sup> etat LS / HS)
SmFeO <sub>3</sub>	0.957 / 0.913
LaNiO <sub>3</sub>	0.996 / 0.976
SrTiO <sub>3</sub>	1.002

Tableau 1.2 : Facteur de tolérance des composés étudiés.

D'après ce tableau, SrTiO<sub>3</sub> a un facteur de tolérance de 1 et doit donc présenter la structure idéale cubique. Concernant SmFeO<sub>3</sub>, t faible augure d'une structure orthorhombique tandis qu'avec un t intermédiaire, on s'attend plutôt à observer la structure rhomboédrique pour le composé LaNiO<sub>3</sub>. L'extrapolation "librement" effectuée sur le diagramme de Schneider (Fig.1.2.) ne laisse pas présager aussi facilement de la structure finale adoptée. En effet, l'état de spin change la valeur du rayon ionique. L'état bas spin présente un rayon ionique plus faible et par conséquent une moindre distorsion pour SFO et LNO si on se réfère à cette figure. Il faut donc regarder de plus près la configuration électronique pour véritablement trancher entre une structure rhomboédrique (faible distorsion) ou orthorhombique (forte distorsion).

Dans l'atome isolé du Nickel ou du Fer par exemple, les niveaux d'énergies des orbitales 3d de l'élément de liaison sont dégénérés. Le cation étant placé au centre d'un environnement octaédrique, les ions oxygène (1<sup>er</sup> voisins) vont créer un champ électrostatique (champ cristallin) dont l'influence sur les 5 orbitales d du cation dépend de l'orientation de celles ci. Les 5 orbitales d ne sont plus équivalentes vis à vis de l'oxygène : il y a levée de dégénérescence (fig.1.8) :

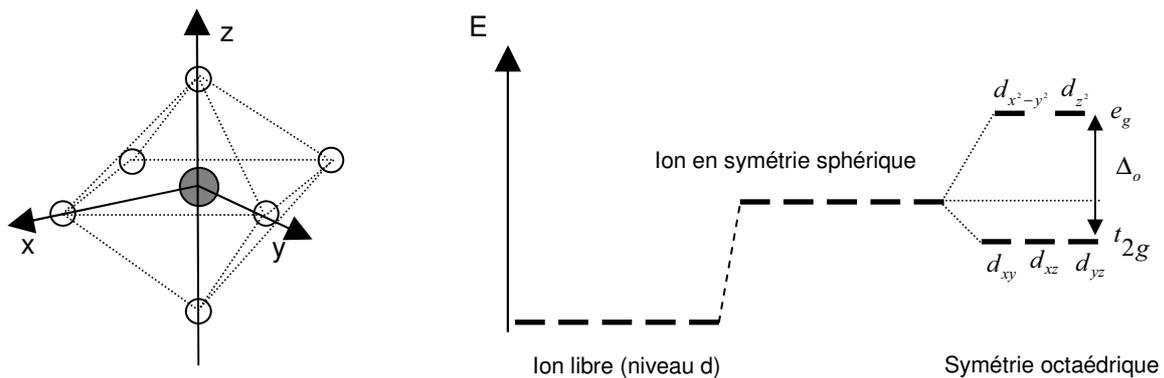
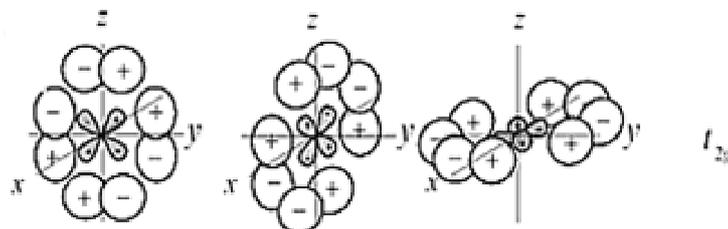
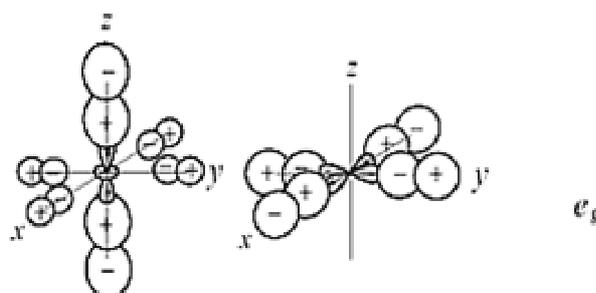


Figure 1.8: Influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergies des orbitales d menant à une levée de dégénérescence et à l'apparition des niveaux  $e_g$  et  $t_{2g}$

- Les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  pointent entre les oxygènes. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les oxygènes donc l'énergie de ces orbitales est abaissée. Elles sont notées  $t_{2g}$  :



- Les orbitales  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  sont dirigées vers les oxygènes. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des oxygènes donc l'énergie de ces orbitales est augmentée. Elles sont notées  $e_g$  :



LaNiO<sub>3</sub> ([Ar]3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup>) présente la configuration électronique  $t_{2g}^6 e_g^1$  autrement dit le niveau  $t_{2g}$  est rempli entièrement et le niveau  $e_g$  au quart. Le Nickel est donc dans l'état de spin faible (LS) c'est à dire dans un champ cristallin fort où la valeur de séparation  $\Delta_o$  est supérieure à l'énergie d'appariement des électrons. En considérant maintenant l'ion Nickel dans l'état bas spin, le facteur de tolérance calculé à partir de nos valeurs de rayons ioniques est 0.996 soit proche de 1. Il faut ici émettre quelques réserves concernant la grande disparité des valeurs de rayons ioniques trouvées dans la littérature. t devient égal à 0.981 selon les valeurs du même auteur [Shan68]. Dans son article de revue, Medarde [Meda97] présente un facteur de tolérance  $t=0.9856$ , correspondant à un t moyen avec le Nickel pris dans les 2 états HS et BS. Il faut prendre ce calcul comme une indication d'un écart relatif plus ou moins faible. Ainsi on s'attendra plutôt à observer la structure rhomboédrique.

## I.2. Le Nickelate de Lanthane: $\text{LaNiO}_3$

### I.2.1. Structure et propriétés électroniques

Le nickelate de lanthane (LNO) est un métal affichant un paramagnétisme de Pauli avec une contribution de Curie-Weiss à basse température attribué aux corrélations ferromagnétiques des électrons de la bande  $e_g$  partiellement remplie [Shre92], [Xu93], [Zhou00]. La bande de conduction est formée par l'hybridation de l'orbitale  $e_g$  du nickel et des orbitales  $2p$  de l'oxygène.

Sa structure est rhomboédrique avec une appartenance au groupe de symétrie  $R\bar{3}c$ . Les paramètres de maille sont :  $a_r = 5.4573 \text{ \AA}$ ,  $c_r = 13.1462 \text{ \AA}$  et  $Z=6$ . La distance Ni-O est de  $1.935 \text{ \AA}$  et l'angle Ni-O-Ni de  $165.2^\circ$  [Garc92]. La structure pseudo-cubique associée possède le paramètre de maille suivant:

$a_c = 3.838 \text{ \AA}$  ( $a_r \approx \sqrt{2}a_c$ ). Aucune manifestation de distorsion due à un effet Jahn Teller n'est à signaler [Good65].

Depuis les travaux de Zaanen, Sawatsky et Allen sur les oxydes [Zaan85], isolants et métaux sont classés en fonction des énergies relatives des 3 paramètres  $W$ ,  $U$  et  $\Delta$ .  $W$  est la largeur de bande,  $U$  le gap dû aux répulsions coulombiennes entre électrons  $d$  et  $\Delta$  la différence d'énergie entre la bande  $2p$  de l'oxygène et la bande de conduction du métal. La figure suivante (fig.1.9) est une représentation schématique du modèle de ZSA. Au centre du diagramme, (b) et (c) représentent respectivement les cas de figure d'un isolant à transfert de charge  $W < \Delta < U$  et d'un isolant de Mott-Hubbard  $W < U < \Delta$ . Aux extrémités, si  $\Delta$  ou  $U$  deviennent petits devant  $W$ , le composé prend un caractère métallique. Torrance et al [Torr91] ont calculé les valeurs de  $U$  et  $\Delta$  à partir d'un simple modèle ionique pour 76 composés et les ont reportées dans un même graphe (Fig.1.10) permettant de rendre compte des frontières entre les métaux (quand  $\Delta < 10\text{eV}$  ou  $U < 11\text{eV}$  signalé par des lignes pointillées) et les isolants. A proximité de ces frontières, on trouve les composés présentant des transitions métal-isolant tels que le  $\text{LaNiO}_3$ , semi-métal Fig.1.9(a) pouvant devenir isolant à transfert de charge Fig.1.9 (b).

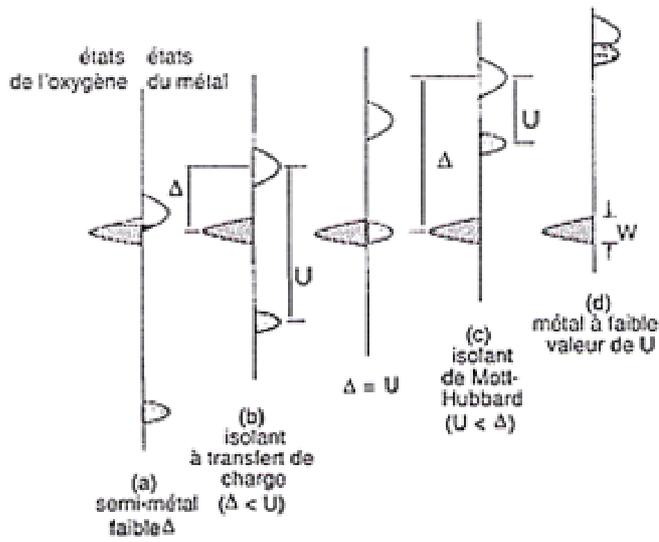


Fig. 1.9: Diagramme schématisé des niveaux d'énergie selon le modèle ZSA [Zaan85].

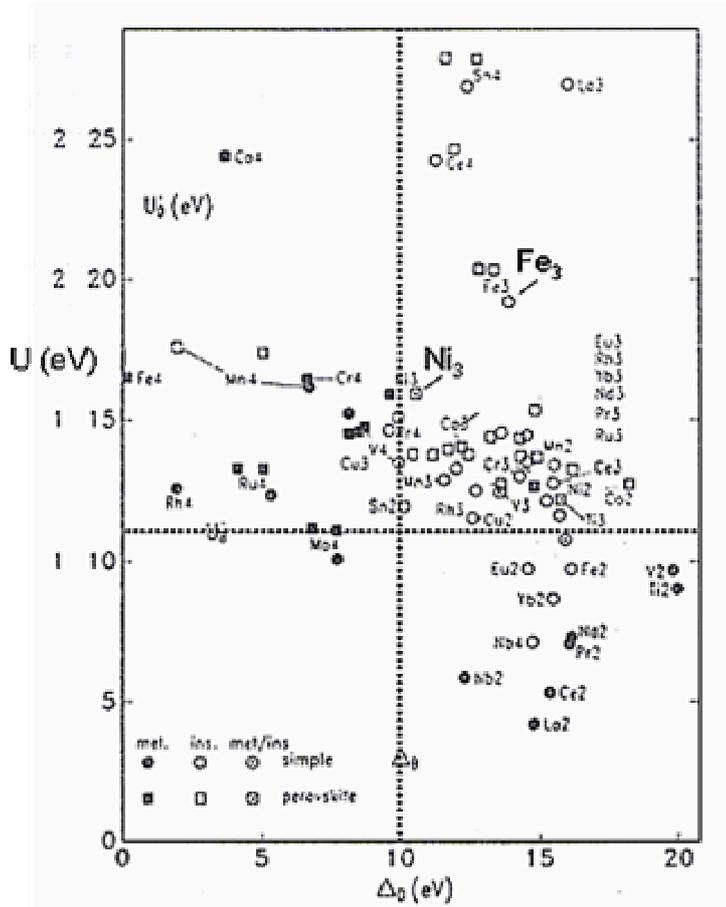


Fig. 1.10: Graphe de 76 composés selon leurs valeurs de  $D$  et  $U$ . Les auteurs concluent que les larges différences de comportement de conductivité peuvent simplement être attribuées au potentiel d'ionisation du cation métallique [Torr91]

LaNiO<sub>3</sub> a la particularité d'être le seul membre de la série RNiO<sub>3</sub> (avec R = La, Pr, Nd, Sm) conducteur à toutes les températures (fig.1.11). En effet, pour tous les autres, une transition métal-insolant apparaît à une température augmentant quand le rayon ionique de la terre rare décroît c'est à dire avec  $t$  décroissant. Le corollaire est le passage d'une structure rhomboédrique à orthorhombique

[Laco91], [Garc92], [Zhou03]. Il est intéressant de noter qu'à la température de transition métal-insolant, on assiste à un léger gonflement du volume de la cellule quand le composé devient isolant résultant d'une augmentation de la distance Ni-O ( $\approx 0.2\%$ ) [Torr92].

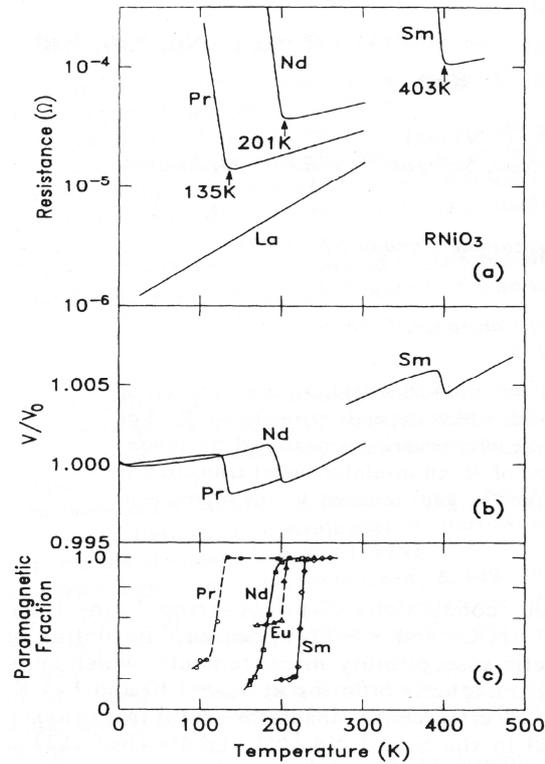


Fig.1.11: Résistance (a), Volume de la cellule (b) et Fraction paramagnétique (c) en fonction de la température pour les composés de type  $RNiO_3$ . [Meda97]

Cet effet s'accompagne d'un tilt coopératif des octaèdres et implique une diminution de l'angle formé par les deux octaèdres ( $\approx 0.4\%$ ) ouvrant un gap de largeur  $\Delta-W$  (fig.1.12)

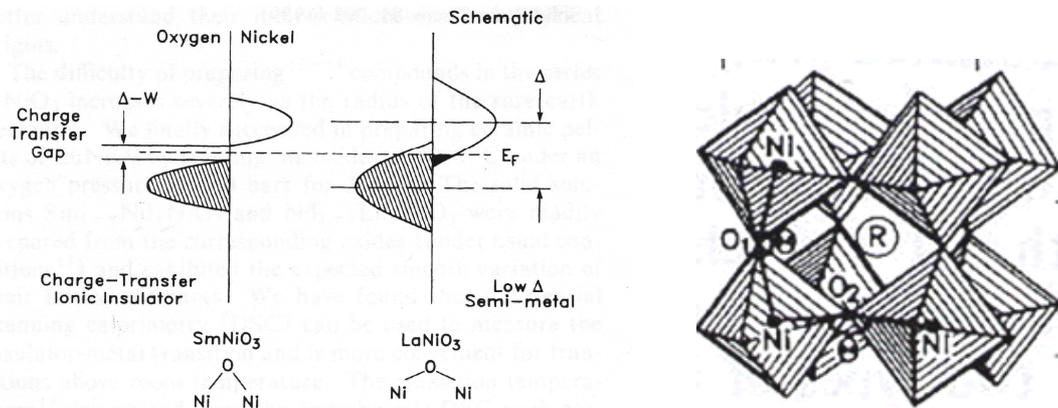


Fig.1.12: Diagramme schématique du modèle de comportement isolant et métallique dans les phases  $RNiO_3$ . [Torr92]

Une manifestation de la transition isolant-métal due à un déficit en oxygène a été largement démontrée dans le composé LNO. Sanchez et al. ont montré que la phase  $\text{LaNiO}_{3-x}$  présente une transition isolant-métal à partir de  $x \sim 0.25$  [Sanc96]. Cet effet sera présenté plus en détails dans le chapitre IV consacré à la croissance de films épitaxiés de LNO lors d'une étude approfondie par ellipsométrie spectroscopique *in situ*. Les propriétés optiques seront ainsi corrélées à la résistivité électrique des films épitaxiés. En fait, bien que métallique, les films de LNO ne présentent pas l'aspect miroir des métaux conventionnels mais ont plutôt une apparence noire due à l'absorption des photons par les porteurs de charges entraînant une plus faible réflectivité. Le modèle de Drude définissant classiquement une relation de dispersion pour les métaux est alors étendu à un modèle tenant compte des absorptions intra et interbandes (oscillateurs de Lorentz) [Gerv02]. La connaissance de la structure de bande [Anis99], [Hama93] permet de placer efficacement les énergies pour ces oscillateurs (Fig.1.13).

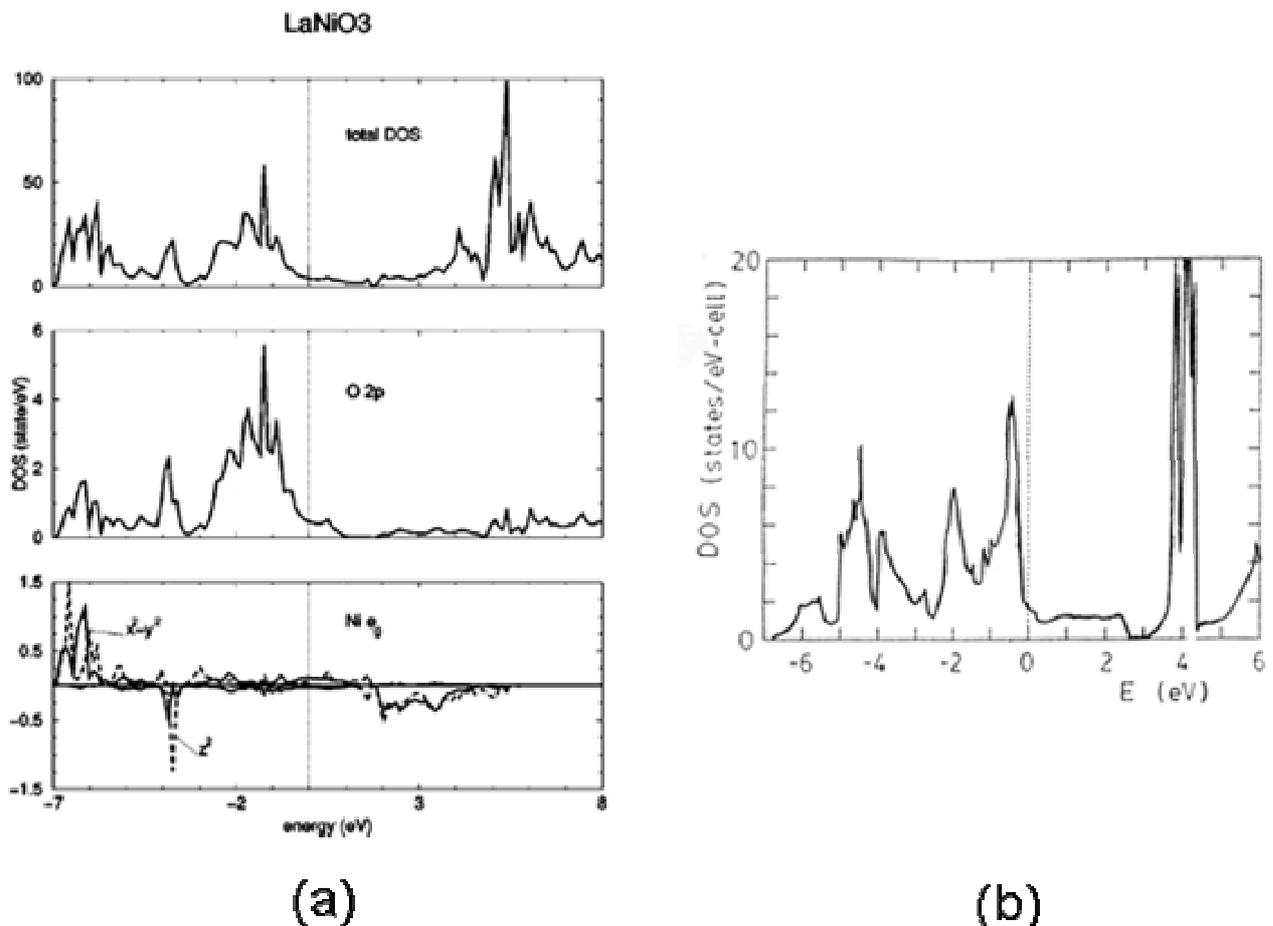


Fig.1.13: Densités d'état (DOS) totale et partielles ( $O_{2p}$  et  $Ni_{e_g} 3d$ ) du  $\text{LaNiO}_3$ . selon [Anis99](a) et calculées pour une structure cubique selon [Hama93](b).

Une représentation schématique de la structure de bande a été donnée dans l'article [Noun07] et est présentée ici Fig.1.14. Les flèches indiquent les transitions attendues. Une transition à partir du niveau de Fermi et une seconde à une énergie légèrement inférieure vers les états inoccupés sont possibles. Une transition dans la bande de conduction peut également s'opérer du fait de la forte densité d'état visible dans la gamme -1.2 - 0.5eV.

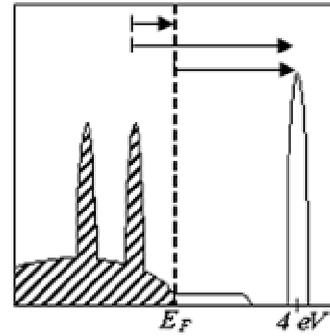


Fig.1.14: Schématisation de la DOS et transitions attendues [Noun07]

Les spectres optiques des composés  $\text{LaMO}_3$  et  $\text{RNiO}_3$ , tirés de [Arim95], sont tracés dans la figure 1.15. On distingue dans ces séries le comportement métallique des composés  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{LaCuO}_3$  et  $\text{NdNiO}_3$ , qui se traduit par une divergence de  $\epsilon_2$  pour des énergies photoniques qui tendent vers zéro.

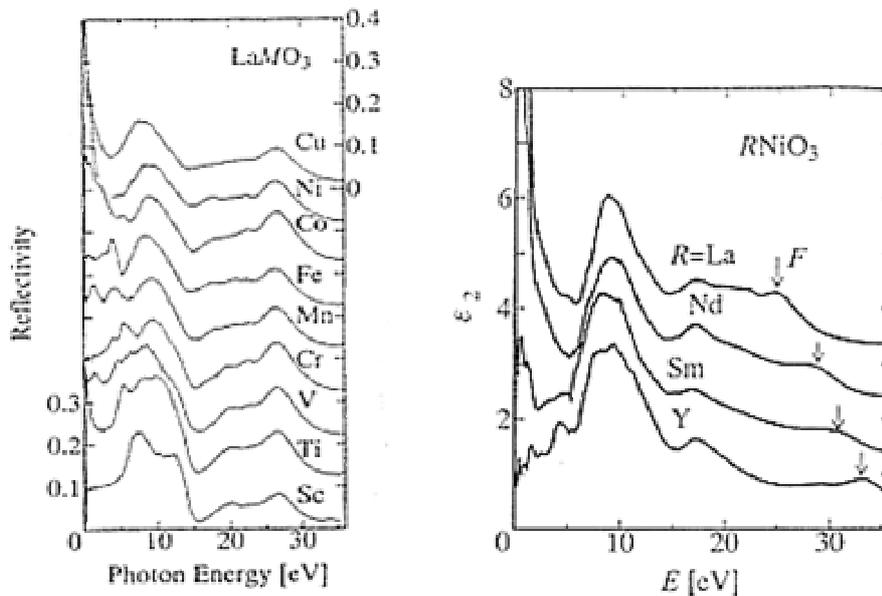


Fig.1.15: A gauche, spectres de réflectivité des composés de la série  $\text{LaMO}_3$  et à droite, constantes diélectriques  $\epsilon_2$  des composés de la série  $\text{RNiO}_3$  [Arim95].

Arima et al présentent une identification entre la variation spectrale de la constante diélectrique  $\epsilon_2$  (fig.1.16- figure du haut) et la structure de bande (figure du bas) pour le composé  $\text{LaVO}_3$ . Les flèches A, B, C, D, E, F indiquent les transitions optiques notées A, B, C, D, E, F sur le graphe supérieur. Dans notre cas, il n'existe pas de transitions intra-bandes des électrons 3d du Ni dans la gamme d'énergie entre -7eV et  $E_F$ . On peut s'attendre à une première transition inter-bande (O 2p et La 5d) autour de 3-4.5eV suivant la fig.1.13 (b).

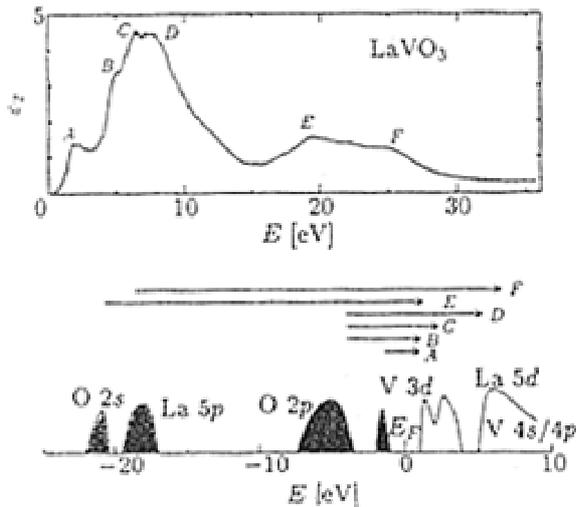


Fig.1.16 : Spectre  $\epsilon_2$  de  $\text{LaVO}_3$  et modèle schématique de la structure électronique [Arim95].

### I.2.2. Les phases de Ruddlesden-Popper: $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$

Une particularité du système ternaire La-Ni-O est qu'il contient les phases de Ruddlesden-Popper de formule générale  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  [Zink04], [Rudd58]. La description de cette maille consiste en un empilement de  $n$  couches consécutives de type perovskite LNO en alternance avec une couche de LaO de type Rocksalt (CFC imbriqués) suivant la direction cristallographique  $c$  (Fig.1.17). La formule peut également s'écrire  $(\text{LaO})(\text{LaNiO}_3)_n$ . Le membre  $n=\infty$  correspond au composé  $\text{LaNiO}_3$  dont les propriétés ont été largement exposées précédemment.

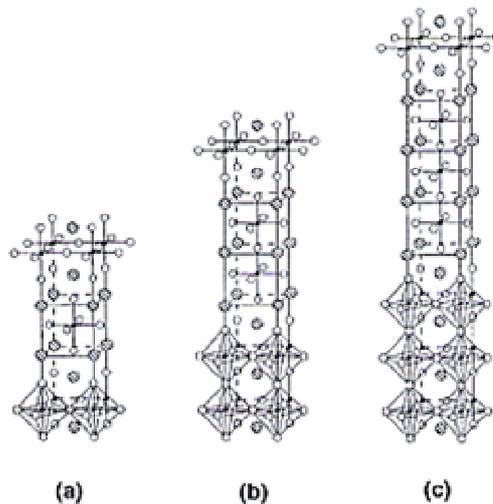


Fig. 1.17: Vue en perspective de la structure de (a)  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , (b)  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ , (c)  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ . Les petits cercles noirs correspondent aux atomes de nickel, les cercles moyens blancs aux oxygènes et les cercles ronds hachurés aux lanthanes.

Pour  $n=1$ ,  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  est antiferromagnétique [Wang92]. Bien qu'il devrait présenter un comportement métallique avec une bande  $e_g$  à demi remplie,  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  est isolant du fait de fortes corrélations électroniques dans le plan basal (ab) et des interactions magnétiques à courte portée qui

vont provoquer une nouvelle levée de dégénérescence par dédoublement des bandes  $\sigma_{x^2-y^2}^*$  et  $d_z^*$  (Fig.1.18). Le nickel est dans l'état de valence moyen +2. Sa structure est de type  $K_2NiF_4$ . Il a été rapporté qu'une substitution du lanthane par du strontium conduit à un caractère métallique [Zhang95] [Seo96].

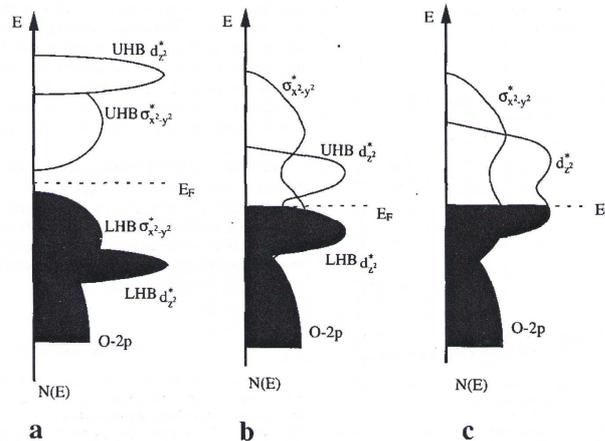


Fig.1.18: Diagramme schématique des densités d'états près de l'énergie de Fermi pour (a)  $La_2NiO_4$ , (b)  $La_3Ni_2O_7$ , (c)  $La_4Ni_3O_{10}$ . (LHB pour Lower Hubbard Band, UHB pour Upper Hubbard Band) [Zhang95]

Dans le cas de  $n=2$  ( $La_3Ni_2O_7$ ), le nickel est dans l'état de valence moyen +2.5 et les corrélations électroniques sont accentuées, augmentant ainsi la conductivité électrique. Une transition semiconducteur-métal a été observée lors de recuits sous haute pression ou lors de substitutions avec des cations divalents.  $La_3Ni_2O_7$  est paramagnétique tout comme  $La_4Ni_3O_{10}$  ( $n=3$ ) qui présente un état de valence du nickel de 2.67. Ce dernier suit également un comportement métallique avec un ordre de grandeur de moins [Cruz00] en conformité avec le schéma de densité d'états (Fig.1.18). Wu et al. sont arrivés à la conclusion que la conductivité de ces deux composés ne pouvait être simplement expliqué par un gap à transfert de charge dont l'origine proviendrait des variations de l'angle Ni-O-Ni [Wu01]. L'extrême complexité des structures des phases RP n'est pas sans rappeler celles des composés supraconducteurs qui font l'objet de nombreuses publications. La connaissance de ces composés nécessiterait une étude plus approfondie et ne rentre pas dans le cadre de cette thèse. Enfin, les phases  $n \geq 4$  ne sont pas thermodynamiquement stables et n'existent pas dans les conditions standards de pression et de température.

### I.3. L'orthoferrite de Samarium: $\text{SmFeO}_3$

#### 1.3.1. Propriété structurale

Les orthoferrites de terre rare sont connus pour cristalliser selon une distorsion orthorhombique en accord avec la prédiction de Goldschmidt. En effet, l'orthoferrite de Samarium (SFO) présente une structure orthorhombique équivalente à celle du  $\text{GdFeO}_3$  et est représentée par le groupe d'espace  $P_{bnm}$  ( $D_{2h}^{16}$ ). La maille élémentaire contient 4 unités de formule [Gell56]. Les paramètres de maille sont :  $a_o = 5.394 \text{ \AA}$ ,  $b_o = 5.592 \text{ \AA}$  et  $c_o = 7.711 \text{ \AA}$ . La maille pseudo-cubique associée possède le paramètre  $a_c = 3.87 \text{ \AA}$ . Dans ce cas, les distances  $\text{A}^{3+}\text{-O}^{2-}$  et  $\text{B}^{3+}\text{-O}^{2-}$  sont respectivement  $2.739 \text{ \AA}$  et  $1.937 \text{ \AA}$ .

Des études structurales des composés  $\text{RFeO}_3$  par diffraction des rayons X [Mare70] ont permis de montrer que l'octaèdre composé par les ions fer et oxygène subit une très faible distorsion, indépendante de la nature de la terre rare. A contrario, le polyèdre d'oxygène entourant la terre rare est particulièrement distordu. De l'élément Terbium jusqu'au Néodyme, l'approximation d'une coordinence [8] + [4] de la terre rare est vérifiée. Les ions Sm et O ne sont plus équidistants et présentent une large gamme de distance. Un angle  $\psi$  de  $147^\circ$  est mesuré entre deux octaèdres reliés par leur sommet (fig.1.19).

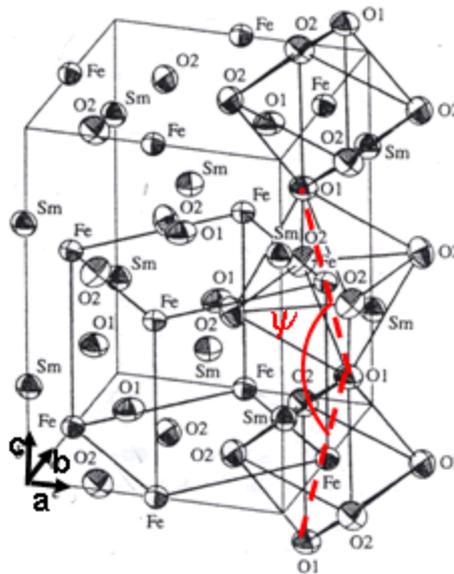


Fig. 1.19: Distorsions orthorhombiques de la structure perovskite selon [Mas196]. Le basculement des octaèdres, associé à la distorsion des octaèdres, provoque un déplacement des atomes.

### I.3.2. Propriétés électriques, magnétiques et optiques

L'orthoferrite de Samarium possède les propriétés électriques d'un semiconducteur avec un gap optique autour de 2-3eV et présente un moment ferromagnétique faible résultant d'un alignement antiferromagnétique légèrement incliné porté par les ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Cet alignement serait principalement dû à deux effets en compétition, un échange direct Fe-Fe [Belo87] et à mécanisme de super échange Fe-O-Fe [Ande63]. On trouve pour les orthoferrites trois configurations magnétiques possibles selon White [Whit69] (Fig.1.20):

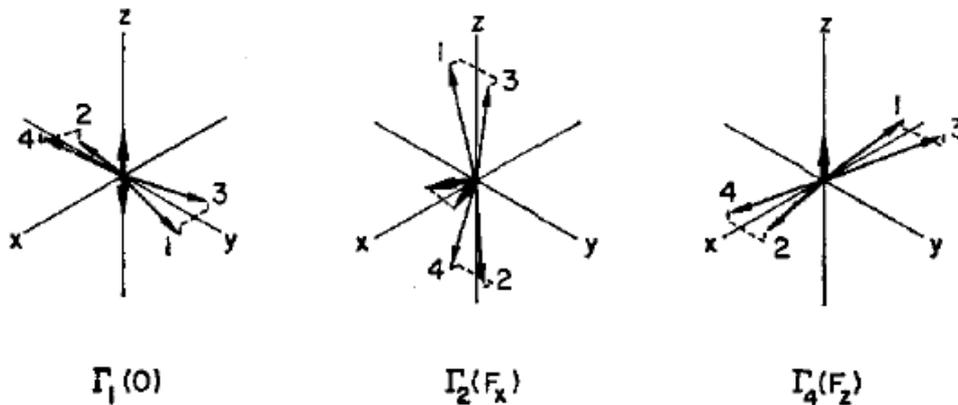


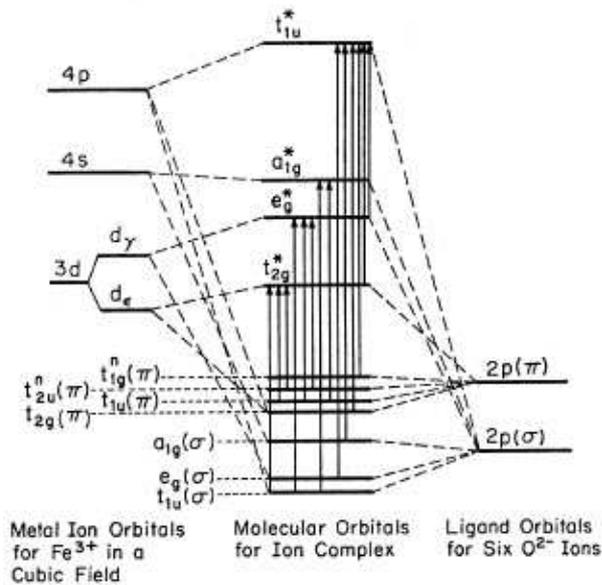
Fig.1.20: Configurations de spin autorisées dans les orthoferrites de terre rare [Whit69]

Dans la configuration  $\Gamma_1(0)$ , les moments magnétiques sont alignés suivant l'axe  $\hat{y}$  avec une légère inclinaison suivant l'axe  $\hat{z}$  positif (3,4) et négatif (1,2). Le moment résultant est nul. Dans la configuration  $\Gamma_2(F_x)$  (ou par symétrie  $\Gamma_4(F_z)$ ), les moments magnétiques sont orientés suivant  $\hat{z}$  (ou  $\hat{x}$ ) avec une inclinaison selon  $\hat{x}$  positif (ou  $\hat{z}$ ). Le moment résultant est dirigé selon  $\hat{x}$  (ou  $\hat{z}$ ). Concernant le  $\text{SmFeO}_3$ , la configuration  $\Gamma_2(F_x)$  où  $\hat{x}$  est confondu avec l'axe cristallographique a (axe dit de facile aimantation) existe à une température inférieure à une température  $T_R$  de réorientation de spins à partir de laquelle la configuration  $\Gamma_4(F_z)$  est observée. En réalité, il s'agit d'une transition du second ordre apparaissant dans la plage de température 457-465K. L'axe de facile aimantation devient alors l'axe c. Une étude de cette transition dans l'orthoferrite de Tb-Sm [Loma00] a permis de révéler quelle s'accompagne d'une forte dilatation des paramètres de maille avec des valeurs  $\frac{\Delta l}{l} \approx 2.10^{-2}$  largement supérieures aux coefficients de dilatation thermique de bon nombre de substrats. Mistrik [Mist02] a montré que cette réorientation de spin est à l'origine des fissures induites dans des films polycristallins de SFO sur "quartz amorphe".

Le moment magnétique porté par l'élément de terre rare est faible devant celui du fer ( $0.7 \mu_B$  contre  $5.0 \mu_B$ ).  $\text{SmFeO}_3$  présente une température de Curie  $T_c = 674\text{K}$  [Masl96]. Cette valeur décroît avec le numéro atomique croissant de la terre rare.

L'aspect optique de ce composé a été intensivement étudié dans le groupe MSN du GEMaC en spectrométrie Magnéto-optique (effet Kerr et Faraday) [Schm99], [Kell01], [Mist02], [Kell05]. La réponse spectrale des effets magnéto-optiques est intimement corrélée à la structure cristalline. Il est ainsi possible de remonter aux transitions électroniques du solide. Kahn et al. ont décrit les différentes transitions et fixé les énergies associées [Kahn69] (Fig.1.21).

Plus récemment, Iglesias et al [Igle05] ont calculé ab-initio (FP-APW+lo) les structures électroniques d'orthoferrites de terre rare et démontré que les structures antiferromagnétiques sont plus favorables dans tous les cas. Les structures antiferromagnétiques sont prédites toutes isolantes (cf.  $\text{GdFeO}_3$ ) excepté pour le  $\text{SmFeO}_3$  (Fig.1.22) où le gap semble très faible. Une certaine prudence s'impose par rapport à ce dernier point et l'on verra au chapitre V que le comportement du  $\text{SmFeO}_3$  est plutôt semiconducteur.



Charge-transfer transitions	$E_{\text{expt}}$ (eV)	Charge-transfer-enhanced crystal-field transitions	$E_{\text{expt}}$ (eV)
(A) $t_{2u}^n(\pi) \rightarrow t_{2g}^*$	3.0	(a) ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4E_g({}^4G), {}^4A_{1g}({}^4G)$	2.35
(B) $t_{1u}(\pi) \rightarrow t_{2g}^*$	3.15	(b) ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4D)$	2.68
(C) $t_{1u}(\sigma) \rightarrow t_{2g}^*$	3.85	(c) ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4E_g({}^4P)$	3.60
(D) $t_{2u}^n(\pi) \rightarrow e_g^*$	4.25	(d) ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	4.10
(E) $t_{1u}(\pi) \rightarrow e_g^*$	4.70	(e) ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	4.40
(F) $t_{1u}(\sigma) \rightarrow e_g^*$	$\sim 5.25$	(f) ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$	

Fig.1.21: Transitions électroniques permises et les énergies correspondantes dans le complexe octaédriques  $\text{Fe}^{3+}-6\text{O}^{2-}$  d'après [Kahn69]

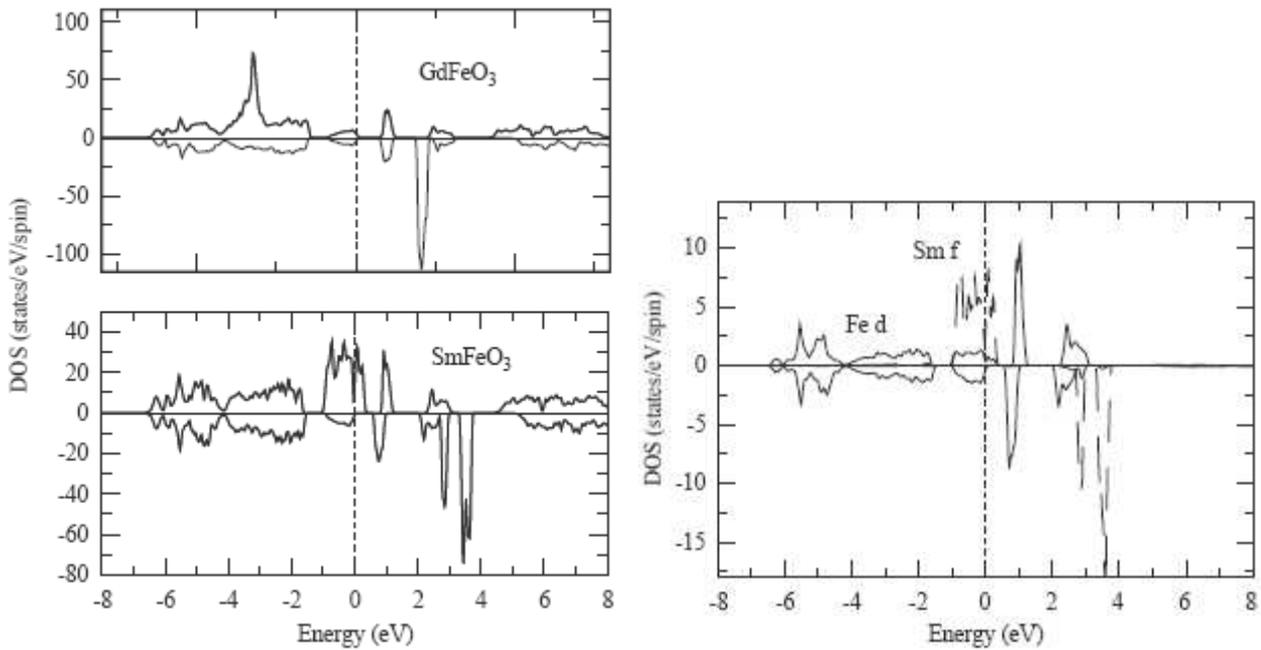


Fig.1.22: Densité d'état du composé  $GdFeO_3$  et  $SmFeO_3$  en considérant un couplage antiferromagnétique des moments du fer. Le graphe de gauche rend compte du recouvrement des bandes du Fer et du Samarium autour de l'énergie de Fermi [Igle95].

## I.4. Le titanate de strontium : $SrTiO_3$

### I.4.1. Propriétés structurales et électroniques

A température ambiante, le titanate de strontium ou Tausonite ( $SrTiO_3$ ) illustre parfaitement la structure cubique idéale à l'instar du titanate de calcium découvert par Von Perovski. Le facteur de tolérance calculé ( $t=1$ ) est par ailleurs conforme à la prédiction de Goldschmidt. La structure cubique de groupe de symétrie  $Pm3m$  possède un paramètre de maille  $a=3.905 \text{ \AA}$ .  $SrTiO_3$  présente un comportement semiconducteur avec un gap de  $3.1 \text{ eV}$  et se classe parmi les substrats les plus souvent utilisés.

### I.4.2. $SrTiO_3$ en qualité de substrat

Tab. I.3 est un inventaire utile et non exhaustif de quelques substrats, donné pour mémoire. D'un paramètre de maille proche du  $SmFeO_3$  qui explique le choix du  $SrTiO_3$ , on voit d'après ce tableau que  $LaAlO_3$  (LAO) a un paramètre de maille plus proche du  $LaNiO_3$ . Sanchez et al ont par ailleurs montré que LAO fournit de meilleur résultat en terme de rugosité lors de la croissance épitaxiale du  $LaNiO_3$  [Sanc00]. Cependant du fait de la structure rhomboédrique du LAO, la qualité cristalline des substrats commerciaux pour les orientation (100) et (110) de la maille

perovskite est moindre que celle de STO selon (100) et (110) (existence de macles désorientées de plusieurs degrés).

D'un point de vue pratique, il est possible d'ajuster le type de plan terminal (SrO ou TiO<sub>2</sub>) par un traitement chimique adapté et de révéler ainsi une surface en terrasse [Kawa94].

Oxide substrates with square-planar surface symmetry

Compound	Structure	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$	Dielectric constant	Loss tangent	Thermal expansion coefficient ( $\times 10^{-6}/K$ )
CaYAlO <sub>4</sub>	Tetragonal	3.645		11.874		20	4E-05	
CaNdAlO <sub>4</sub>	Tetragonal	3.68		12.12		19	1E-4 (5 GHz)	12
SrLaAlO <sub>4</sub>	Tetragonal	3.756		12.636		17	5E-4 (8 GHz)	12
LaAlO <sub>3</sub>	Rhombohedral	3.788			90° 4'	23	3E-5 (5 GHz)	11
SrLaGaO <sub>4</sub>	Tetragonal	3.84		12.68		22	5E-05	10
(LaSr)(AlTa)O <sub>3</sub>	Cubic	3.868				22	2E-4 (8.8 GHz)	10
SrTiO <sub>3</sub>	Cubic	3.905				277	6E-2 (300 GHz)	10.4
(LaSr)(GaNb)O <sub>3</sub>	Cubic	3.932						10
KTaO <sub>3</sub>	Cubic	3.989				242	4E-4 (1.7 GHz)	6.8
MgO	Cubic	4.216				9.65	5E-4 (300 GHz)	10.5
TiO <sub>2</sub>	Tetragonal	4.593		2.959		85, 190	2E-02	9.9 ( $c$ -axis), 7 ( $a$ -axis)
YSZ	Cubic	5.14				25	8E-3 (300 GHz)	8.80
LiAlO <sub>2</sub>	Tetragonal	5.17		6.26				7.1 ( $a$ -axis), 15 ( $c$ -axis)
YAlO <sub>3</sub>	Orthorhombic	5.176	5.307	7.355		16	1E-5 (10 GHz)	5
NdAlO <sub>3</sub>	Rhombohedral	5.289			60° 4'	17		
LiGaO <sub>2</sub>	Orthorhombic	5.406	5.012	6.379		7 ( $a$ -axis), 6.5 ( $b$ -axis), 8.3 ( $c$ -axis)		11.8 ( $a$ -axis), 12.5 ( $b$ -axis), 3.7 ( $c$ -axis)
NdGaO <sub>3</sub>	Orthorhombic	5.426	5.496	7.707		20	3E-4 (5 GHz)	8.00
PrGaO <sub>3</sub>	Orthorhombic	5.465	5.495	7.729		24	3E-4 (1 kHz)	7.00
LaGaO <sub>3</sub>	Orthorhombic	5.496	5.524	7.787		25	6E-3 (500 GHz)	10.30
YVO <sub>4</sub>	Tetragonal	7.12		6.29		9.7	5E-5 (17 GHz)	4.4 ( $a$ -axis), 11.4 ( $c$ -axis)
(NdSr)(AlNb)O <sub>3</sub>	Cubic	7.724						10
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cubic	8.083				12	5E-4 (1 MHz)	7.45
Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	Cubic	8.44				10	1E-03	12
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cubic	10.604				11.2		
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Cubic	12.005				10	9E-04	7
Gd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Cubic	12.376				15	1.1E-3 (1 MHz)	

Oxide substrates with hexagonal symmetry

Compound	Structure	$a$ (Å)	$c$ (Å)	Dielectric constant	Loss tangent	Thermal expansion coefficient ( $\times 10^{-6}/K$ )
ScAlMgO <sub>4</sub>	Hexagonal	3.236	25.15			6 ( $a$ -axis), 12 ( $c$ -axis)
ZnO	Hexagonal	3.252	5.213	8.7 ( $a$ -axis), 11.3 ( $c$ -axis)		2.9 ( $a$ -axis), 4.8 ( $c$ -axis)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hexagonal	4.758	12.99	11.6, 9.4	3E-5 (5 GHz)	5.6 ( $a$ -axis), 5.3 ( $c$ -axis)
LiNbO <sub>3</sub>	Hexagonal	5.149	13.86	85 ( $a$ -axis) 29 ( $c$ -axis)	2E-3 (1 GHz)	17 ( $a$ -axis), 2.0 ( $c$ -axis)
LiTaO <sub>3</sub>	Hexagonal	5.15	13.78	53 ( $a$ -axis) 46 ( $c$ -axis)	6E-4 (10 GHz)	1.6 ( $a$ -axis), 4.1 ( $c$ -axis)
MgLaAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	Hexagonal	5.583	21.953	11	7E-4 (9.4 GHz)	

Tab. I.3: Principaux substrats pour la croissance d'oxydes d'après [Nort04]

#### I.4.3. Les phases de Ruddlesden-Popper: Sr<sub>n+1</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>

Enfin, comme dans le cas du LaNiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> est membre de la série des phases de Ruddlesden-Popper de formule générale : Sr<sub>n+1</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> (STO correspondant au cas n= ∞) (fig. I.23) [Haen01], [Haen02]. Il est intéressant de noter qu'une substitution du strontium par le lanthane ou

le niobium ou un déficit en oxygène [Tuft67] lui confère des propriétés de semiconducteur de type n. Dans le dernier cas,  $\text{SrTiO}_{3-x}$  devient même supraconducteur à très basse température [Scho64].

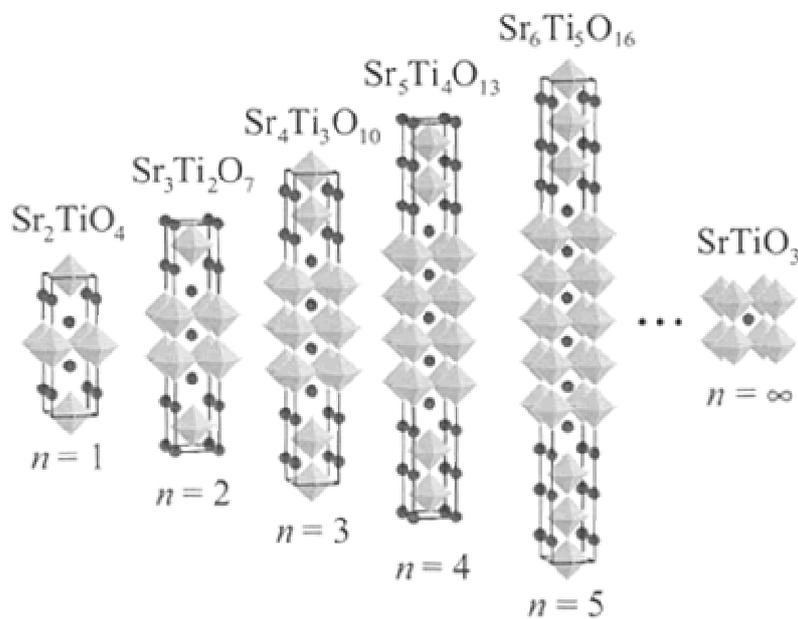


Fig. 1.23: Structures cristallines des différents membres des phases de Ruddlesden-Popper de la famille  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  [Haen01]

## CHAPITRE II:

### DEPÔT PAR LASER PULSE (P.L.D.) ET CARACTERISATIONS

Démarré en 1998 et financé dans le cadre d'un programme CNRS - Région Ile de France (SESAME E1314), le projet de réalisation du "*bâti d'évaporation pour le dépôt par laser pulsé de couches minces magnétiques*" a finalement abouti en novembre 2001 avec la réception du matériel. Il est le fruit de réflexions intenses avec en acteurs principaux, Dr. Niels Keller, porteur du projet , Dr. Marcel Guyot, ancien chef d'équipe, et deux ingénieurs, Michel Tessier et Patrice Renaudin et enfin du savoir faire de MECA2000. Deux ans après mon arrivée au laboratoire, j'ai eu la chance d'assister à sa livraison et la lourde tâche de faire la mise en route.

Une autre de mes missions concernant ce bâti a été son interfaçage afin de développer l'automatisation d'une procédure de dépôt. Bien que non achevé, ce travail a permis de faciliter l'utilisation du bâti par contrôle à distance (RS232/RS485) des différents appareils (jauges, choix cible, débitmètres, contrôle et régulation de la température, moteurs) en proposant des choix simples au travers d'un logiciel que j'ai construit sous Labwindows CVI-6 (National Instruments). Une fois n'est pas coutume, l'informatique a permis de résoudre quelques "bugs" techniques et d'apporter de réelles améliorations, qui profitent à la reproductibilité des expériences diminuant les doutes de l'opérateur des effets de tel ou tel paramètre. Certains points du programme seront abordés dans les sous chapitres suivants.

#### II.1. Principes de la P.L.D.

P.L.D est l'acronyme anglais de Pulsed Laser Deposition. En français, cela se traduit par dépôt laser pulsé. On parle encore d'ablation par laser impulsif. Historiquement, Beech et Cross [Bee62] furent en 1962 les premiers à s'intéresser à l'interaction laser-surface d'un solide. Leur étude portait sur la caractérisation par spectrométrie d'émission d'un matériau vaporisé par des impulsions laser. Ce n'est qu'en 1965 que la première démonstration d'une expérience de PLD fut réalisée par Smith et Turner [Smit65] avec un laser à rubis lors du dépôt sous vide de semi-conducteurs. Cette technique resta longtemps en retrait car concurrencée par des techniques plus performantes telles que les dépôts en phase vapeur (CVD) ou l'épitaxie par jet moléculaire (MBE). Elle prit réellement son essor en 1987 lors de la fabrication de la céramique supraconductrice

YBa<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> [Dijk87]. En effet, une particularité de cette technique est la conservation de la stoechiométrie en cations ce qui lui confère un réel avantage pour les dépôts de composés complexes, ternaires et quaternaires et spécialement pour les oxydes.

Le principe de la PLD comme sa mise en œuvre est simple. Un rayonnement laser impulsif de forte puissance (typiquement  $\sim 10^8 \text{ W.cm}^{-2}$ ) est focalisé sur une cible massive du composé à déposer. Dans la gamme de longueur d'onde  $\lambda$  (U.V.) du laser, le coefficient d'absorption du rayonnement incident est relativement élevé. L'absorption est limitée à la surface et l'énergie du rayonnement est convertie en excitation électronique puis en énergie thermique, chimique et même mécanique. Cela provoque, quasi-instantanément, la fusion congruente puis l'évaporation du matériau, à la condition que l'énergie du faisceau de longueur d'onde  $\lambda$  soit supérieure au seuil d'ablation. Des atomes, des molécules, des électrons, des ions, des agglomérats voire des gouttelettes sont alors éjectés de la surface dans une direction perpendiculaire à la surface de la cible et forment un plasma luminescent, appelé plume (en anglais) ou panache (en français) qui se caractérise par une très forte densité de particules et une énergie d'excitation thermique élevée. Le plasma est ensuite condensé sur un substrat placé en vis à vis (Fig.2.1) [Chri94], [Mori95], [Will00].

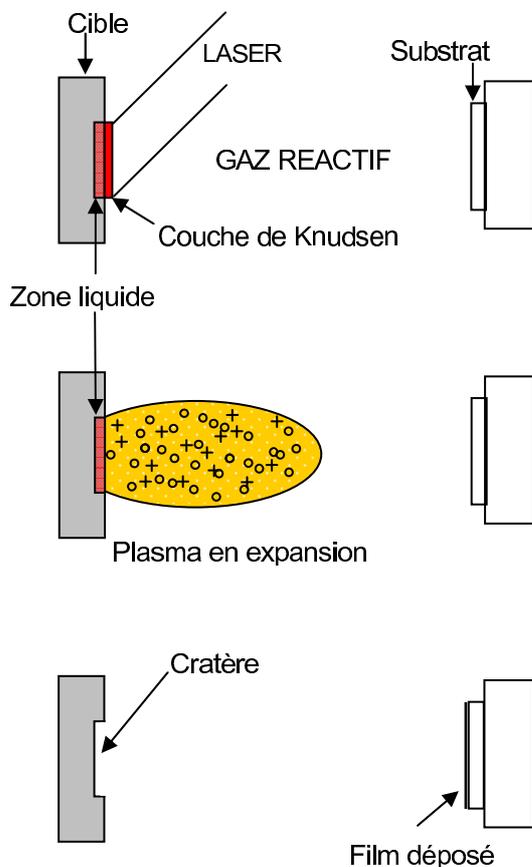


Fig 2.1 : Les 3 étapes du processus d'ablation laser

Si le principe d'ablation est de prime abord relativement simple, les phénomènes mis en jeu lors de l'irradiation, du transfert de matière ou de la croissance du film ont fait l'objet de nombreuses

études et continuent à éveiller la curiosité des chercheurs. La maîtrise du procédé passe par une bonne compréhension de chaque étape du processus. Dans le cas contraire, cela risque de conduire à une non reproductibilité et à une mauvaise interprétation des propriétés des couches. En effet, la qualité des dépôts dépend de plusieurs paramètres dont il faut connaître l'impact et l'importance [Ecol96]. Les prochains paragraphes livreront la méthodologie adoptée durant ce travail et les améliorations apportées. Un second enjeu est le transfert de technologie vers l'industrie qui boude encore cette technique. Ce désintérêt relatif trouve son origine dans la difficulté à produire des films uniformes de grandes dimensions, lié au caractère unidirectionnel et à l'étroitesse de la plume. Le développement récent des nanotechnologies et donc de la miniaturisation devrait inverser cette tendance...

## II.2. Le dispositif expérimental

Une photographie du dispositif expérimental est présentée Fig.2.2.

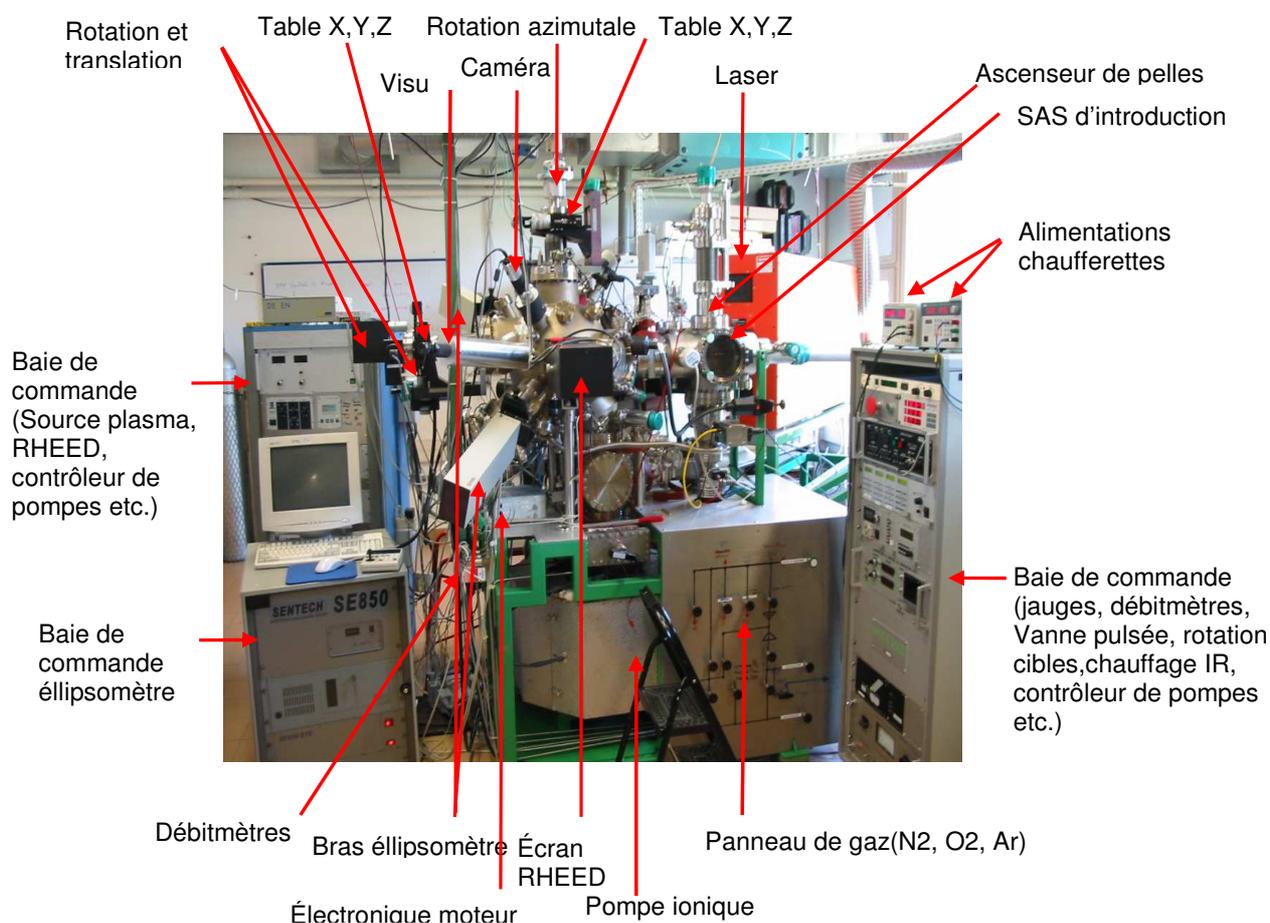


Figure 2.2: Photographie du dispositif de laser MBE du GEMaC et description des principaux éléments visibles sur ce côté.

Les éléments détaillés ci dessous sont pour la plupart commun à toutes les enceintes de PLD (Fig.2.3). La différence se fait essentiellement sur la présence de caractérisation in situ et en particulier de l'association du RHEED et de l'ellipsométrie spectroscopique.

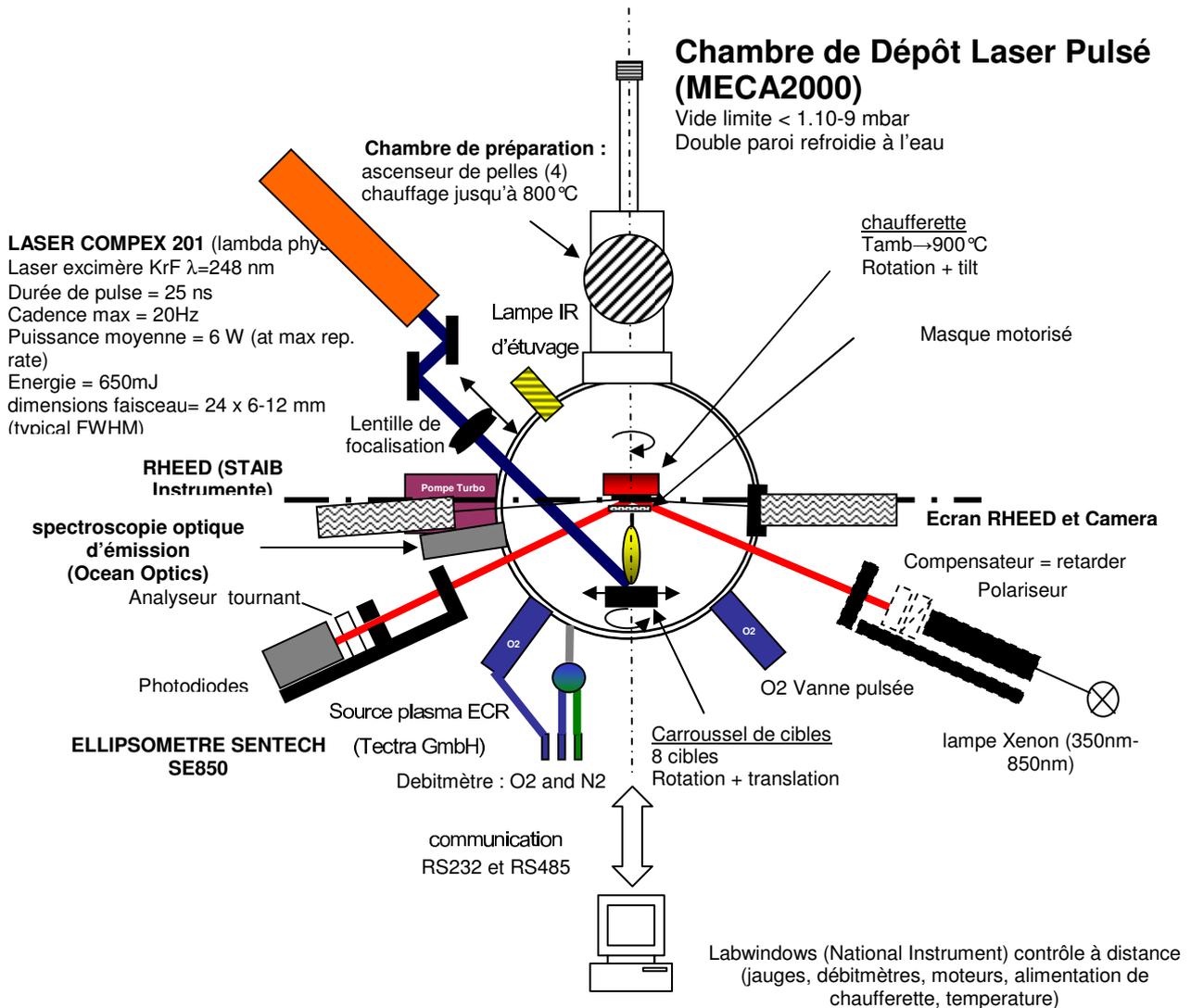


Figure 2.3: Schéma du dispositif de laser MBE du GEMaC (vue de dessus).

### II.2.1. Le Laser et le chemin optique

Le laser utilisé est un laser excimère KrF (Compex 201) de la société Lambda Physik. Le terme excimère est la contraction des mots anglais "**excited state dimers**" (dimères excités) qui sont à l'origine de l'effet laser. Un mélange gazeux de Krypton, Fluor, Hélium et Néon est excité lors d'une décharge électrique déclenchée par un thyatron. La désexcitation génère la création de

photons (émission spontanée). Couplé à une cavité optique, le rayonnement est amplifié par allers et retours dans l'amplificateur optique (émission stimulée). Une partie du faisceau s'échappe par un miroir de sortie. Hormis la longueur d'onde (248 nm), les caractéristiques du faisceau laser sont liées au couple amplificateur optique - cavité optique. Dans notre cas, le faisceau a les dimensions théoriques suivantes :

- 24 mm x 6-12 mm.

La durée de l'impulsion est de 25 ns avec une énergie ajustable de 150 à 650 mJ et une cadence de 1 à 20 Hz. Le faisceau est acheminé sur la cible via deux miroirs facilitant le réglage. La fenêtre d'entrée, montée sur brides CF40 est en silice fondue (fused silica). Son choix est principalement lié à son faible coût relatif, permettant un remplacement fréquent. La pollution du hublot augmente considérablement l'absorption du faisceau. Dans les conditions d'une distance de travail cible-substrat de 5cm (paramètre ajustable) en configuration de vis à vis horizontal, l'angle d'incidence est d'environ  $37^\circ$  par rapport à la normale à la surface. La fluence du laser (Energie/Surface du spot) est réglable par le biais d'une lentille de focalisation se translatant entre le second miroir de réglage et la fenêtre d'entrée de l'enceinte. La fluence a été estimée pour une énergie de 600 mJ en sortie de laser par mesure de la taille du spot au niveau de la cible<sup>1</sup>. La taille de la tache est obtenue par la détermination de la surface de l'impact du tir laser sur un papier photosensible. La surface est calculée suivant une géométrie rectangulaire (majoration de la surface) ou elliptique (minoration). Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Position lentille	Fluence ( $J \cdot cm^{-2}$ ) (rectangle)	Fluence ( $J \cdot cm^{-2}$ ) (ellipse)	Moy.	Position lentille	Fluence (rectangle)	Fluence (ellipse)	Moy.
2	$1,7 \pm 0,06$	$2,1 \pm 0,07$	1,9	8	$2,5 \pm 0,11$	$3,2 \pm 0,15$	2,8
3	$1,8 \pm 0,06$	$2,2 \pm 0,08$	2,0	9	$2,7 \pm 0,13$	$3,5 \pm 0,17$	3,1
4	$1,9 \pm 0,07$	$2,4 \pm 0,09$	2,1	10	$3,0 \pm 0,16$	$3,8 \pm 0,20$	3,4
5	$2,0 \pm 0,08$	$2,5 \pm 0,10$	2,3	11	$3,3 \pm 0,19$	$4,2 \pm 0,24$	3,8
6	$2,1 \pm 0,09$	$2,7 \pm 0,11$	2,4	12	$3,75 \pm 0,23$	$4,8 \pm 0,30$	4,3
7	$2,3 \pm 0,10$	$2,9 \pm 0,13$	2,6	13	$4,3 \pm 0,30$	$5,4 \pm 0,38$	4,9

A terme, le positionnement de la lentille, actuellement effectué sur des repères espacés d'1 cm, sera motorisé permettant un réglage fin et précis.

<sup>1</sup> Stage de Clément Sayrin (MIP année 1) – *Etude de la composition d'un plasma d'ablation laser par spectrométrie d'émission* (2003-2004).

### II.2.2. L'enceinte et le SAS d'introduction

L'enceinte a été conçue dans l'objectif de travailler dans l'ultravide. Le vide limite ( $<1 \times 10^{-9}$  mbar) est assuré par un groupe de pompage turbomoléculaire (400 l/s) en condition de dépôt et secondé par une pompe ionique (vide limite  $10^{-10}$  mbar) pour les opérations de maintenance et lors de problèmes liés aux sécurités (circuit de refroidissement par eau des pompes, de l'air comprimé ou de coupures de courant) afin de garantir un vide poussé. Une spécificité de notre enceinte est sa double paroi refroidie à l'eau. La chambre est ainsi thermalisée avec des écarts de température de l'ordre de 1 à 2°. Un très gros avantage de ce système est de condenser d'avantage la vapeur d'eau et autres produits de pollution sur les parois plutôt que sur les hublots. Un second aspect pratique et non négligeable est la non conduction de la chaleur lors de chauffage de substrat vers les appareils électroniques montés sur l'enceinte (par exemple les jauges, les moteurs...).

Une lampe IR est disponible pour au contraire étuver l'intérieur de l'enceinte lors des opérations de maintenance et éviter ainsi l'adsorption de l'eau.

Un sas d'introduction, couplé à l'enceinte, est muni d'une canne de transfert. Disposant d'un groupe de pompage indépendant (vide limite  $1.1 \times 10^{-8}$  mbar) et d'une remise à la pression atmosphérique à l'azote, il permet l'introduction des substrats et des cibles sans "casser" le vide dans l'enceinte, évitant toute pollution difficilement pompable. Le sas a été doté récemment d'un ascenseur de pelles, associé à une chauffelette qui permet le stockage de maximum 4 porte échantillons sous vide et de les chauffer si besoin jusqu'à 800°C.

### II.2.3. Les cibles et mouvement de cibles

Afin de pouvoir automatiser la croissance de multicouches, le porte-cible compte jusqu'à 8 cibles (diamètre max. = 1 pouce) sélectionnables à distance via le logiciel avec, à terme, l'implémentation d'un séquençage pour la fabrication de multicouches. La translation horizontale normale à la cible permet d'ajuster la distance cible-substrat, la translation horizontale dans le plan permet de décentrer le spot laser (Fig.2.4).

Suite à la modification du carter de protection des cibles, un petit défaut de rattrapage de jeu mécanique lors de la mise en place des cibles est apparu et a pu ainsi être corrigé informatiquement.

### II.2.3.1 Homogénéisation de l'érosion de la cible

Pour réduire l'usure des cibles et la densité de particules non désirées (gouttelettes, amas...), une solution consiste à ajouter, à la rotation de la cible, un mouvement de translation [Doug94]. C'est ce que nous avons mis en œuvre dans le programme de pilotage. Les paramètres ajustables sont les positions hautes et basses du centre de l'impact du spot laser sur la cible (= amplitude de l'oscillation) et la vitesse de translation. L'obtention d'une bonne uniformité de l'impact sur la cible est assujettie au choix de ces deux valeurs qui seront fixées en fonction de la cadence de tir.

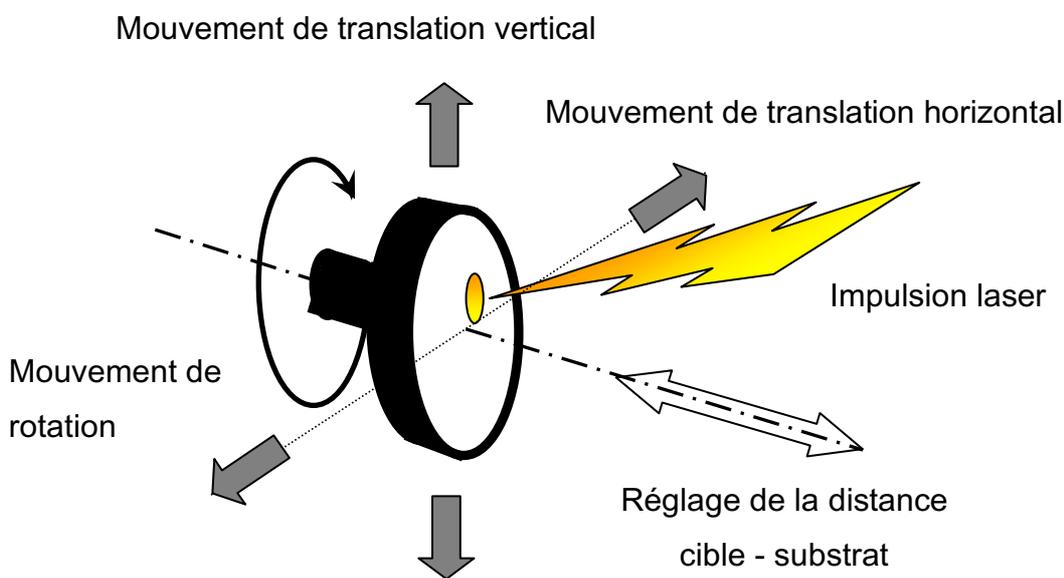
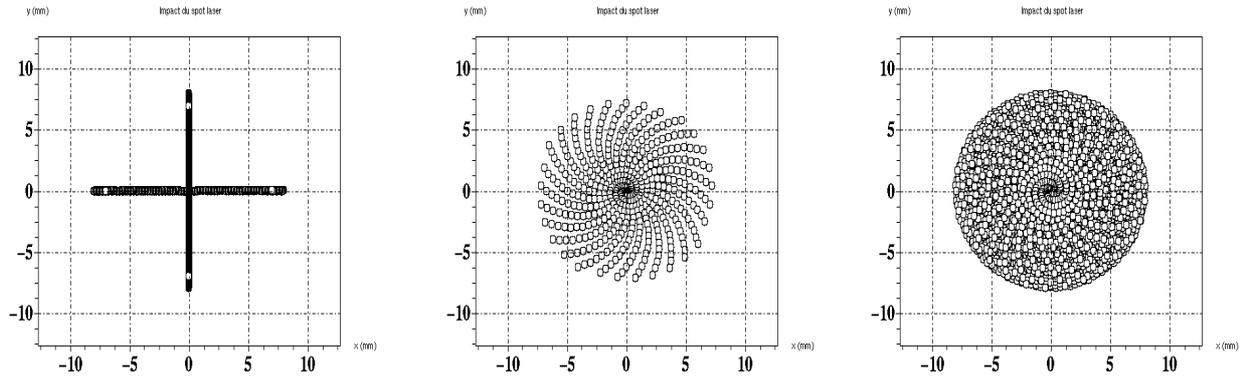


Figure 2.4: Mouvements de rotation et de translation verticale de la cible pour l'homogénéisation de l'érosion.

Un mauvais choix peut entraîner une aggravation de l'usure. L'idéal serait de contrôler de la vitesse avec une accélération au centre de la cible et un ralentissement en périphérie.

Dans un premier temps, des simulations du centre de l'impact du spot à la surface ont permis de valider le choix des paramètres. On peut montrer à cette occasion l'influence des différents paramètres dans la figure 2.5 ci-après. Pour une simulation précise, il faudrait tenir compte de la surface réelle du spot avec son profil d'énergie et programmer une fonction mémoire des impacts. Un léger ex-centrage de l'impact du spot sur la cible permet de réduire la vitesse d'érosion du centre de la cible.



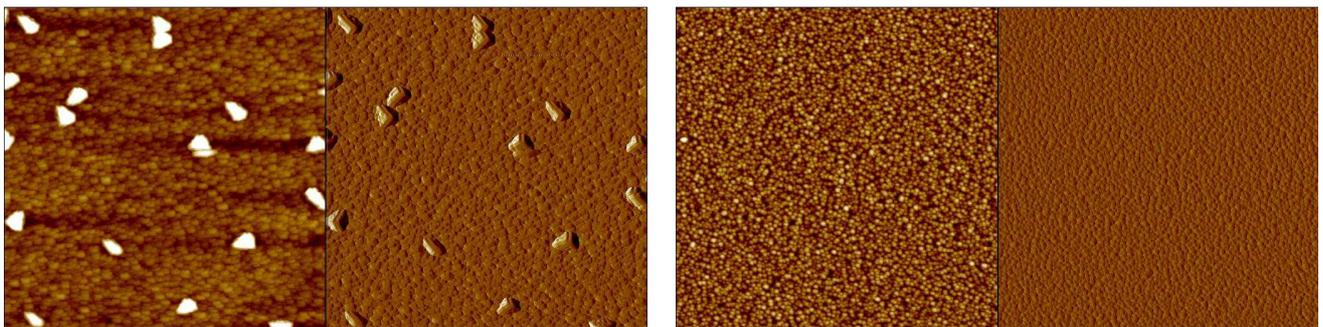
Vitesse translation = 0.03623 mm/s  
 Vitesse rotation = 30 tour/minute  
 Amplitude = 16mm  
 Cadence = 2Hz  
 500 tirs

Vitesse translation = 0.03 mm/s  
 Vitesse rotation = 29 tour/minute  
 Amplitude = 16mm  
 Cadence = 2Hz  
 500 tirs

Vitesse translation = 0.03623 mm/s  
 Vitesse rotation = 29 tour/minute  
 Amplitude = 16mm  
 Cadence = 2Hz  
 7200 tirs (cela correspond à 1heure de dépôt)

Fig 2.5: Simulation de l'impact du spot laser à la surface de la cible (échelles X et Y en mm).

L'autre point mentionné au début de paragraphe est l'élimination de la présence de particules indésirables. Nous avons pu le mettre en évidence lors de la fabrication du  $\text{LaNiO}_3$  à partir d'une cible de 10mm de diamètre. Pour deux films aux conditions de dépôt identiques, le film obtenu avec rotation et translation de la cible présente une surface exempte de grosses particules comme le montre la figure 2.6.



Sans translation de la cible  
 (Z range 100nm)

Avec translation de la cible  
 (Z range 30nm)

Figure 2.6 : Images AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}$ ) en mode tapping de la topographie et de la déflexion sur films de  $\text{LaNiO}_3$  déposé dans les conditions optimisées. Des particules d'environ 250 nm, présentes dans l'image de gauche (dépôt sans translation), sont éliminées dans l'image de droite (dépôt avec translation).

### II.2.3.2 Homogénéisation de l'épaisseur du dépôt

Le dépôt est la conséquence de la condensation sur le substrat puis à la surface du film des éléments constituant la plume. La plume est d'abord unidirectionnelle et perpendiculaire à la cible

puis son expansion devient tridirectionnelle (détente adiabatique). La quantité de matière déposée suit une loi en  $\cos^n(\theta)$  avec  $\theta$ , l'angle d'éjection de la matière par rapport à la normale à la cible [Sing90]. Lors de la conception du bâti, les axes de la cible et du porte substrat ont été volontairement décalés de quelques mm afin de travailler dans une position dite "off-axis" dans le but d'améliorer l'uniformité du dépôt. Cillessen et al [CILL96] ont montré qu'il est ainsi possible de réduire l'inhomogénéité en épaisseur du dépôt (Fig.2.7).

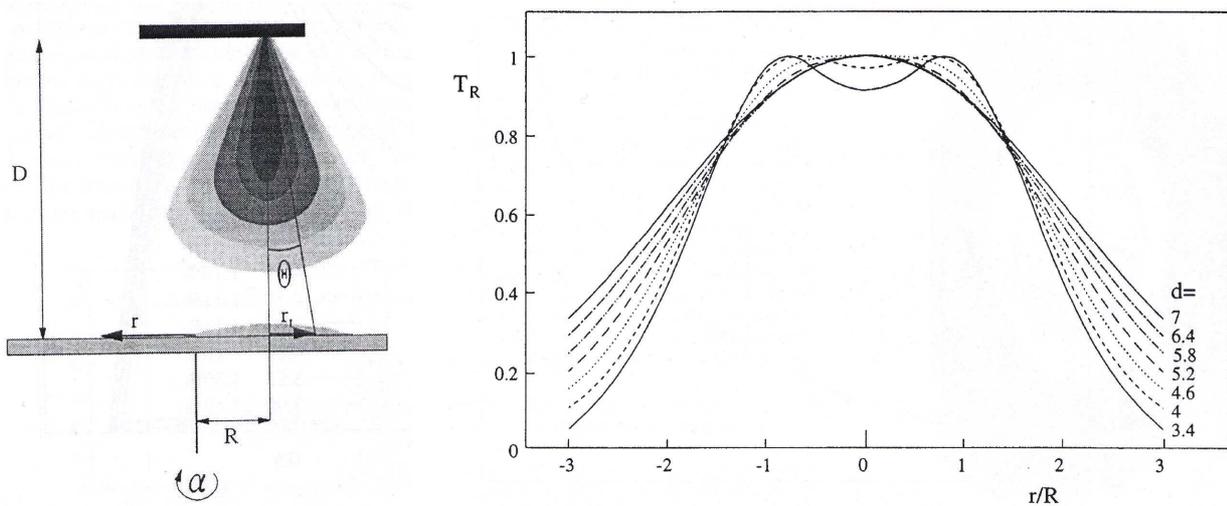


Fig 2.7: A gauche, configuration off-axis avec décalage d'une distance  $R$ .  $r$  est la position sur le substrat. La figure de droite montre l'influence de l'offset relatif ( $d=D/R$ ) sur l'épaisseur calculée  $T_R$  avec rotation off-axis. L'optimum d'uniformité est obtenu pour  $d=4.05$  [CILL96].

Des dépôts de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sous vide sur disque de cuivre de 2 cm de diamètre centré sur la pelle, réalisés dans l'objectif de régler les 2 miroirs, ont permis de vérifier l'homogénéité du dépôt sur de grande surface avec rotation du substrat. Notre critère de qualité a été l'absence d'irisations dans la gamme du visible pour des films épais. On a comparé des films déposés sans et avec rotation. Dans les deux cas, des franges colorées sont présentes mais dans le dernier cas, la tache centrale a les dimensions d'une ellipse de diamètres 7 et 5mm, dimensions proches de la taille maximale de nos échantillons ( $\Phi=8\text{mm}$ ). Cette zone homogène et de grande surface permet de conclure à une bonne homogénéité en épaisseur de nos dépôts.

L'expansion de la plume dépend fortement de la pression d'oxygène [Mori95a]. On observe (visuellement) une augmentation de la divergence de la plume avec les pressions croissantes mais on notera qu'une forte divergence de la plume existe à très faible pression, la conséquence est une pollution plus rapide du hublot. La distance de travail (cible-substrat) modifie également l'uniformité du film, conséquence des phénomènes de divergence de la plume.

### II.2.3.3 Fabrication des cibles

Je signale que les cibles de  $\text{SmFeO}_3$  et  $\text{LaNiO}_3$  utilisées dans le cadre de cette thèse ont été fabriquées au laboratoire à partir de poudres d'oxydes ou d'hydroxydes primaires ultra-pures (5N) par le Dr Marcel Guyot. La connaissance de leur fabrication est importante dans l'analyse des résultats obtenus postérieurement à leur ablation. Leur qualité, en particulier la bonne stoechiométrie cationique est essentielle pour le dépôt par P.L.D. La reproductibilité de la fabrication de la cible, en composition, en taille de grains et en porosité est aussi un avantage pour ne pas rajouter de paramètres supplémentaires susceptibles de modifier la croissance.

## II.2.4. Le porte substrat

### II.2.4.1. Les mouvements du porte substrat

Plusieurs mouvements animent le porte-substrat. Monté sur une table XY, il se translate également en hauteur et tourne de  $90^\circ + \delta$  pour le transfert des substrats et des cibles.  $\delta$  correspond à quelques degrés permettant de tilter légèrement l'échantillon dans le sens des aiguilles d'une montre. Nous avons donc 4 degrés de liberté compliquant la détermination de la position dite "zéro" du substrat correspondant au point de convergence du faisceau d'électrons (RHEED), du trajet optique de l'ellipsomètre, du faisceau d'ions de la source plasma, du faisceau d'oxygène atomique de la vanne pulsée, de la camera et de la visée optique (Fig.2.8).

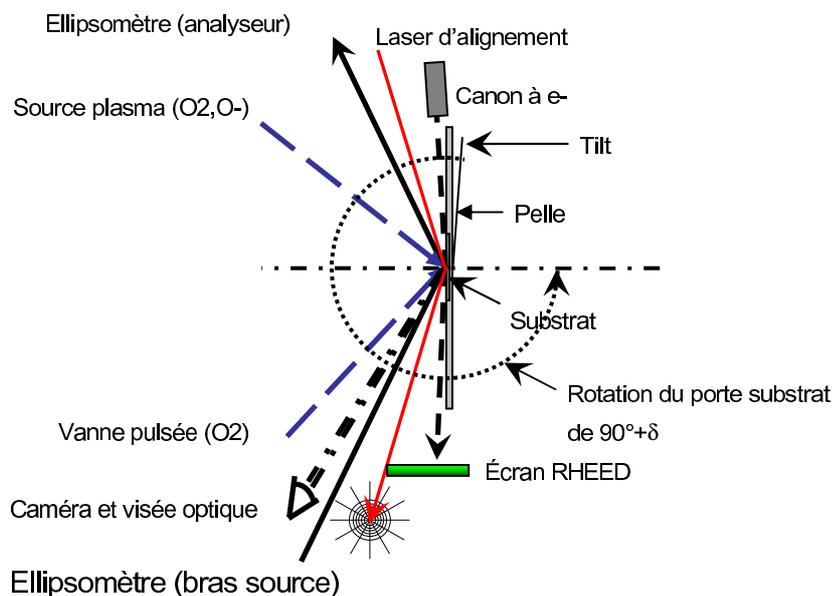


Fig. 2.8 : Position zéro = point de convergence des différents faisceaux

Une procédure d'alignement a été mise au point par le biais du montage d'un cache (cf. II.2.6.). Un laser d'alignement permet le réglage du tilt et la vérification de la bonne position (centre du substrat).

#### II.2.4.2. Le chauffage et la mesure de température

La pelle est glissée dans des rails fixés au porte-substrat. La chaufferette, qui n'est pas directement en contact avec la pelle mais légèrement en retrait, est une résistance de graphite enrobé de bore pyrolytique assurant une température jusqu'à 900°C sur la surface du substrat sous une pression d'oxygène de 100mTorr dans l'enceinte<sup>2</sup>.

La mesure de la température est un élément clé lors de la recherche des conditions de dépôt. La seule certitude est que nous mesurons la température du thermocouple, dans le meilleur cas la température de la chaufferette mais rarement la température de la surface du substrat du côté film avec précision. En effet, le substrat n'est pas en contact direct avec la chaufferette, quelques millimètres séparant les deux éléments. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple en contact avec la chaufferette. Les tests de mesure de température réalisés à la mise en route du système d'ablation ont établi une différence de lecture entre le thermocouple en contact avec la chaufferette et un thermocouple soudé à une pelle (Fig.2.9). L'écart de température croît en fonction de la puissance injectée c'est à dire que l'estimation de la température est moins juste à haute température.

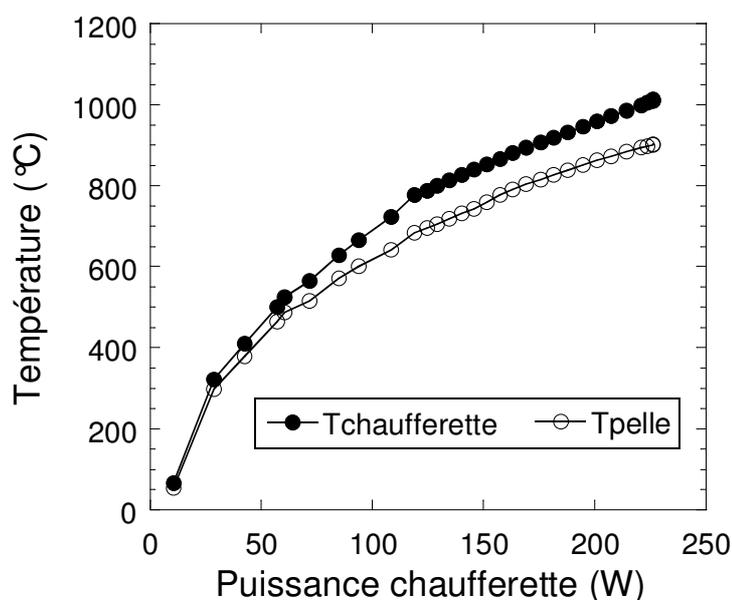


Fig.2.9: Correspondance de mesure de température fixe de la chaufferette et une mesure témoin sur porte-substrat (mesures effectuées sous vide).

<sup>2</sup>Données issues du cahier des clauses techniques particulières N °00 05 015-00/04

La température de surface est également dépendante de la pression d'oxygène. Une pression d'oxygène améliore l'échange thermique entre la chaufferette et le substrat mais une très forte pression tend à refroidir la surface.

L'utilisation de pelle pleine ou évidée présente également des différences dans le comportement du chauffage. Si dans le premier cas, le chauffage du substrat se fait par conduction (contact pelle-substrat), le chauffage se fait plutôt par rayonnement dans le second cas. Nous avons comparé une mesure par thermocouple de la chaufferette et une mesure pyrométrique (double longueur d'onde) sur un substrat de silice montée dans une pelle évidée. Un écart de 4°C a été mesuré à  $T_{\text{thermocouple}} = 825^{\circ}\text{C}$  / sous vide entre les deux mesures, nettement moindre que l'écart de 95°C de l'expérience précédente. Reste à connaître l'homogénéité en terme de surface d'un tel système. On peut supposer au vu des tailles respectives de la chaufferette (1") et du substrat (8mm) qu'il n'existe pas de gradient de température au niveau du substrat. Comparé à d'autres systèmes où le substrat est collé afin d'assurer cette homogénéité, notre montage présente l'avantage de ne pas "polluer" la face arrière du substrat avec des produits difficiles à retirer ou ayant diffusés (métaux comme l'argent, impuretés magnétiques, etc.) .

En pratique, nous avons pu vérifier le "gain" de température au niveau de la surface du substrat lié au type de pelle. La figure 2.10 montre la cristallisation du  $\text{SmFeO}_3$  en fonction de la température de chaufferette. Avec une pelle évidée, les températures de surface sont plus importantes pour permettre la cristallisation bien que les mesures de la température de chaufferette indiquent une température plus basse (850°C contre 886°C).

Afin de mieux contrôler la température et de garantir une bonne reproductibilité, la température est enregistrée toutes les minutes tout au long d'une expérience de dépôt : montée, palier ou diminution de tension. Dans nos conditions, l'asservissement n'est pas lié à la lecture de la température (cas du PID). Un problème sur la lecture (par exemple, décalage du thermocouple entraînant une sous estimation de la température) peut avoir des conséquences dramatiques à haute température. Nous avons choisi de réguler le chauffage non pas à partir de la mesure, mais en agissant sur la tension d'alimentation et donc par corrélation sur la puissance joule de la résistance de chauffage. A cette fin, le chauffage ainsi que le refroidissement sont programmés via notre logiciel avec des rampes lentes qui permettent à la fois de protéger la chaufferette en limitant son vieillissement prématuré mais aussi de s'assurer que l'équilibre thermique soit atteint.

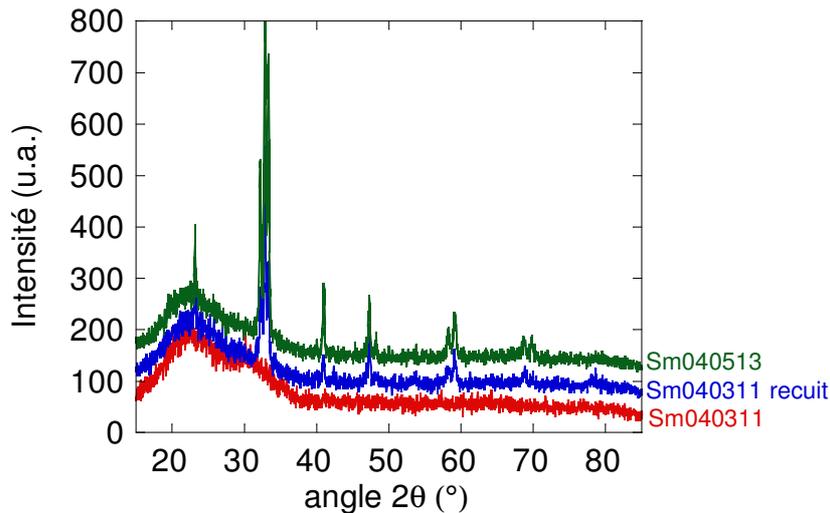


Fig 2.10 : Influence de la pelle sur la température de dépôt. Les dépôts sont fait à une pression d'oxygène de 30  $\mu$ bar. La tension ( $V$ ), l'intensité ( $A$ ), la puissance ( $W$ ) appliquées à la chaufférette et la température mesurée par le thermocouple sont respectivement :

*Sm040311 - 26.5V / 4.7A / 125W / 886°C : utilisation d'une pelle non évidée*

*Sm040311 -25.5V / 4.46A / 113.7W / 855°C + recuit sous vide) : utilisation d'une pelle évidée*

*Sm040513 - 25.5V / 4.45A / 113.5W / 850°C : utilisation d'une pelle évidée*

Le  $\text{SmFeO}_3$  cristallise à partir de 775°C. L'utilisation d'une pelle non évidée lors du dépôt de l'ech. Sm040311 montre que la température de surface n'est pas atteinte alors que la température affichée est de 886°C.

### II.2.5. La pression d'oxygène

L'oxygène plus léger que les cations arrive sur le substrat avec une légère avance. Le cône d'émission de ce dernier est également plus ouvert. Les cations plus lourds sont plus lents et possèdent une trajectoire plus directive. Quand ils impactent le substrat, ils ne voient plus suffisamment d'oxygène. Environ 50% de l'oxygène des films minces provient de la cible selon [Gome96], [Chao99], le reste devant être nécessairement apporté par une source externe d'oxygène afin d'assurer la bonne stoechiométrie des films. Dans notre bâti, quatre possibilités nous sont offertes :

- i. Injection directe d'oxygène: Le gaz est injecté par le biais de débitmètres. Le pompage est réduit par diminution de sa conductance au travers d'un by-pass. Débitmètre et by-pass constituent notre régulation de la pression. Les jauges de pression (type WRG et Barocel d' Edwards) servent pour contrôler la reproductibilité et à déceler un problème comme par exemple une fuite ou une défaillance du groupe de pompage. Une des raisons est que la jauge ne donne qu'une mesure relative qui dépend de son mode de fonctionnement et de sa calibration. La pression d'oxygène est un paramètre capital pour la bonne formation du matériau. Les variations importantes de pression utilisées lors de l'injection directe influencent la forme de la

plume. Les collisions entre le plasma et le gaz provoquent une diminution du libre parcours moyen et une redistribution des vitesses et de l'énergie. Il y a des transferts thermiques (diffusion, convection...) entre le gaz et le plasma ou l'échantillon modifiant la température de surface du substrat. Une amélioration pour la reproductibilité des conditions de dépôt consiste à réguler la pression partielle d'oxygène dans un mélange gazeux  $O_2/N_2$ . Pour toutes les raisons évoquées précédemment et en raison des pressions importantes qui sont parfois nécessaires, l'injection directe peut être remplacée sur notre bâti par d'autres techniques d'oxygénation permettant l'utilisation du RHEED ( $P < 1.10^{-5}$  mbar).

- ii. La source plasma ECR (Electron Cyclotron Resonance): un plasma d'oxygène est créé et confiné dans un champ magnétique. Les ions sont extraits par des grilles et accélérés pour former un faisceau d'ions dont l'énergie est fonction des tensions d'accélération. Le faisceau dirigé sur l'échantillon peut être neutralisé en sortie de source. La source permet également le nettoyage des substrats par décapage ionique (etching).
- iii. La vanne pulsée: elle consiste à envoyer de l'oxygène gazeux par "paquet" sur le substrat. La synchronisation avec le tir laser est possible avec un décalage temporel. La durée de l'impulsion est également réglable.
- iv. La douchette: injection d'oxygène par capillaire directement sur le substrat

#### II.2.6. Le cache

Afin de réaliser des contacts électriques et des empilements en ayant accès aux différentes couches, un système de caches a été conçu (Fig. 2.11).

Il consiste en un montage mécanique associant 2 fentes de 1 mm et 5 mm de hauteur et 1 cm de largeur espacées d'une distance permettant de cacher complètement le substrat. La fenêtre de 5 mm a permis la fabrication des multicouches  $LaNiO_3/SmFeO_3/LaNiO_3/SmFeO_3$  sur  $SrTiO_3$  (cf. chapitre V).

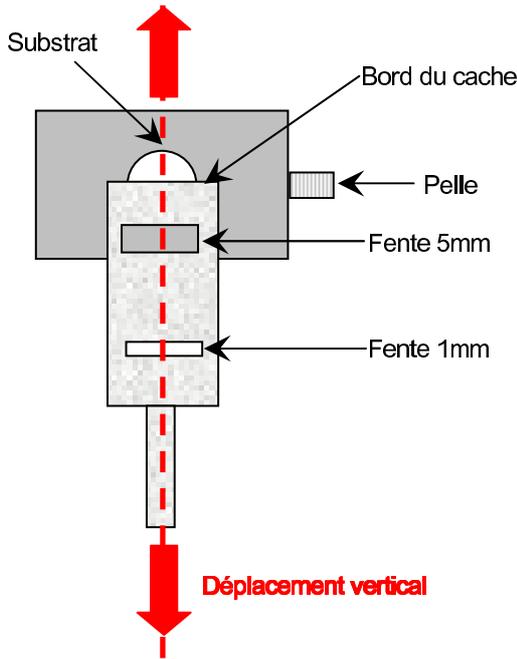


Fig. 2.11: Schéma du cache (échelle arbitraire).

Une seconde utilisation du cache est la création de profil d'épaisseur par déplacement du bord du cache devant le substrat grâce à un déplacement vertical de l'ensemble assuré par un moteur pas à pas. La vitesse et la longueur de déplacement sont les paramètres ajustables du programme de pilotage du cache (sous Labwindows CVI). Un essai a ainsi été réalisé avec la cible de  $\text{SmFeO}_3$  en masquant une partie du substrat afin d'effectuer des mesures de profilométrie (Fig. 2.12). Les conditions de dépôt correspondent à des conditions standard pour la fabrication du  $\text{SmFeO}_3$  (Chapitre III). Le cache est déplacé avec une vitesse de  $0.13 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  (8 mm/1h). L'épaisseur finale sur le bord du film le plus longtemps exposé est de 565 nm. Un dépôt préliminaire réalisé dans des conditions identiques de pression, de température et de temps de dépôt nous prédisait une épaisseur de 560 nm, mesurée par ellipsométrie.

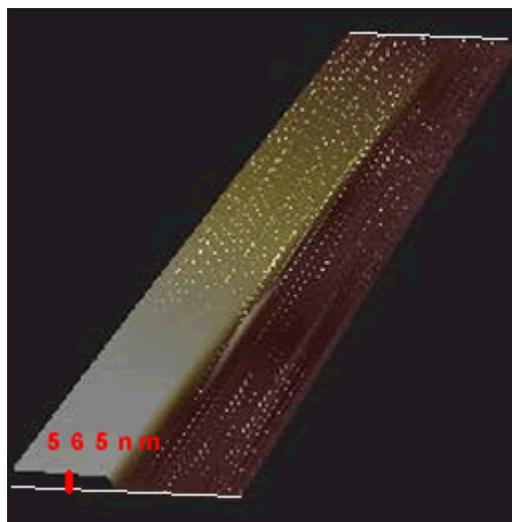


Fig. 2.12: Profil d'épaisseur réalisé avec le cache sur un film de  $\text{SmFeO}_3$ . L'image est obtenue à partir de mesures profilométriques en mode cartographie.

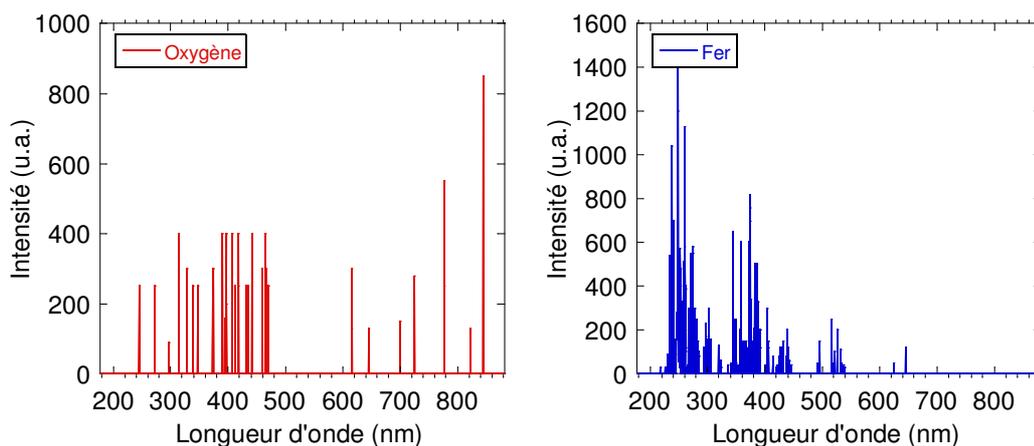
### II.2.7. Caractérisation de la plume par spectroscopie d'émission

La spectroscopie d'émission est une technique de caractérisation des éléments constitutifs de la plume dans des états excités (effet Bremsstrahlung inverse). La désexcitation radiative génère un photon dont l'énergie est fonction de l'élément.



Un dispositif optique composé d'une lentille et d'une fibre optique est chargé de collecter les émissions radiatives et de les transmettre vers un spectromètre commercial (S2000-Ocean Optics) à réseau fixe composé de barrettes de diodes CCD (600 lignes/mm) pour une gamme spectrale allant de 160 à 920nm. La différence de potentiel mesurée est proportionnelle à l'intensité de la radiation perçue.

L'indexation de tous les pics est un véritable challenge pour des composés aussi complexes que les oxydes ternaires. En effet, il existe en théorie une foule de transitions permises pour chaque atome mais aussi pour toutes les combinaisons moléculaires présentes dans la plume. Cela devient inextricable si on considère toutes ces particules en mouvement, induisant un décalage spectral de l'émission par effet Doppler. Néanmoins, il est intéressant de suivre les pics atomiques principaux. Dans cet objectif, les différentes transitions fournies dans les tables du NIST<sup>3</sup> pour chaque élément ont été classées et additionnées dans des intervalles de longueur d'onde [177.01-881.59 nm] (figure 2.13). Le pas est identique à celui des données expérimentales afin de créer des histogrammes de pics parfaitement superposables aux spectres des plumes du SmFeO<sub>3</sub> et LaNiO<sub>3</sub> (Fig. 2.14 et 2.15).



<sup>3</sup> <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/index.html>

#### "Strong Line Tables"

*For each of the elements a list of the strongest lines in the spectra of the neutral and singly-ionized atoms has been compiled. This list includes the wavelength, the ionization stage, the reference for the wavelength measurement, and an intensity. Unless otherwise noted, the spectroscopic data in this Handbook pertain to the naturally occurring isotopic mix for each element."*

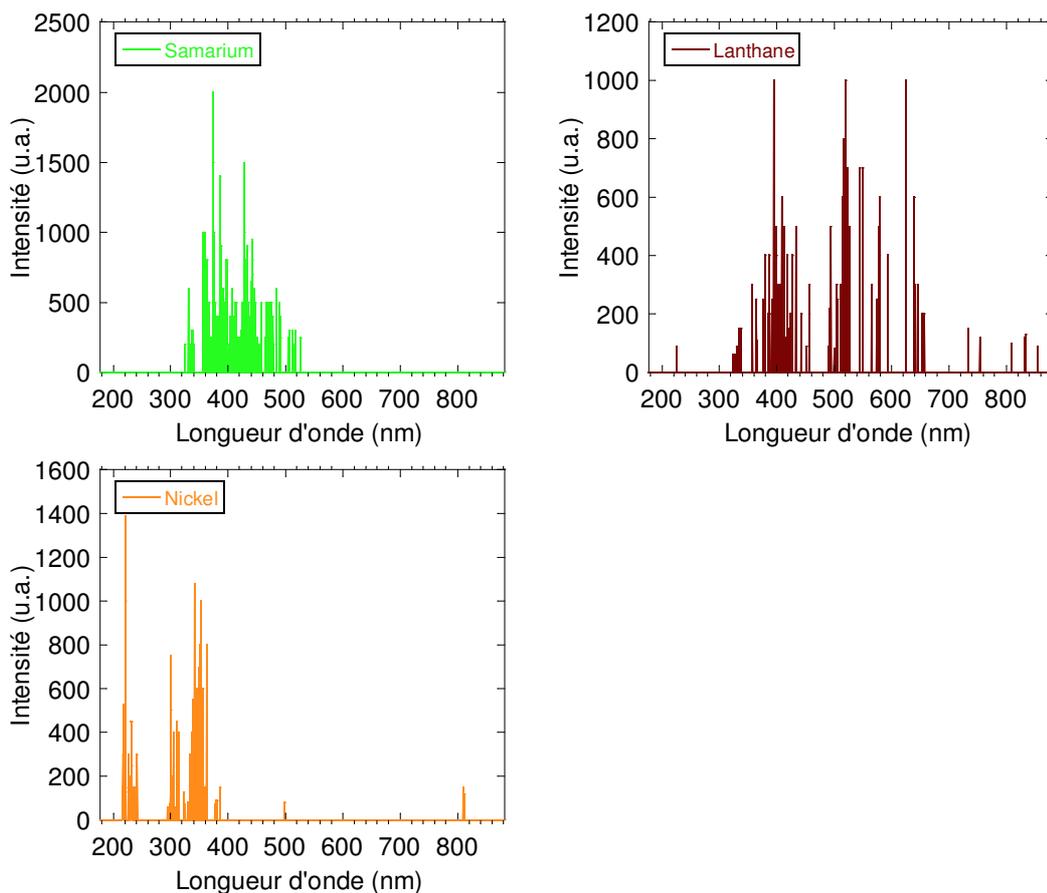


Figure 2.13: Spectres théoriques des transitions permises de l'oxygène, du fer, du samarium, du lanthane et du nickel issues des données NIST.

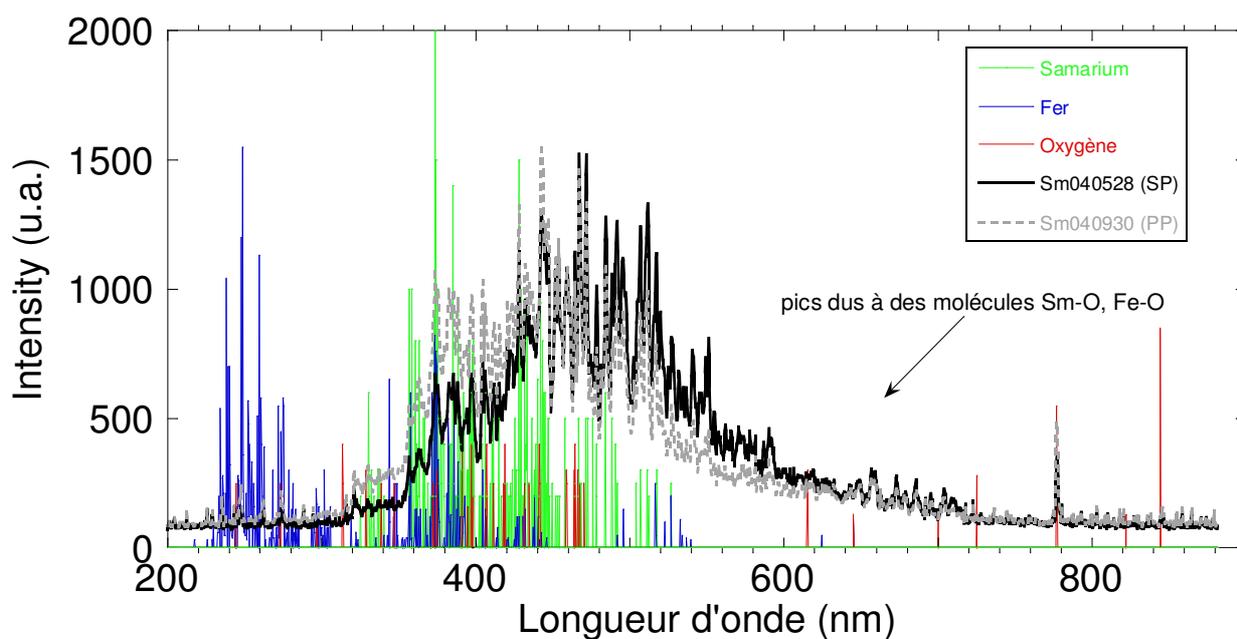


Fig. 2.14: Spectres expérimentaux de l'émission de la plume obtenus lors de la fabrication du  $\text{SmFeO}_3$  suivant deux injection différente d'oxygène : (1) à partir de la source plasma (Sm040528) (2) avec une pression partielle de 30 mTorr (Sm040930). La superposition des pics théoriques n'est pas suffisante pour tout indexer. On voit néanmoins que le type d'injection d'oxygène a une relative influence. Une étude plus complète s'avère nécessaire pour corréler les spectres aux caractéristiques finales des 2 films.

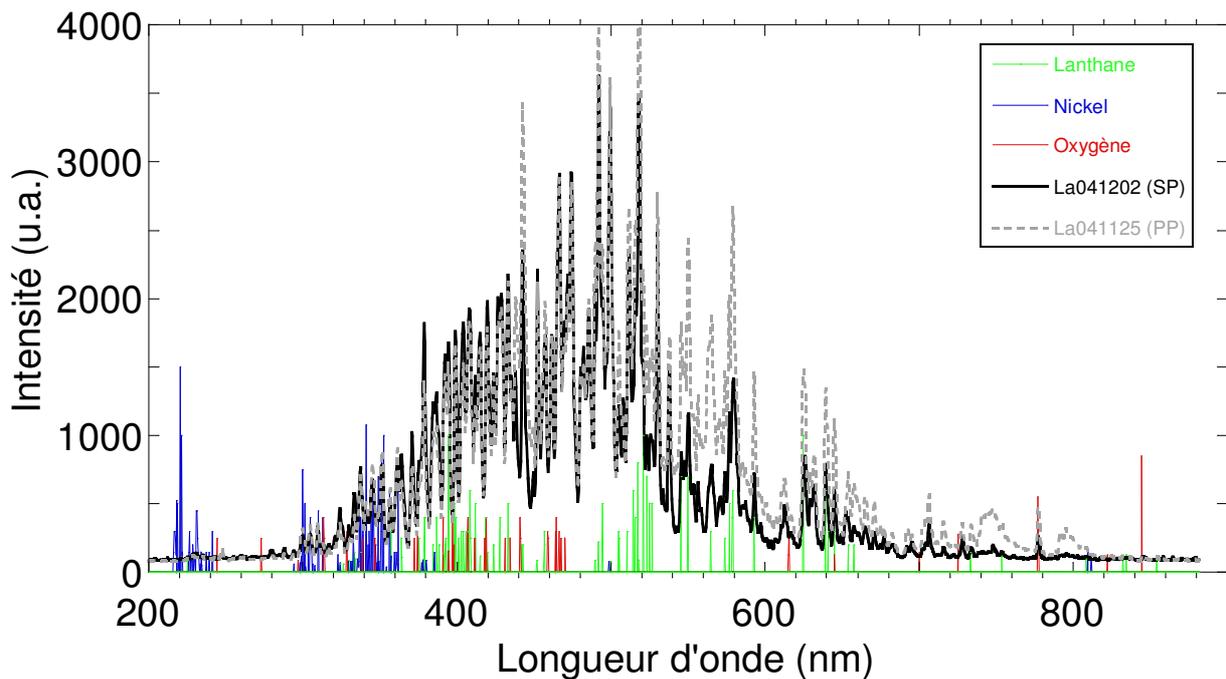


Fig. 2.15: Spectres expérimentaux de l'émission de la plume obtenus lors de la fabrication du  $\text{LaNiO}_3$  suivant deux injection différente d'oxygène : (1) à partir de la source plasma (La041202) (2) avec un pression partielle de 30 mTorr (La041125). Le commentaire précédent s'applique aussi ici. L'échantillon fabriqué en utilisant la source plasma n'est pas bon conducteur, contrairement à celui fabriqué sous forte pression partielle (300 mTorr).

Les spectres d'émission sont une signature de la composition de la plume. Une différence dans le spectre entraîne un changement certain dans les caractéristiques de la couche. Inversement, si l'on observe des caractéristiques structurales ou physiques différentes d'un film préparé dans des conditions identiques, le spectre d'émission de la plume renseigne immédiatement sur un problème qui serait lié à l'ablation de la cible proprement dit (problème d'homogénéité de la cible, de pression d'oxygène, de fluence, d'ablation du porte cible, etc.). La vitesse de dépôt n'est pas un paramètre que l'on étudie systématiquement et il devient important d'éliminer ce facteur pour comprendre efficacement le rôle des autres paramètres. Une vérification de l'intensité de l'émission de la plume est une bonne indication. On sait que cette intensité est fortement corrélée à la pression d'oxygène (modification de la forme de la plume) mais également à la fluence. Cette fluence doit être fixe si on utilise une énergie et une position de lentille données. Malheureusement une pollution du hublot entraîne une absorption d'une partie du faisceau diminuant ainsi la fluence. La spectrométrie d'émission permet ainsi de contrôler l'intensité de la plume entre 2 dépôts et de vérifier qu'il n'y a pas de pollution de hublot en cours de dépôt (Fig. 2.16) en suivant l'intensité du spectre en fonction du temps dépôt. Une diminution sera un signe de pollution par absorption du faisceau laser.

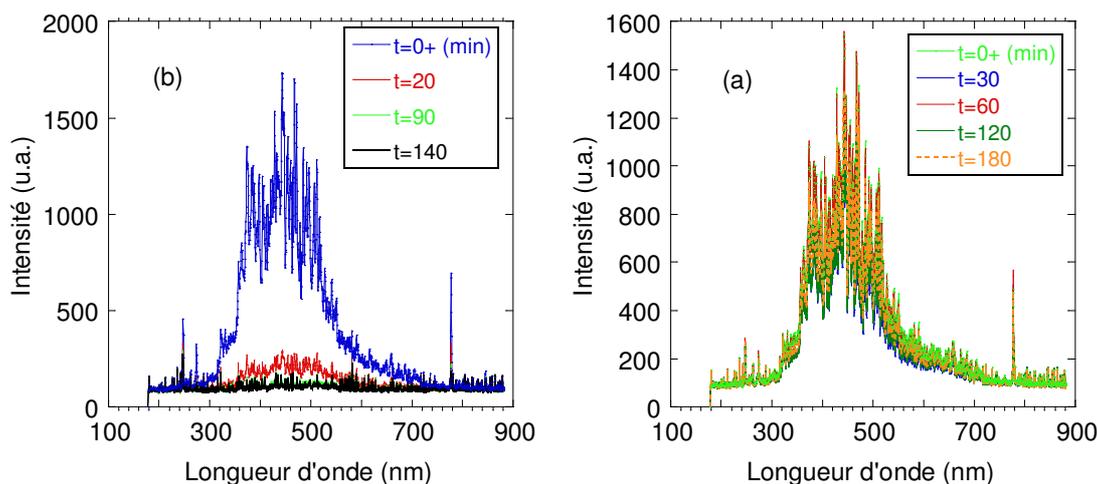


Fig. 2.16: Spectres d'émission du SmFeO<sub>3</sub> (avec pression partielle) en fonction du temps. (a) La diminution du signal est due à la pollution du hublot. (b) Après changement du hublot, le signal est constant.

### II.3. Principales techniques de caractérisation utilisées

Dans le paragraphe précédent, je me suis attaché à démontrer la méthodologie adoptée pour une fabrication de bons échantillons reproductibles. Mais qu'est ce qu'un "bon" échantillon si ce n'est un échantillon qui correspond aux attentes de celui qui l'a fabriqué. Malheureusement, ce n'est pas toujours le cas et il est nécessaire de caractériser parfaitement l'échantillon au moyen de toutes les techniques disponibles et accessibles. Chaque technique apporte une ou plusieurs informations pour étudier la couche mince et/ou la multicouche. Au départ de cette thèse, l'accent avait été mis sur la maîtrise des interfaces dans les multicouches et il s'est avéré au fil du temps que des mesures *in situ* nous procurait un réel avantage pour contrôler la qualité et la reproductibilité de nos films, et ceci couche par couche. Le couplage RHEED-Ellipsométrie permet de mesurer en direct plusieurs caractéristiques importantes, à savoir pour le RHEED, la cristallinité, le paramètre de maille planaire, la relation d'épitaxie et à partir des mesures ellipsométriques et de leur modélisation, l'épaisseur, les indices optiques, la rugosité. Si les mesures sont rapides dans des conditions protégeant l'échantillon de toutes agressions et pollutions extérieures (on reste dans le vide), le traitement des données peut s'avérer plus fastidieux avec souvent des solutions non uniques d'ajustement. C'est pourquoi sont engagées également d'autres analyses complémentaires *ex-situ*, systématiques ou non. Ces techniques sont spécifiques pour une caractéristique donnée, par exemple la profilométrie donne l'épaisseur, la diffraction des rayons X informe sur la cristallinité, la spectrophotométrie permet de déterminer les indices optiques, le microscope à force atomique mesure la rugosité... Néanmoins, toutes ces techniques peuvent également, par des chemins détournés, remonter à d'autres caractéristiques. L'adéquation entre toutes ces informations sur les films est une étape importante si on veut limiter le nombre des techniques à mettre en oeuvre (temps

et coût), le nombre de mesures (limitation des manipulations de l'échantillon) et supprimer celles qui sont destructrices. Bien évidemment, il est absolument nécessaire d'utiliser l'outil adéquat comme vérification et référence. Au cours de cette thèse, d'autres techniques ont été utilisées pour mesurer les propriétés physiques, chimiques des films, en liaison avec une fonctionnalité (conduction électrique, magnétisme...) Elles ont été réalisées en collaboration. C'est ainsi que des techniques comme le SIMS, le SQUID, l'XPS, des mesures de transport et de magnéto-optique ont été utilisées mais ne feront ici l'objet d'aucune présentation particulière.

### II.3.1. Ellipsométrie spectroscopique *in situ*

Découvert au XIXe siècle avec les travaux théorique de P.Drude [Drud87], l'ellipsométrie s'est distinguée des méthodes de polarimétrie depuis Rothen en 1945 [Roth45]. Vers les années 70, elle a connu un essor considérable avec l'explosion technologique des secteurs de l'informatique et de l'électronique permettant l'automatisation des moteurs et l'exploitation complexe des mesures, en particulier pour l'étude en temps réel de la croissance d'une couche. L'ellipsométrie spectroscopique est une technique optique non destructive, non perturbatrice et suffisamment sensible pour la mesure de couches ultraminces. Elle est fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion en incidence oblique sur une surface plane [Azza77]. Cette modification est directement corrélée aux propriétés optiques et structurales du matériau et conduit à la détermination de grandeurs physiques telles que les indices optiques et l'épaisseur, ceci à différents stades de la croissance. Outre les réglages et la calibration absolument indispensable, la difficulté pour extraire les données utiles est également liée au choix d'une modélisation de la géométrie du film d'une part et d'autre part, au choix d'une relation de dispersion ( $n(\lambda)$ ,  $k(\lambda)$ ) pertinente. La résolution est alors un problème inverse qui consiste en une inversion de matrice conduisant à plusieurs solutions qui peuvent de surcroît être dépendantes de l'algorithme d'ajustement utilisé (Simplex, Levenberg-Marquardt et autres...).

La mesure se fait au travers de hublots conçus de manière à n'induire aucune contrainte (pour éviter des biréfringences) et transparent dans la gamme spectral [350-850 nm]. Le bras source et le détecteur sont fixés sur le bâti par des brides ultrarapides suivant un angle d'incidence proche de l'angle de Brewster<sup>4</sup> (62 ou 72°) fixé dans le cahier des charges. Les paramètres ellipsométriques sont enregistrés et les ajustements réalisés à partir des modèles disponibles dans le logiciel Spectraray fournit avec l'appareil par la société SENTECH.

---

<sup>4</sup>  $\tan \theta_B = n_t/n_i$

### II.3.1.1 Principe de la mesure

Considérons une onde plane arrivant sur l'échantillon, une partie de l'onde est transmise ou absorbée, une autre partie est réfléchie (Fig 2.17). Le champ électrique de cette onde possède deux composantes, l'une parallèle au plan d'incidence  $\vec{E}_p$ , l'autre perpendiculaire  $\vec{E}_s$  (s de l'allemand "senkrecht").

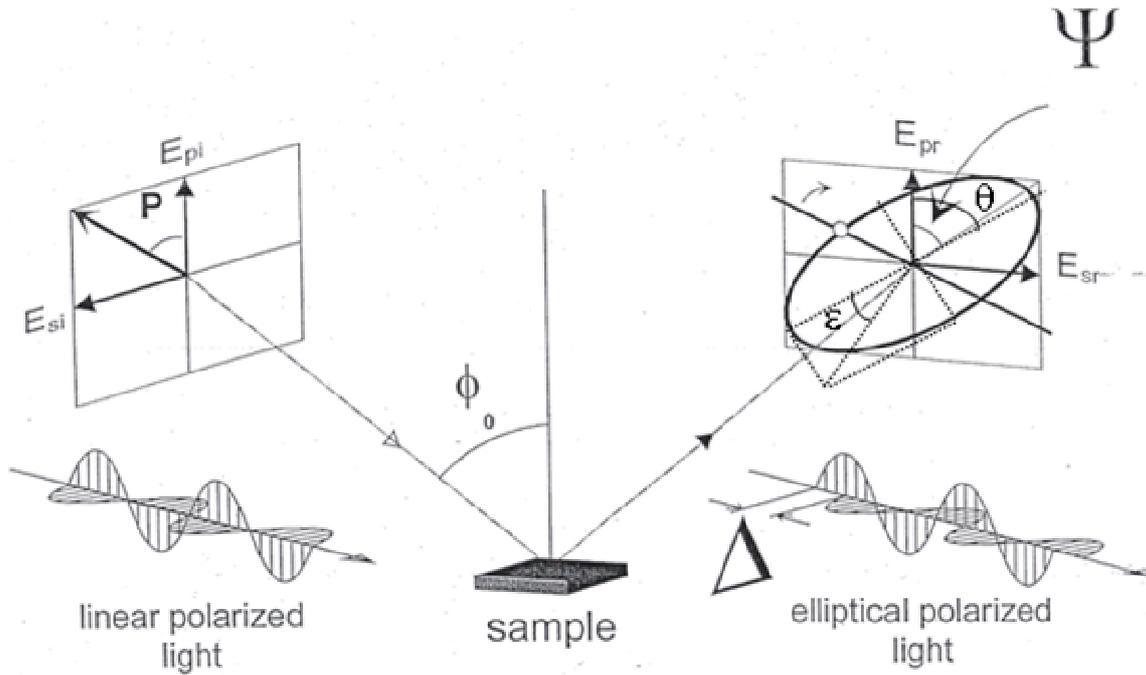


Fig 2.17: Représentation de la réflexion des composantes parallèles et perpendiculaires du champ électrique<sup>5</sup>.

Après réflexion, on définit des coefficients de réflexion pour une polarisation parallèle  $r_p$  et pour une polarisation perpendiculaire  $r_s$ . Les deux coefficients sont complexes. Leur module représente une modification de l'amplitude, leur phase, un retard introduit par la réflexion.

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j\delta_p) \quad (2.2)$$

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j\delta_s) \quad (2.3)$$

En pratique, on mesure le rapport de ces coefficients qui s'exprime sous la forme conventionnelle suivante :

<sup>5</sup> Schéma issu de documentation Sentech Instruments GmbH et modifié pour faire apparaître  $\epsilon$  et  $\theta$ .

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{j(\delta_{rs} - \delta_{rp})} = \tan \Psi e^{j\Delta} \quad (2.4)$$

$\tan \Psi$  représente le rapport des modules des coefficients de réflexion et est lié au rapport ( $\epsilon$ ) du grand axe au petit de l'ellipse.  $\Delta$  est la différence de phase introduite par la réflexion et est lié à l'angle de rotation ( $\theta$ ) entre le grand axe et l'axe de polarisation p.

### II.3.1.2. Description de l'appareillage

Les techniques de mesures de polarisation par réflexion sont nombreuses et elles ont toutes en commun le montage optique suivant : une source, un polariseur, un analyseur et un détecteur. Dans notre cas y est ajouté un compensateur (lame quart d'onde) qui transforme la lumière polarisée rectilignement en lumière polarisée circulairement. Il est placé entre le polariseur et l'échantillon. Plusieurs méthodes ont été développées pour la mesure des angles ellipsométriques. La première la plus simple, dite de la méthode de zéro, repose sur la recherche de l'extinction du signal, mais afin d'automatiser la mesure et d'étendre la gamme spectrale, une autre méthode a vu le jour : la méthode à modulation. Dans ce cas, un des composants (polariseur, analyseur, compensateur) est en rotation. La détection se fait à la fréquence de modulation par analyse numérique du signal détecté. Signalons qu'il existe une autre méthode de modulation : la modulation de phase qui inclut un modulateur (de type photo-élastique) après le polariseur. Le traitement des modifications du champ électrique au travers des différents composants utilise le formalisme matriciel de Jones. Chaque composant est ainsi défini par une matrice équivalente à une matrice de transfert par analogie avec les calculs de montage électronique (Fig. 2.18).

Le signal détecté par l'ellipsomètre à modulation prend la forme matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} E_0 \\ E_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos P & -\sin P \\ \sin P & \cos P \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \omega t & \sin \omega t \\ -\sin \omega t & \cos \omega t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_p \\ E_s \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

Remarque : Cas d'un matériau isotrope. Sous l'action d'un champ magnétique ou dans le cas d'un matériau anisotrope, la matrice de transfert de l'échantillon devient :

$$S = \begin{bmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

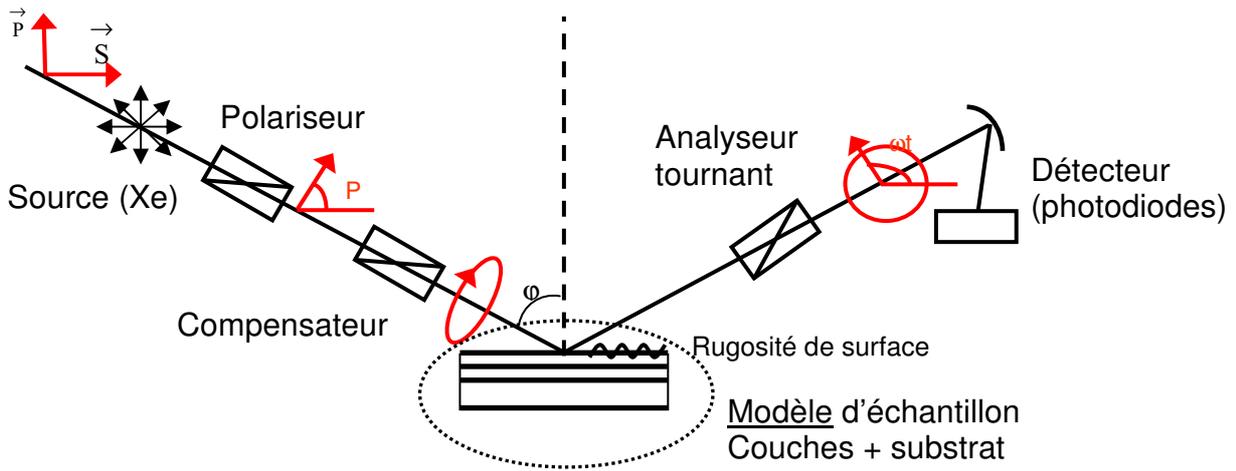


Fig. 2.18: Schéma de principe de l'ellipsomètre

L'intensité est égale au carré du module de l'amplitude. Après développement du calcul et linéarisation des sinus et cosinus, l'intensité est donnée par la relation pour chaque longueur d'onde [Apne73] :

$$I(t) \propto 1 + I_s \sin 2A(t) + I_c \cos 2A(t) \quad (2.7)$$

Cette variation de l'intensité en fonction du temps est enregistrée par un enregistrement de diode d'une caméra CCD. Les coefficients  $I_s$  et  $I_c$  représentent les coefficients de Fourier de l'intensité  $I(t)$ . Ils s'expriment par les relations suivantes [Schu96] :

$$I_s = \frac{2\Re(\rho) \sin P \cos P}{|\rho|^2 \cos^2 P + \sin^2 P} \quad (2.8)$$

$$I_c = \frac{|\rho|^2 \cos^2 P - \sin^2 P}{|\rho|^2 \cos^2 P + \sin^2 P}$$

où  $P$  est l'angle du polariseur par rapport à l'axe parallèle au plan d'incidence,  $\rho$  est le paramètre ellipsométrique défini par :

$$\rho \equiv \frac{r_{pp}}{r_{ss}} = \tan \Psi e^{j\Delta} \quad (2.9)$$

avec

$$\tan \Psi \equiv \left| \frac{r_{pp}}{r_{ss}} \right| \quad \text{et} \quad \Delta \equiv \delta_{r_{pp}} - \delta_{r_{ss}} \quad (2.10)$$

En combinant (2.8) et (2.9), on peut exprimer les paramètres ellipsométriques  $\tan \Psi$  et  $\cos \Delta$  de l'échantillon par les relations :

$$\tan \Psi = \tan P \sqrt{\frac{1+I_c}{1-I_c}} \quad (2.11)$$

$$\cos \Delta = \frac{I_s}{\sqrt{1-I_c^2}} \quad (2.12)$$

Le signal est reçu par le détecteur qui l'intègre par quart de période (méthode Hadamart). Les angles ellipsométriques ainsi obtenus ne donnent pas accès directement aux paramètres physiques de l'échantillon. Ils sont comparés avec un modèle théorique d'empilement de couches qui décrit la réponse ellipsométrique aussi bien que la transmission, réflexion ou l'absorption de la couche. Les différentes couches sont décrites par leur épaisseur et par leurs indices optiques qui seront fixes ou variables en suivant une relation de dispersion. Le problème revient à minimiser l'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales. La procédure d'ajustement consiste à minimiser l'écart entre les valeurs mesurées ( $m$ ) et celles calculées ( $th$ ) selon le modèle d'empilement en utilisant l'algorithme du Simplex. Cet écart est donné par la fonction erreur notée MSE (Mean Square Error) et est calculé par le logiciel de traitement des données *SpectraRay* selon:

$$MSE = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_1^N ((\tan \Psi_i^m - \tan \Psi_i^{th})^2 + (\cos \Delta_i^m - \cos \Delta_i^{th})^2)} \quad (2.13)$$

$N$  représente le nombre de points.

En parenthèse, il est important de souligner que l'utilisation de ce type d'ajustement est délicate car elle repose sur un calcul inverse nécessitant la détermination de paramètres initiaux. On dit alors que c'est un problème mal posé. De plus, l'ajustement se fait sur des valeurs discrètes et est donc sensible à la résolution. Enfin, l'algorithme (Simplex, Levenberg-Marquardt, etc.) fournit une solution qui n'est pas unique. Cette solution est la meilleure au regard des critères définis initialement et correspond à un minimum local de MSE (eq. 2.13). En conclusion, elle n'est pas forcément exacte.

La pertinence du modèle est l'élément clé qui permettra de remonter aux indices optiques et dans certains cas à l'épaisseur. Des modèles plus sophistiqués autorisent la détermination de la rugosité de surface à la condition que la longueur d'onde de la lumière soit largement supérieure à

la profondeur des irrégularités. Dans d'autres cas, on pourra calculer un indice effectif d'un matériau biphasé. Nous verrons dans les chapitres qui suivent que l'ellipsométrie est un puissant outil pour déceler des changements dans le comportement des porteurs de charges (matériau métallique  $\text{LaNiO}_3$ ), de mettre en évidence une transition de phase (oxydoréduction du  $\text{LaNiO}_3$ ) ou de suivre des modifications dans l'anisotropie optique du  $\text{SmFeO}_3$  à des températures variant de l'ambiante jusqu'au maximum de la température accessible dans notre bâti.

### II.3.2. Diffraction des Electrons de Hautes Energies en incidence rasante (RHEED)

Le RHEED est une technique de choix pour le suivi de la croissance d'une couche. Elle permet d'obtenir des informations précieuses sur la cristallinité de surface et de calculer le paramètre de maille dans le plan (en complément des expériences de Diffraction des Rayons X). C'est une technique qui présente l'avantage d'être simple d'utilisation mais ne peut être mise en œuvre que pour de faibles pressions. Si la pression dans l'enceinte doit être importante, le canon à électrons bénéficie d'un groupe de pompage indépendant permettant un vide différentiel entre le canon et l'enceinte afin de maintenir ce premier dans une pression inférieure à  $10^{-5}$  mbar (risque de casser le filament). Bien évidemment, des pressions élevées dans l'enceinte augmenteront les collisions entre les  $e^-$  et les atomes de gaz entraînant une absorption et une diffusion du faisceau électronique rendant impossible la mesure.

Le RHEED consiste à envoyer un faisceau électronique de haute énergie (typiquement 10-30 keV) sur une surface de cristal à un angle d'incidence faible ( $1-3^\circ$ ) (Fig. 2.19). Le cliché de diffraction est observé sur un écran phosphorescent situé dans une direction diamétralement opposé au canon et à une certaine distance  $D$  l'échantillon. La longueur d'onde du faisceau d'électrons est donnée par la relation suivante:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}} \quad (\text{Å}) \quad (2.14)$$

$h$ : constante de Planck,  $m_e$  et  $e$ : masse et charge de l'électron,  $V$  (kV): tension du filament.

Dans notre cas  $D=226\text{mm}$ ,  $V=10\text{ kV}$ ,  $\lambda=0.123\text{ Å}$ .

Notre montage inclut une caméra permettant d'enregistrer le cliché et ceci suivant différentes orientations de notre échantillons avec une résolution de  $0.1^\circ$ . L'analyse ultérieure permet de définir le rapport d'épitaxie entre le substrat et le film. Le calcul de la distance interatomique suit la relation :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda D}{d} \text{ (\AA)}, \quad d \text{ distance (mm) entre raies sur l'écran} \quad (2.15)$$

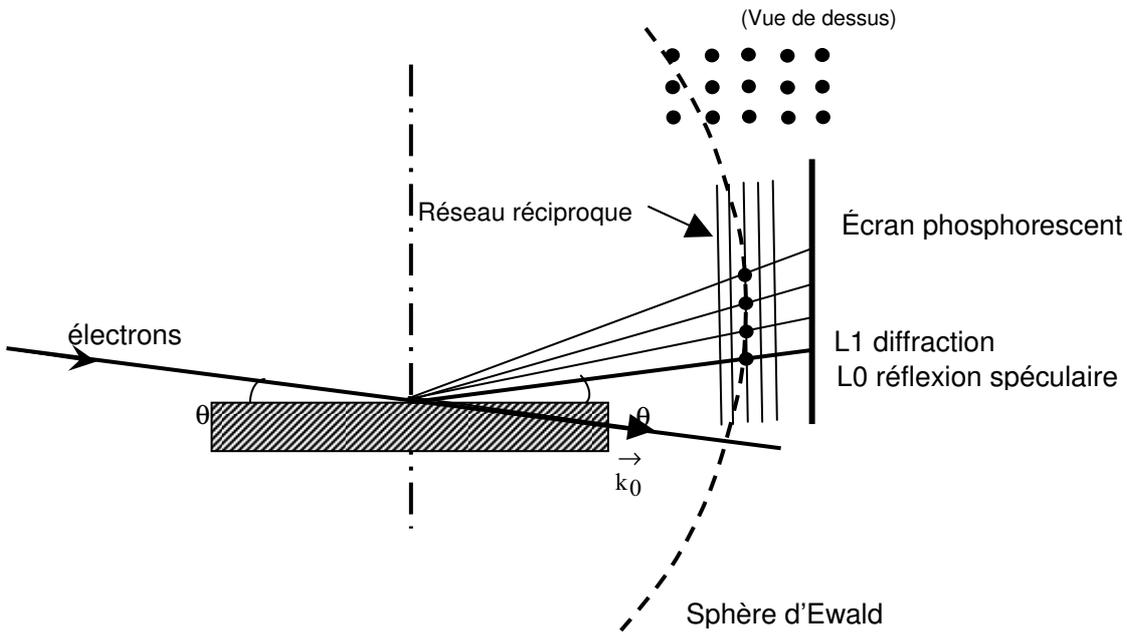


Fig. 2.19 : Vue de coté de la construction d'un cliché RHEED

Si le mode de croissance est de type Frank Van der Merve, e.g. couche par couche, il est possible de déterminer la vitesse du dépôt et par extension l'épaisseur du film en suivant les oscillations d'intensité du spot spéculaire ou d'un raie en fonction du temps dans les premiers instants du dépôt (Fig 2.20). L'épaisseur du film sera déduite à partir du calcul de la période d'oscillation et du temps total de dépôt.

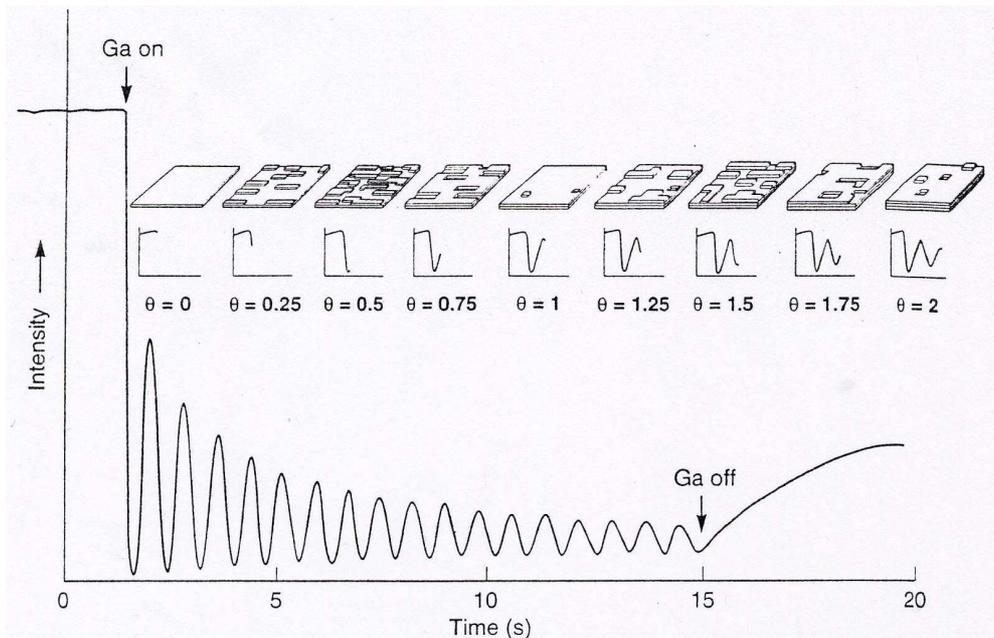


Fig. 2.20: Oscillations d'Intensité du faisceau spéculaire pendant le dépôt d'un film de GaAs sur un substrat de GaAs (001). En encart, la dépendance entre la croissance du film et l'oscillation est montrée. Une période correspond à la formation d'une monocouche [Joyc95].

### II.3.3 Profilométrie

La profilométrie est une méthode dédiée à la mesure d'épaisseur et de rugosité. Elle consiste à déplacer une pointe à la surface de l'échantillon et enregistrer les variations de hauteur. Il existe plusieurs origines à ces variations (Fig.2.21) :

- au passage substrat – couche, la variation abrupte correspond à l'épaisseur du film.
- sur le film, les variations sont dues à la rugosité de l'échantillon.
- 

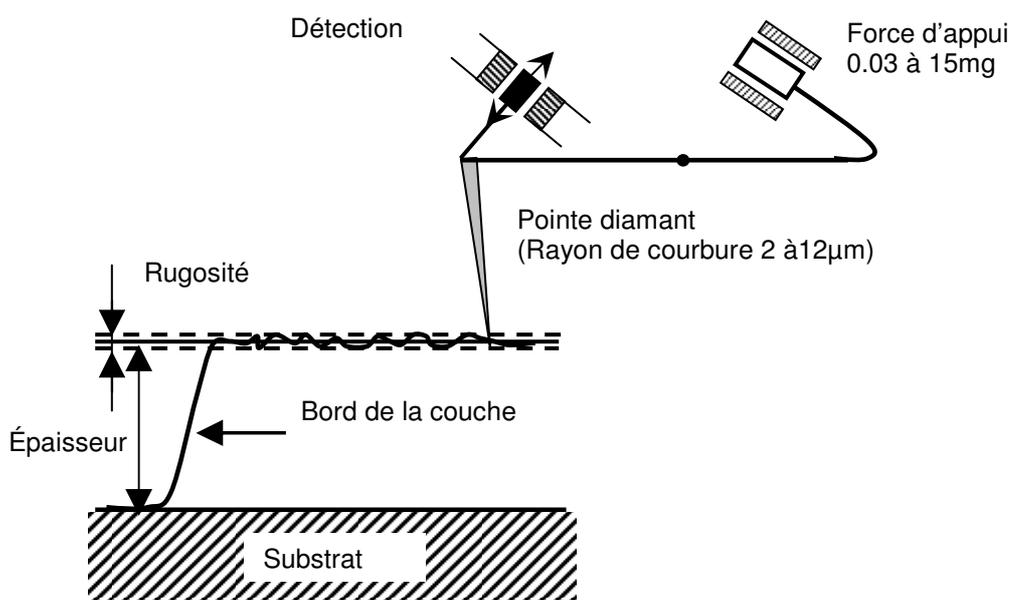


Fig. 2.21: Schéma de principe d'une mesure de profilométrie

Les forces appliquées sont telles que le rayon de courbure de la pointe est nécessairement important (au delà du micron) pour éviter d'endommager la surface, apportant ainsi une limite à la résolution latérale. La mesure de rugosité n'a donc pas la précision d'une mesure réalisée par Microscopie à Force Atomique (cf. plus bas) mais la possibilité de balayer une grande surface (plusieurs mm) lui confère un autre avantage. Notre appareil (Dektak8-VEECO) permet également de mesurer les contraintes induites par le dépôt d'une couche mince sur un substrat. Ces contraintes peuvent être liées à une différence de paramètres de maille ("mismatch") entre la couche et le substrat et/ou une différence de dilatation entre les deux matériaux de nature différente qui apparaît lors du refroidissement. Cela nécessite de mesurer le substrat nu puis la couche après dépôt pour calculer la contrainte.

### II.3.4. Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est une technique appartenant à la famille des microscopes à balayage de pointe (SPM – Scanning Probe Microscopy), ou plus couramment dit de champ proche. Ils ont tous en commun d'être basés sur des interactions entre une pointe et une surface, un système de détection du mouvement de la pointe et d'utiliser un moteur piézo-électrique qui assure à la fois le balayage de la surface (XY) et permet surtout un asservissement vertical (Z) de cette pointe [Fret04], [AFM98], [Wang97] (Fig.2.22).

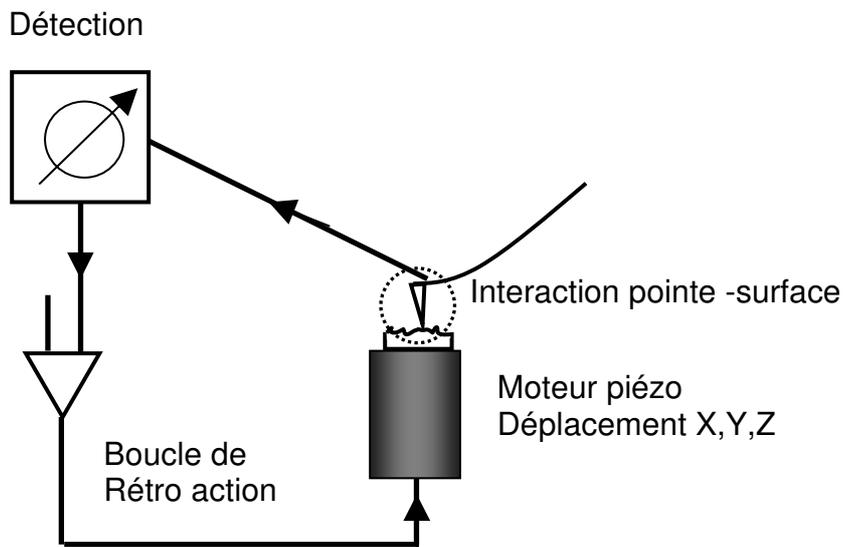


Fig 2.22: Principe du microscope en champ proche (SPM)

Le premier à voir le jour fut le microscope à effet tunnel basé sur l'effet tunnel entre une pointe conductrice et un échantillon conducteur (STM – Scanning Tunneling Microscope). Inventé au début des années 80 par Binnig, Rohrer, Gerber et Weibel [Binn82], il a valu pour ces deux premiers auteurs un prix Nobel en 1986. C'est dans cette même année que Binnig et al [Binn86] développèrent l'AFM.

L'AFM est donc une sonde d'analyse locale permettant d'obtenir des images en 3D de la topographie de surface avec une très haute résolution latérale et verticale à l'échelle nanométrique. La technique présente des atouts majeurs avec sa capacité à fonctionner dans l'air, sous vide, en milieu liquide et sur tous types de surface (isolante, conductrice, molle, etc.). Les interactions pointe-surface sont essentiellement de 2 types :

- les forces d'attraction de type Van der Waals qui représentent une interaction entre deux particules (i,j) à des distances inter atomiques.

- les forces de répulsion qui expriment la répulsion électrostatique quand les nuages électroniques s'interpénètrent.

A grande distance, le terme attractif est majeur tandis que le terme répulsif domine à courte distance. Le potentiel de Lehnard-Jones exprime parfaitement cette règle :

$$\phi_{ij} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = E_{\text{répulsif}}(r) + E_{\text{attractif}}(r) \quad (2.16)$$

La figure suivante (Fig. 2.23) représente le graphe de cette fonction et nous montre que l'AFM peut travailler dans 2 régions distinctes mais suivant des modes différents. A très courte distance, l'appareil fonctionne en mode contact. La pointe "touche" la surface comme dans un profilomètre. Ce mode est rapide, facile à utiliser et est souvent couplé à des mesures de friction (nécessite un détecteur 4 quadrants) ou d'adhérence (courbe de force). A plus longues distances, on privilégie le mode contact intermittent (mode tapping). La pointe oscille au dessus de la surface en tapotant cette dernière à chaque période. Les forces appliquées sur la surface sont considérablement réduites et le temps de contact très court n'induit pas de forces de frottement limitant l'endommagement de la surface. La qualité des pointes tapping lui confère également une meilleure résolution.

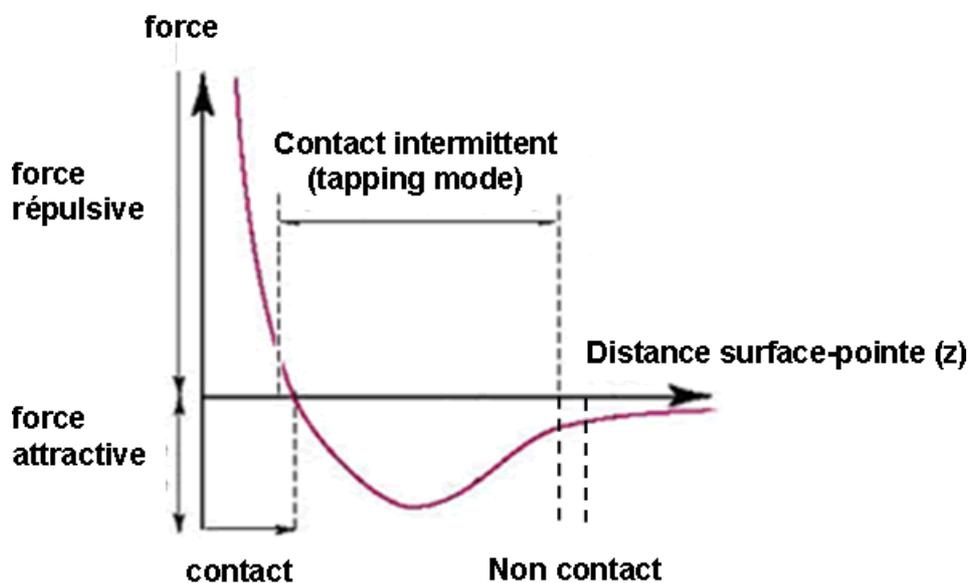


Fig. 2.23: Les différents modes de fonctionnement en fonction de la distance pointe-surface

Le développement considérable autour du microscope à force atomique et en particulier de son mode tapping a permis de développer une sensibilité à la nature du matériau. Notre appareil (Dimension 3100 – VEECO) est doté d'un système Quadrex qui mesure un déphasage entre l'excitation et l'oscillation de la pointe (en cas d'asservissement en amplitude) caractéristique d'une dissipation du système et due à une interaction de nature viscoélastique, adhésive, magnétique ou

encore électrique. Il fournit un contraste supplémentaire dans l'image. C'est ce qu'on appelle l'imagerie de phase. Dans tous les cas, l'opérateur doit garder un œil critique vis à vis de l'image obtenue. Un mauvais réglage des gains de la boucle de contre réaction, de vitesse de balayage ou des effets de convolution de pointe (etc.) sont source de nombreux artefacts.

### II.3.5. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique non destructive d'analyse de la structure cristalline. Un diffractomètre classique ( $\theta$ - $2\theta$ ) dans la géométrie Bragg-Brentano (Siemens D5000) a été utilisé systématiquement pour contrôler la cristallinité de nos films et vérifier la présence de phases ou d'orientations supplémentaires. De longueur d'onde  $\lambda$  voisine du paramètre de maille des cristaux étudiés, le rayonnement utilisé est diffracté selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.17)$$

$n$  ordre de diffraction, et  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement X utilisé,  $d_{hkl}$  distance entre les plans d'indice  $(hkl)$  (Fig. 2.24).

Les diffractogrammes RX présentés au cours de ce travail ont été mesurés avec la longueur d'onde de la transition Ka du cuivre ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$ ) sauf les figures 3.18 à 3.20 concernant les mesures en température réalisées à Versailles où la cathode était du cobalt ( $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1.78897 \text{ \AA}$ ).

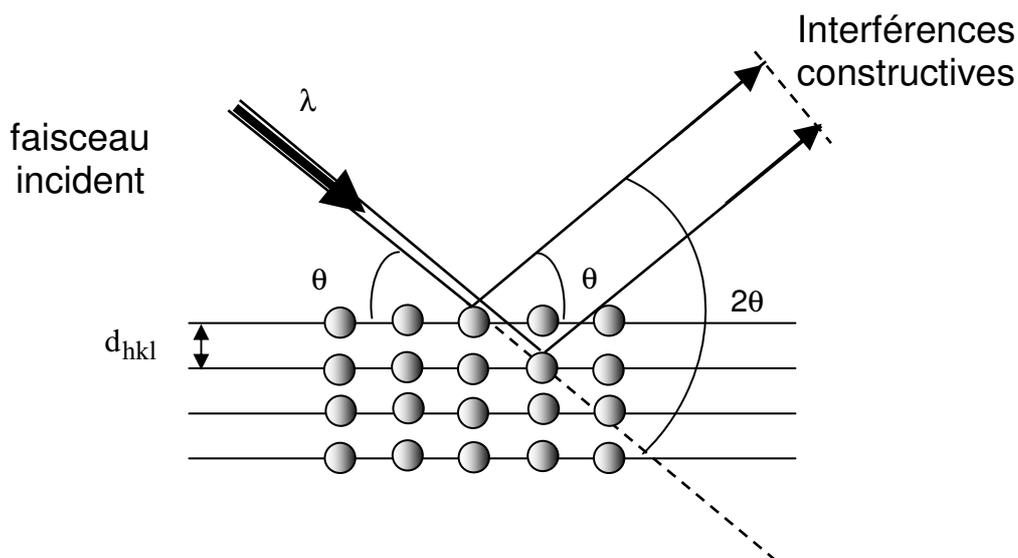


Figure 2.24: Schéma de diffraction de Bragg

D'une manière générale, la mesure des angles renseigne sur la dimension, la forme de la maille et la symétrie du réseau cristallin, les mesures d'intensité sur le motif cristallin et le volume cristallisé. Les diffractogrammes sont alors comparés avec ceux des fiches JCPDS qui fournissent soit le diffractogramme calculé théoriquement, soit un diffractogramme expérimental indexé par ses auteurs. Dans les deux cas, les fiches sont données pour des échantillons massifs polycristallins (assemblée de microcristaux d'orientations aléatoires). Le matériau épitaxié subit l'influence du substrat. Cela conduit à une contraction ou une elongation de la maille de ce dernier et donc à une variation du paramètre de maille. Quand la distance entre plans augmente le décalage se fait vers les petits angles et inversement quand la distance diminue. De plus, une texturation ou une épitaxie limitera le nombre de pics accessibles aux seuls pics correspondant à la diffraction des plans parallèles à la surface. Enfin, la largeur des raies est inversement proportionnelle à la longueur de cohérence des plans considérés, autrement dit à la taille des cristallites. La présence de micro-déformations, liée par exemple à un désaccord de maille entre la couche et le substrat, est également à l'origine d'un élargissement de raie.

Pour contrôler l'épitaxie du matériau déposé sur le substrat, on a utilisé un diffractomètre 4 cercles (Fig. 2.25). L'orientation des axes du plan du film par rapport au substrat n'est pas accessible avec un diffractomètre de type Bragg-Brentano utilisé de manière routinière qui n'autorise que le mouvement de la source et du détecteur dans un même plan. Il faut pour cela utiliser un diffractomètre 4 cercles disposant de 4 degrés de liberté. En se plaçant sur la raie d'un plan asymétrique et en faisant tourner l'échantillon suivant  $\phi$ , on fait apparaître la symétrie et le rapport d'épitaxie entre la couche et le substrat.

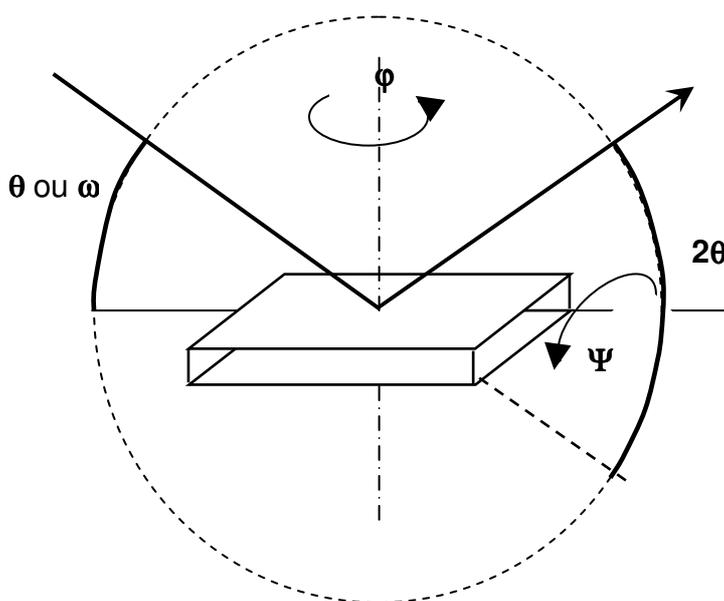


Fig. 2.25: Schéma d'un diffractomètre 4 cercles

Les bases des systèmes de structure perovskite et des techniques d'élaboration et de caractérisation étant posées, les chapitres suivants sont dédiés à la croissance des films de  $\text{SmFeO}_3$  et  $\text{LaNiO}_3$  et de leurs propriétés. Le dernier chapitre est consacré aux multicouches composées par ces deux matériaux afin d'étudier le couplage magnétique entre deux couches séparées par une couche conductrice.

## CHAPITRE III:

### CROISSANCE DES FILMS D'ORTHOFERRITE DE SAMARIUM

La recherche des conditions de dépôt de films minces d'orthoferrite dans le nouveau bâti d'ablation laser a été fortement facilitée compte tenu de la connaissance approfondie de ce système dans l'équipe. Pour preuve, les premiers travaux entrepris par Krishnan et al [Kris95] sur la préparation de film de  $\text{YFeO}_3$  sont datés de 1995. Ils ont été complétés en 1999 par Schmool et al [Schm99a], [Schm99b] avec une étude du magnétisme de différents orthoferrites tels que  $\text{DyFeO}_3$ ,  $\text{GdFeO}_3$ ,  $\text{YFeO}_3$  et  $\text{SmFeO}_3$ . Ils montrent que ces composés présentent un fort champ coercitif [1.5-1.8 T], et plus précisément de 1.65 T pour  $\text{SmFeO}_3$ . A l'origine, la qualité des films était obtenue en suivant deux étapes distinctes, la première consistant à ablater des cibles polycristallines avant d'effectuer, dans un second temps, un recuit sous pression d'oxygène. A partir de 1999, une croissance dite *in situ* a été développée en appliquant une pression d'oxygène pendant le dépôt [Schm99b], [Kell01], [Dumo02]. Au cours de sa thèse, J. Mistrik [Mist02] a défini les conditions optimales de fluence et de température de substrat lors des dépôts de films minces de  $\text{SmFeO}_3$  (SFO) sur silice amorphe en se plaçant dans des conditions fixes de pression d'oxygène (80mTorr). Ses résultats montrent que la température de formation peut être abaissée si on augmente la fluence. Fluence et Température ont finalement un rôle semblable dans le sens où ces deux paramètres apportent l'énergie nécessaire à la diffusion en surface des atomes afin de faciliter leur arrangement. Mais attention, s'il existe des valeurs "seuil" correspondant au seuil d'ablation de la cible et à la température de cristallisation, des phénomènes de "rebond" et de re-évaporation limitent ces dernières et induisent des maxima. La figure 3.1 montre le lien entre fluence et température et fait apparaître une zone grisée qui correspond à la formation de la phase magnétique associée à l'obtention de la structure orthorhombique.

Cette étude a servi de base de travail pour la transposition des conditions de préparation au nouveau bâti d'ablation laser. Les différences majeures entre les deux systèmes sont d'une part le passage d'une géométrie cible-substrat verticale à une géométrie horizontale et surtout le changement du laser Nd:YAG ( $\lambda=355\text{nm}$ ,  $\Delta\tau=6\text{ns}$ ) par un laser KrF ( $\lambda=248\text{nm}$ ,  $\Delta\tau=25\text{ns}$ ). Cette dernière différence est la plus importante car elle entraîne également une modification significative de l'interaction laser-matière au travers de la fluence, qui correspond au rapport entre l'énergie focalisée à la surface de la cible et la taille du spot, deux valeurs qui diffèrent d'un système à l'autre.

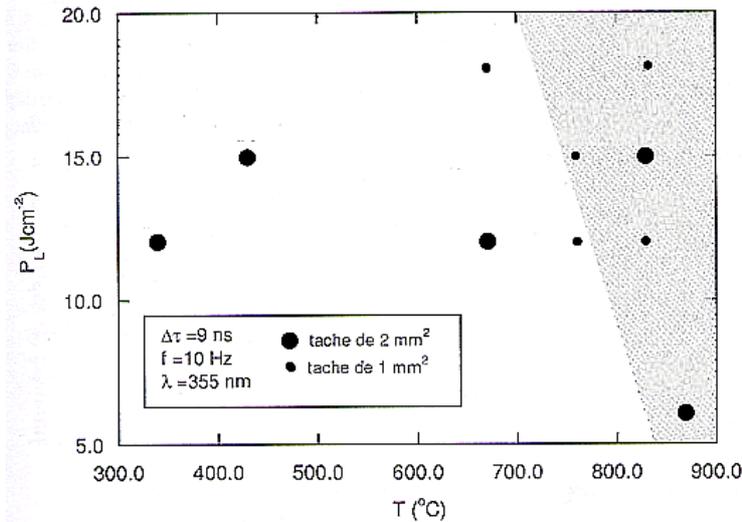


Fig. 3.1: Rôle de la température de substrat et de la fluence du laser sur la cristallinité des films de SFO. La zone grisée correspond aux conditions de dépôt où la cristallisation est observée (extrait de la thèse de J. Mistrik [Mist02]).

Le chauffage des échantillons est également une source de différence bien qu'au final on se réfère toujours à une mesure de température qui ne reflète que la mesure de température de la chaufferette. Il a ainsi été présenté au paragraphe II.2.4.2 que le recuit d'un échantillon dans une pelle évidée permettait sa cristallisation alors qu'il est amorphe après dépôt réalisé à température de chaufferette légèrement supérieure quand celui ci est placé dans une pelle non évidée. La mesure de la température de surface du film peut être considérée comme le "Gaal" de l'élaborateur tant elle est difficile à obtenir précisément.

Dumont et al [Dumo02] ont réalisé, dans l'ancien bâti du groupe, l'épitaxie de couches de  $\text{SmFeO}_3$  sur  $\text{MgO}$  (structure cubique de type NaCl avec  $a=0,421$  nm). Le désaccord de maille entre  $\text{MgO}$  et SFO est important (-9,3%; -6%). Les conditions de dépôt étaient une pression d'oxygène de 6mTorr, une température de 730°C, une fluence de 3 J/cm<sup>2</sup> et une cadence de tir de 5 Hz. Il a été trouvé, que les directions [001] et  $[\bar{1}\bar{1}0]$  du SFO sont colinéaires aux directions [100] et [010] du  $\text{MgO}$ . Les plans  $\text{MgO}$  (001) et SFO (110) sont alors parallèles.

Ce chapitre est découpé en deux parties. Dans un premier temps, une étude des conditions de dépôt telles que la pression d'oxygène, la température et la fluence a été entreprise sur des substrats de silice amorphe. La caractérisation par ellipsométrie *in situ* pendant la croissance et au cours du refroidissement a été effectuée. Dans un second temps, les paramètres optimisés ont été transposés à la fabrication de films sur substrats de  $\text{SrTiO}_3$  (001).

### III.1. Etude des conditions de dépôt sur silice amorphe

Dans les paragraphes suivants, les différentes figures soulignent l'influence des paramètres (temps de dépôt, pression d'oxygène, température de substrat et fluence) sur la cristallisation du composé  $\text{SmFeO}_3$  en ne modifiant qu'un seul paramètre dans chaque série. Certains échantillons

sont donc communs à une ou plusieurs séries. Les expériences présentées dans les trois premiers paragraphes sont les toutes premières réalisées dans le nouveau bâti et ne bénéficient donc pas de tous les "progrès" techniques décrits dans le chapitre 2 et de notre connaissance plus approfondie du système.

### III.1.1. Influence du temps de dépôt

L'indexation des pics de diffraction [Mare70] est donnée (Fig.3.2) sur l'échantillon le plus épais de la série en fonction du temps de dépôt. Ce dernier est obtenu pour un temps de dépôt long (5 heures). Toutes les mesures sont faites dans des conditions expérimentales identiques afin d'établir une comparaison et sont décalées en intensité d'une valeur 200 pour une meilleure lisibilité. Ainsi, un temps de dépôt court, associé à une fluence faible conduit à la fabrication d'un film de faible épaisseur ne permettant pas de se prononcer quant à la cristallisation de la couche. D'une part, la "bosse" entre 15 et 40° est à attribuer au substrat amorphe mais l'échantillon le moins épais (1h de dépôt) présente néanmoins un épaulement dans la gamme [30-35°], correspondant aux pics les plus intenses du SFO indexés en encart.

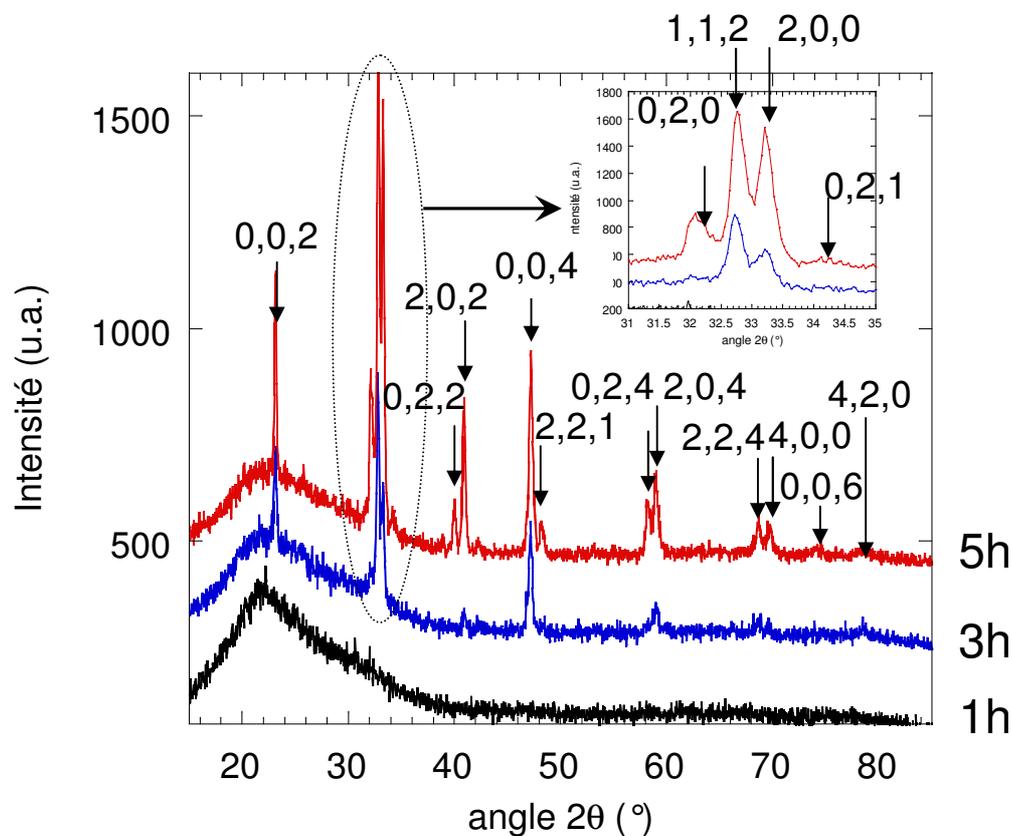


Fig. 3.2 : Influence du temps de dépôt. Les échantillons de SFO sont élaborés à  $T=825^{\circ}\text{C}$  sous une pression d'oxygène de  $40\mu\text{bar}$  et une puissance de laser fixée à  $200\text{mJ}$  avec une cadence de  $5\text{Hz}$

### III.1.2. Influence de la température de substrat

La figure 3.3 montre l'influence de la température sur la cristallisation. Il apparaît que pour une température de 750°C, la cristallisation est faible, le diffractogramme ne présentant qu'une "bosse" dans la gamme [30-35°]. Cette température peut être considérée comme une limite inférieure de la gamme de température de cristallisation. A des températures supérieures, les échantillons sont polycristallins et au delà de 800°C, il n'y a plus d'évolution notable ce qui permet de considérer cette température comme la température optimale de croissance dans ces conditions de pression.

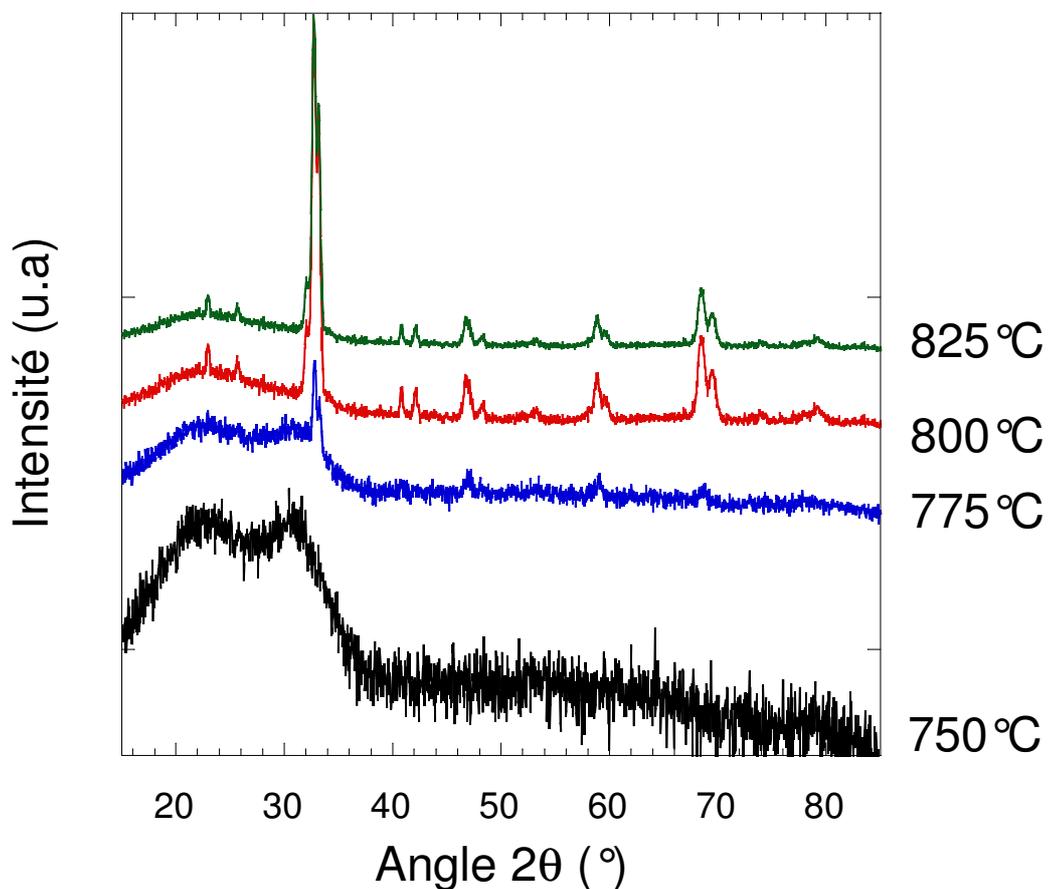


Fig. 3.3: Influence de la température de substrat. Les échantillons de SFO sont élaborés pendant 3 heures sous une pression d'oxygène de 40μbar et une puissance de laser fixée à 400mJ avec une cadence de 5Hz.

### III.1.3. Influence de la pression d'oxygène

La pression d'oxygène a une influence notable sur la cristallisation comme l'indiquent les diffractogrammes reportés sur la figure 3.4. Une faible pression améliore cette dernière et semble,

plus particulièrement, favoriser une texturation suivant  $c$ . A la pression de  $15 \mu\text{bar}$ , les pics des plans  $(0,0,2)$  et  $(0,0,4)$  sont exaltés tandis qu'ils disparaissent pour des pressions de  $65 \mu\text{bar}$ .

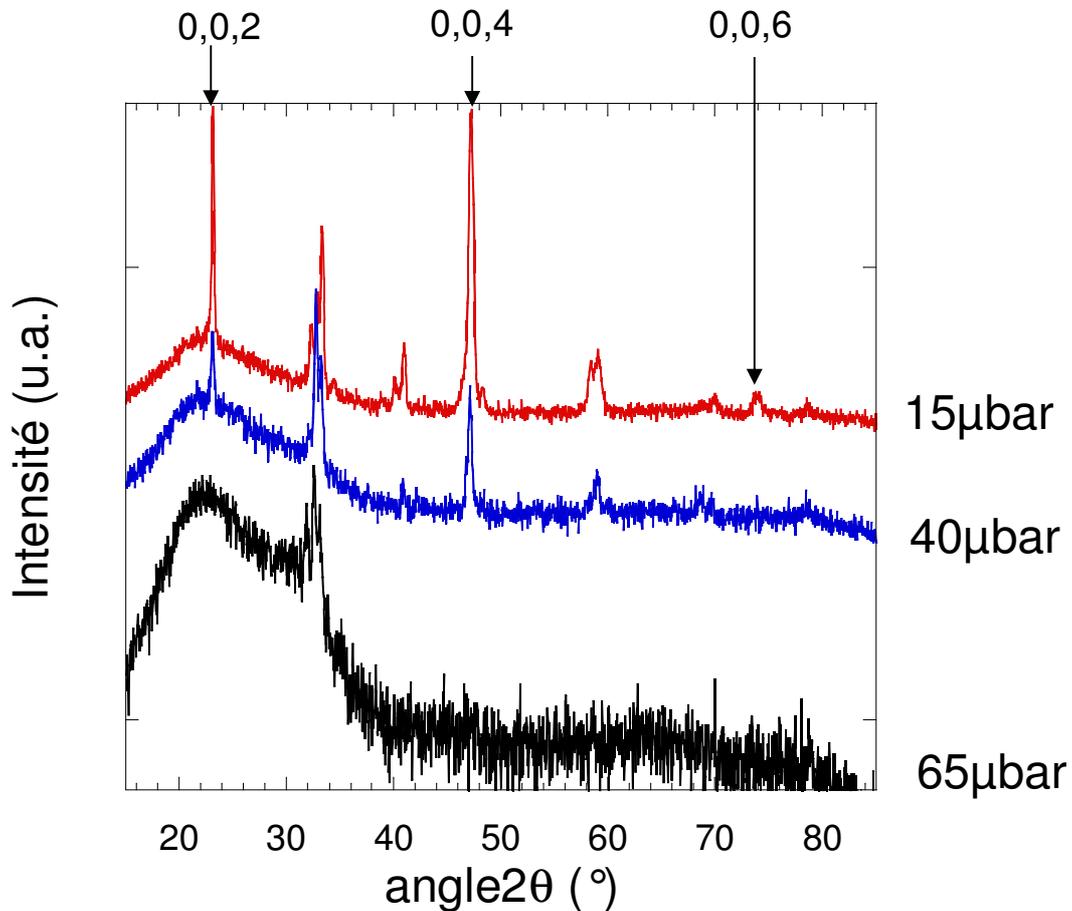


Fig.3.4: Influence de la pression d'oxygène. Les échantillons de SFO sont élaborés pendant 3 heures à une température de  $825^\circ\text{C}$  et une puissance de laser fixée à  $200\text{mJ}$  avec une cadence de  $5\text{Hz}$ .

#### III.1.4. Influence de la fluence

La fluence laser a été étudiée en modifiant la puissance de sortie du laser. En se référant au tableau présenté au paragraphe II.2.1, il est possible de remonter à la fluence par connaissance de la position de la lentille et donc de la surface du spot laser sur la cible. Dans notre cas, toutes les expériences ont été réalisées pour une position fixée à la valeur 7. La correspondance entre la puissance et la fluence est reportée dans le tableau ci dessous :

Puissance de sortie (mJ)	600	500	450	400	300	200
Fluence (pos.7) ( $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	2.60	2.20	1.95	1.70	1.30	0.90

La figure 3.5 montre l'effet de la fluence sur la cristallisation.

Si pour des énergies de sortie laser de 600 et 450 mJ, on voit clairement des pics de diffraction, les puissances inférieures, 300 et 200 mJ, ne laissent apparaître qu'un épaulement dans la gamme [30-35°]. Il est probable que la cristallisation existe mais malheureusement, l'épaisseur du film est trop faible pour obtenir un diffractogramme sans ambiguïté, c'est à dire avec des pics de diffraction clairement identifiés. Un temps de dépôt plus long (3h) dans les mêmes conditions (cf. expérience précédente à 40 $\mu$ bar), confirme l'obtention de la cristallisation pour une faible fluence (0.9J/cm<sup>2</sup>, e.g. 200mJ). La mise en place de l'ellipsomètre devrait permettre de s'affranchir des effets d'épaisseurs du film en contrôlant ce dernier paramètre en cours de croissance.

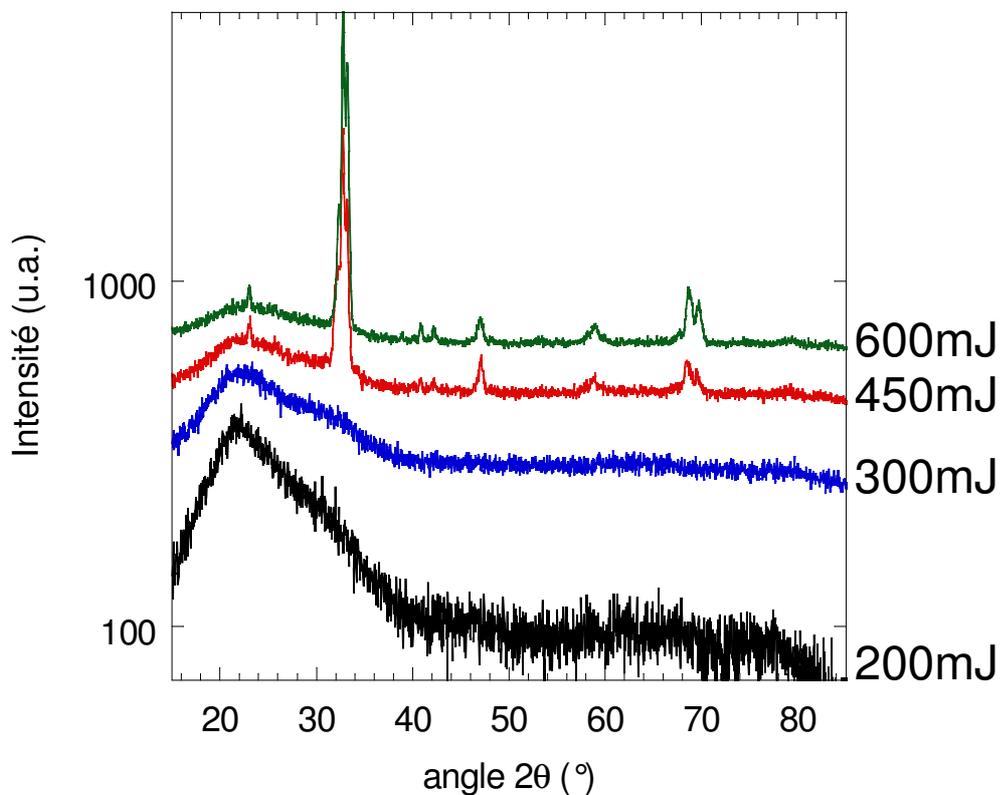


Fig.3.5: Influence de la puissance du laser. Les échantillons de SFO sont élaborés pendant 1 heure à une température de 825°C et une pression de 40  $\mu$ bar. La cadence de tir est fixée à 5Hz.

D'autre part, nous avons observé que la présence de microfissures, pouvant être associée à la réorientation de spin du SmFeO<sub>3</sub> [Mist02], constitue un indicateur qualitatif de la cristallisation. Nous avons regardé, à l'aide d'un microscope optique, la surface des échantillons refroidis de la série en fonction de la puissance laser (Fig.3.6). Si la taille et le nombre de fissures semblent être liés à l'épaisseur du film, la forme de la fissure est vraisemblablement dépendante de la texturation du matériau.

La série en fonction de la pression d'oxygène (Fig.3.7) met d'avantage en évidence ce phénomène.

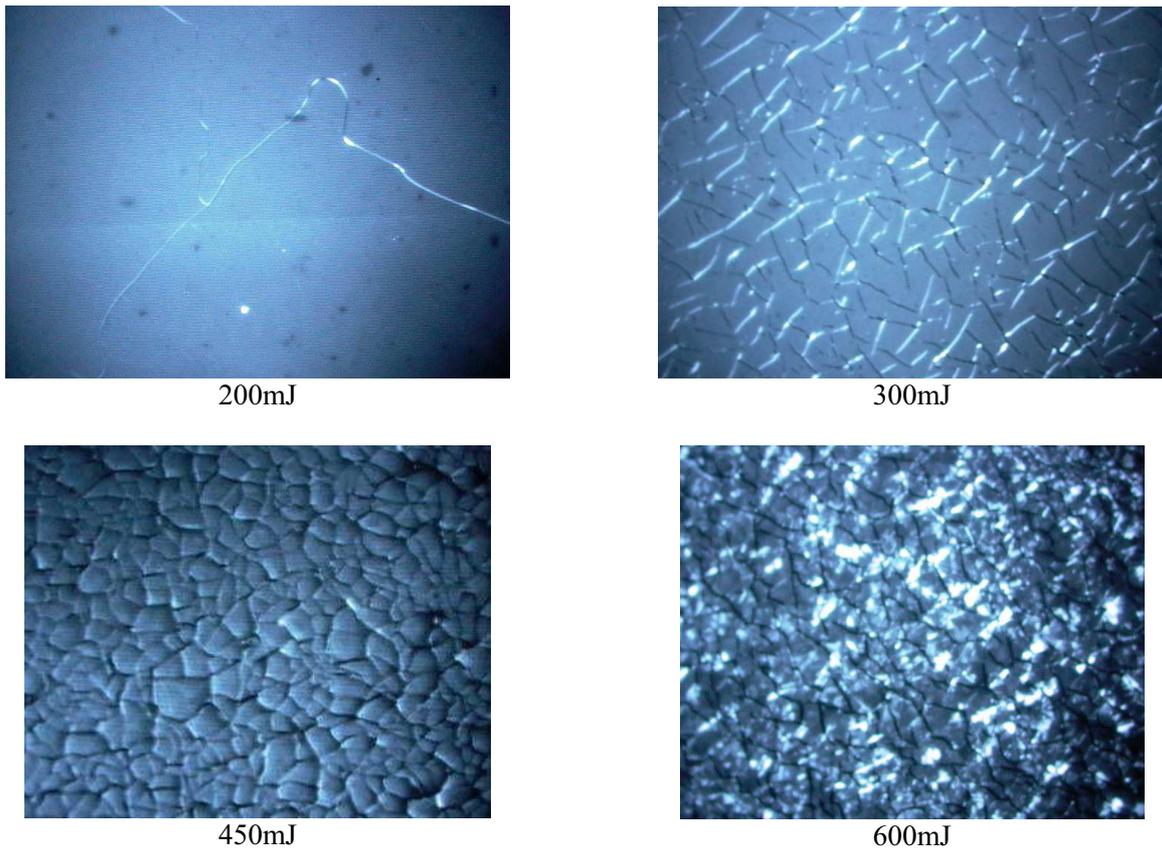


Fig.3.6: Observation au microscope optique de l'état de surface des films de SFO de la série en fonction de la puissance du laser (825°C/40μbar/5Hz/1h).

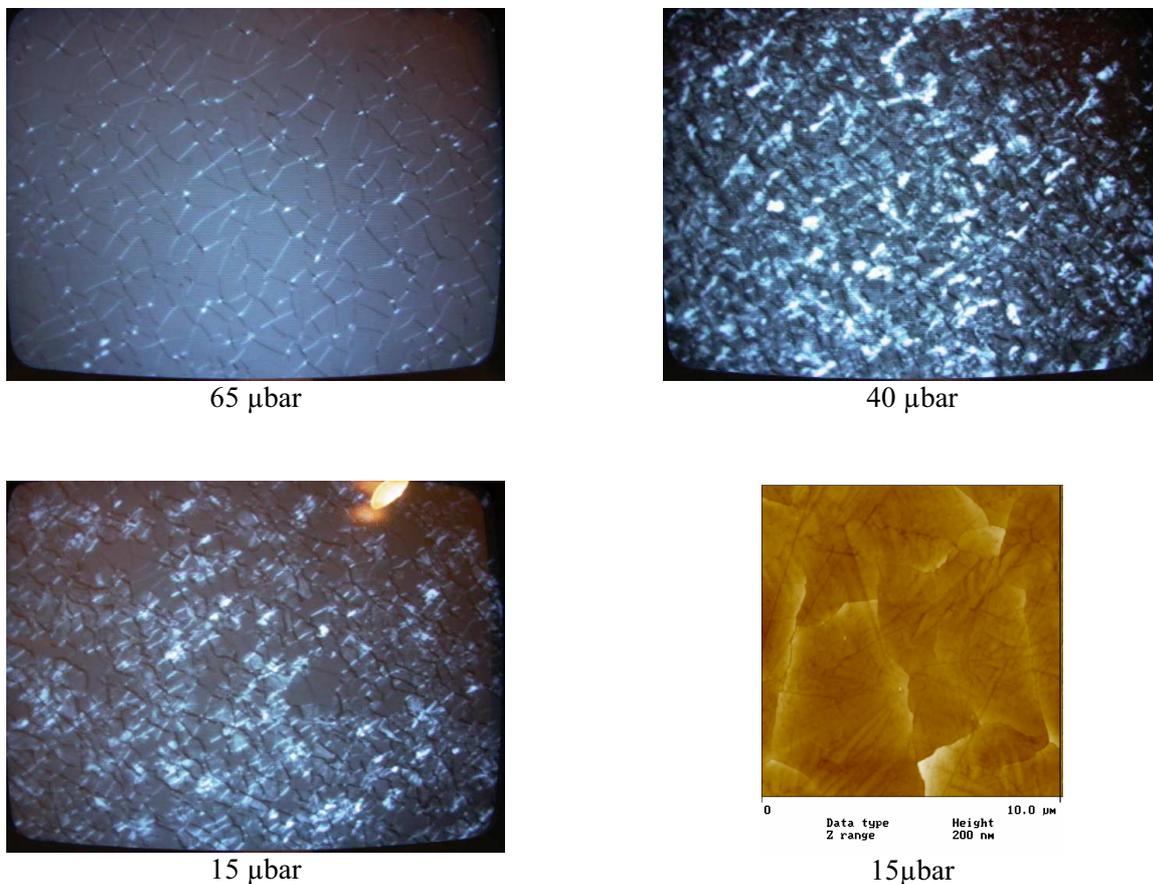


Fig.3.7: Observation au microscope optique et AFM de l'état de surface des films de SFO de la série en fonction de la pression d'oxygène (825°C/200mJ/5Hz/3h).

L'observation au microscope optique rend compte d'une modification de la forme de la fissure, qui est étirée préférentiellement selon une direction. La topographie des films, étudiée par AFM, montre pour l'échantillon 15 $\mu$ bar de la série en pression d'oxygène, une hauteur de marche de la fissure qui peut atteindre des valeurs de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Finalement, de cette étude, nous pouvons affirmer à l'instar des conclusions de J. Mistrik que la température de dépôt est l'élément clé pour obtenir une bonne cristallisation du SmFeO<sub>3</sub> sur silice amorphe. Il est possible d'abaisser cette température en augmentant la fluence mais il est toujours préférable de travailler à basse fluence afin d'éviter l'arrachage de grains de la cible, comme tend à le montrer la figure 3.8. En effet, pour des conditions de dépôt identiques, la diminution d'un facteur 2.25 de la puissance (450mJ à 200mJ) permet d'obtenir des surfaces exemptes de grains.

La rugosité du film ne peut être prise ici en considération du fait de la présence des fissures qui peuvent biaiser les valeurs de RMS (Root Mean Square). La pression d'oxygène semble avoir un impact non négligeable sur la texturation du matériau mais d'autres considérations, en particulier la fabrication de multicouches, nous oblige à rechercher des conditions de dépôt relativement proches pour les différents systèmes.

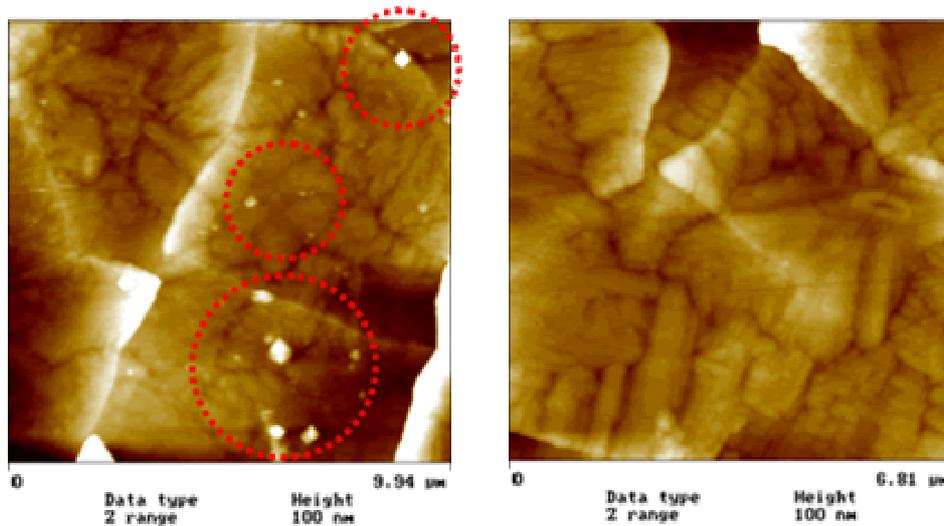


Fig.3.8 : Images AFM de la surface de films de SFO.

A gauche, l'échantillon: 825°C/450mJ/1h/40 $\mu$ bar,

A droite l'échantillon:825°C/200mJ/3h/40 $\mu$ bar. Hormis les fissures, les grains présents sur l'échantillon dans les cercles) observés à forte fluence pourraient provenir de l'arrachage de grains de la cible.

### III.1.5. Suivi de la croissance par ellipsométrie *in situ*

Depuis sa réception en juillet 2000, l'ellipsomètre à analyseur tournant (SENTECH 850) a permis de constituer une base de données des constantes optiques d'oxydes magnétiques [Mist01], [Negu03] et en particulier des orthoferrites (Fig.3.9). Dahoo et al [Daho04a] ont montré également un effet de basse dimensionnalité sur les valeurs des constantes optiques dans le domaine spectral

[450-850nm] de films minces (200-400nm) de  $\text{SmFeO}_3$ . Depuis 2003, l'ellipsomètre est installé sur le bâti de croissance<sup>1</sup>. Les tests préliminaires ont montré qu'il est possible de suivre la croissance d'un film quelque soit la température, de manière indépendante de la pression dans l'enceinte et sans arrêter le tir laser. Les mesures à haute température autorisent également à suivre le refroidissement. Les indices optiques et l'épaisseur du film peuvent ainsi être déterminés tout au long de l'expérience.

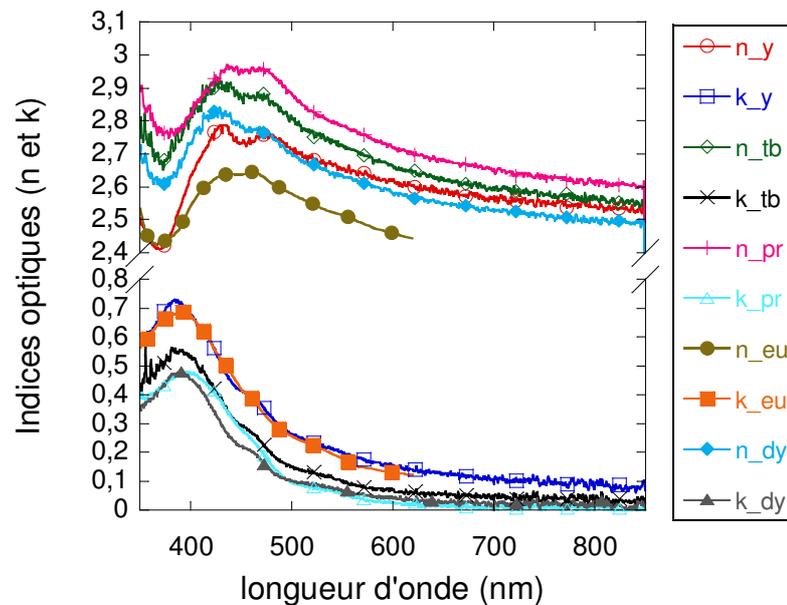


Fig.3.9: Indices optiques d'orthoferrites  $\text{RFeO}_3$ ,  $\text{R} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Dy}$ . Les données sont issues de mesures expérimentales à température ambiante par ellipsométrie sur des facettes (001) de monocristaux massifs [Mist02] ou dérivées par Kahn et al. [Kahn69] à partir de mesures de réflectivité.

### III.1.5.1 Détermination des constantes optiques mesurées en fin de dépôt et après refroidissement

Les paramètres ellipsométriques de trois échantillons d'épaisseurs croissantes et les ajustements obtenus sont présentés sur la figure 3.10. On constate la présence d'oscillations dans la gamme [400-850nm] associées à un phénomène d'interférences de lame mince. Le nombre d'oscillations dans cette gamme croît avec l'épaisseur du film.

L'ajustement des paramètres ellipsométriques est obtenu en considérant un modèle d'empilement de couches (Fig. 3.11), c'est à dire un film mince de  $\text{SmFeO}_3$  d'épaisseur et de constantes optiques à déterminer, sur un substrat de silice de 0.5mm dont les indices  $n_0$  et  $k_0$  sont déduits des mesures ellipsométriques.

<sup>1</sup> Réalisation Pascal Rocher, stagiaire de Licence (LIOVIS) du 10/02 au 30/09/2003

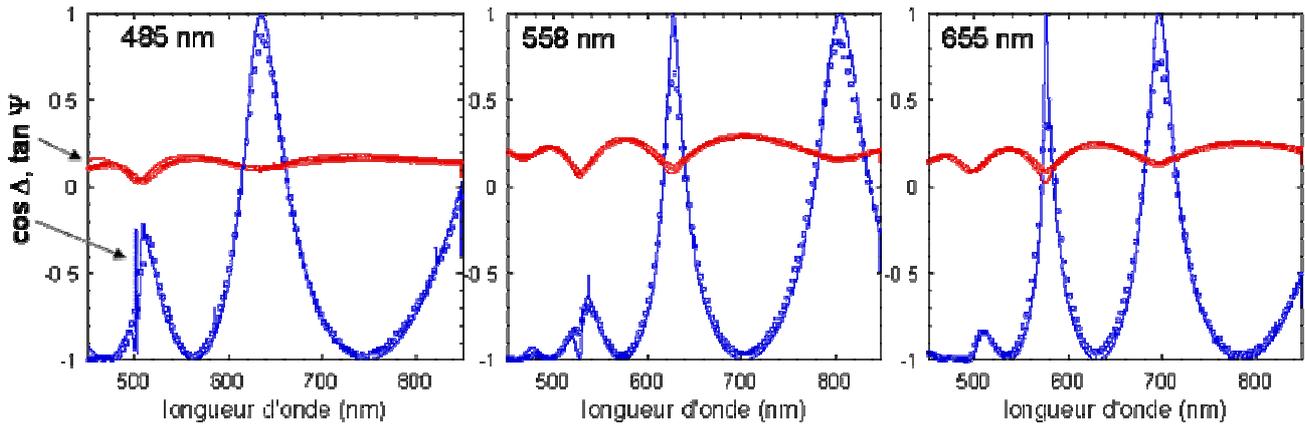
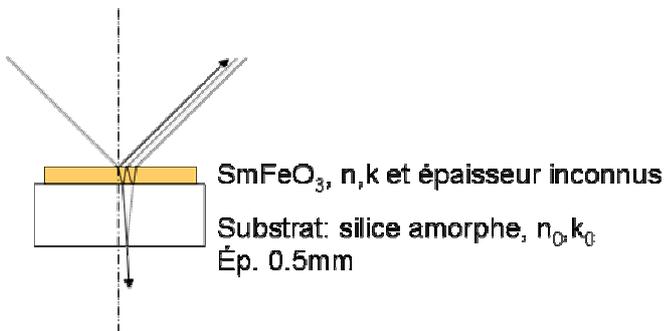


Fig3.10: Paramètres ellipsométriques expérimentaux de  $\cos \Delta$  (cercle) et  $\tan \Psi$  (carré) de 3 échantillons de  $\text{SmFeO}_3$  sur silice de différentes épaisseurs. Les courbes superposées (lignes continues) représentent le résultat des ajustements. Les épaisseurs notées sont les épaisseurs ajustées à comparer avec les épaisseurs mesurées au profilomètre qui sont, pour les échantillons les plus épais, respectivement  $538\text{nm}$  et  $617\text{nm} \pm 15\text{nm}$ .

Dans notre cas, on tient compte d'une réflexion face arrière du substrat. Les indices optiques de la plupart des matériaux diélectriques tel que le  $\text{SmFeO}_3$  peuvent être décrits par une fonction polynomiale. La plus connue et la plus largement utilisée pour les matériaux transparents est la relation de Cauchy dont le domaine de validité est typiquement compris entre  $500\text{nm}$  et  $900\text{nm}$ . Les équations s'expriment sous la forme suivante:



$$n(\lambda) = n_0 + \frac{n_1}{\lambda^2} + \frac{n_2}{\lambda^4} \quad (\lambda \text{ en nm}) \quad (3.1)$$

$$k(\lambda) = k_0 + \frac{k_1}{\lambda^2} + \frac{k_2}{\lambda^4}$$

Fig 3.11: Modèle d'empilement de couches utilisé lors de l'ajustement. Les indices optiques,  $n$  et  $k$ , sont décrits par les relations de Cauchy (3.1).

L'ajustement est réalisé par le biais du logiciel commercial Spectra Ray associé à l'ellipsomètre dans la gamme  $[450-850\text{nm}]$ . La limite inférieure est également conditionnée par la bande d'absorption du  $\text{SmFeO}_3$  pour des longueurs d'onde inférieures à  $400\text{nm}$  comme présenté sur la figure 3.12.

L'algorithme utilisé est du type Simplex. Les paramètres ajustables sont  $n_0, n_1, n_2, k_0, k_1, k_2$  et l'épaisseur. Une fois ces paramètres calculés, il est possible de remonter aux  $n$  et  $k$  de la couche de SFO (Fig.3.13).

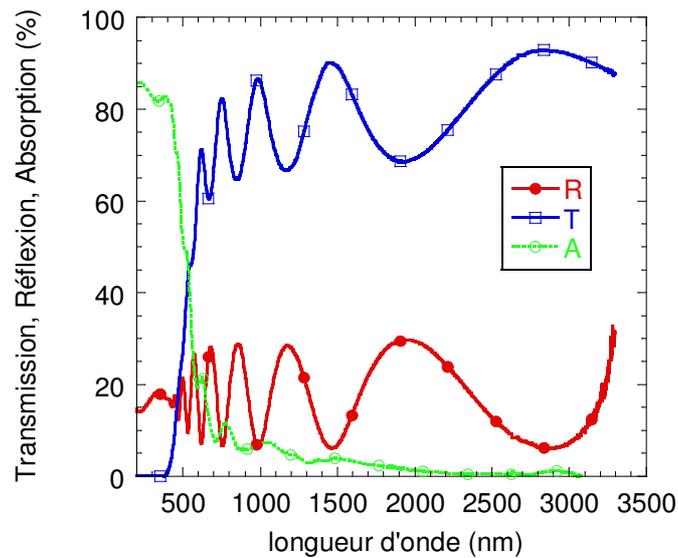


Fig. 3.12: Transmission, réflexion et absorption de l'échantillon d'épaisseur 655 nm, mesurées au spectrophotomètre (Perkin Elmer – Lambda 950).

On constate également un effet de basse dimensionnalité sur la valeur de l'indice de réfraction  $n$ . L'évolution en fonction de la longueur d'onde suit le même profil que les indices du  $\text{DyFeO}_3$  pris ici comme exemple. La dispersion, bien que relativement faible sur des échantillons plus épais ( $\sim 0.1$ ) c'est à dire se rapprochant des valeurs du massif, peut s'expliquer par la concomitance du caractère anisotrope de  $\text{SmFeO}_3$  et de l'état polycristallin de nos films.

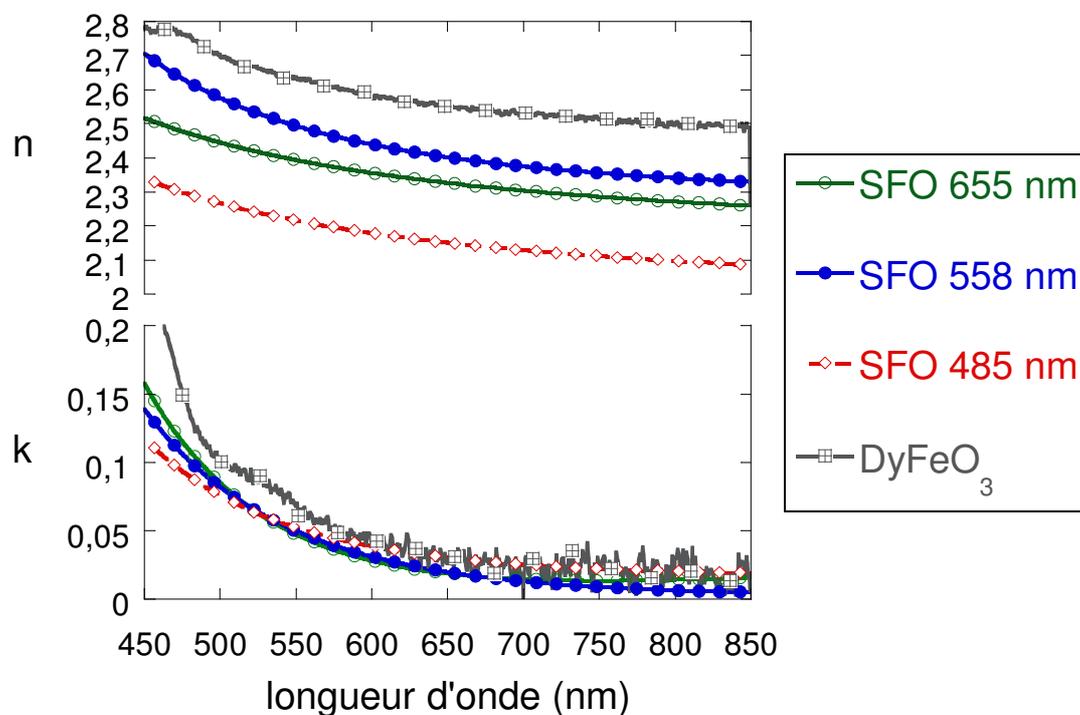


Fig. 3.13: Détermination des indices optiques  $n$  et  $k$  à partir des mesures ellipsométriques *in situ* et d'un ajustement par le modèle présenté Fig 3.11. Les relations de Cauchy sont utilisées pour décrire la relation de dispersion du  $\text{SmFeO}_3$ .

## III.1.5.2 Suivi de l'épaisseur en cours de dépôt

Sur la figure 3.14 est tracée l'évolution des paramètres ellipsométriques  $\cos \Delta$  et  $\tan \Psi$  au cours du dépôt du  $\text{SmFeO}_3$  sur silice.

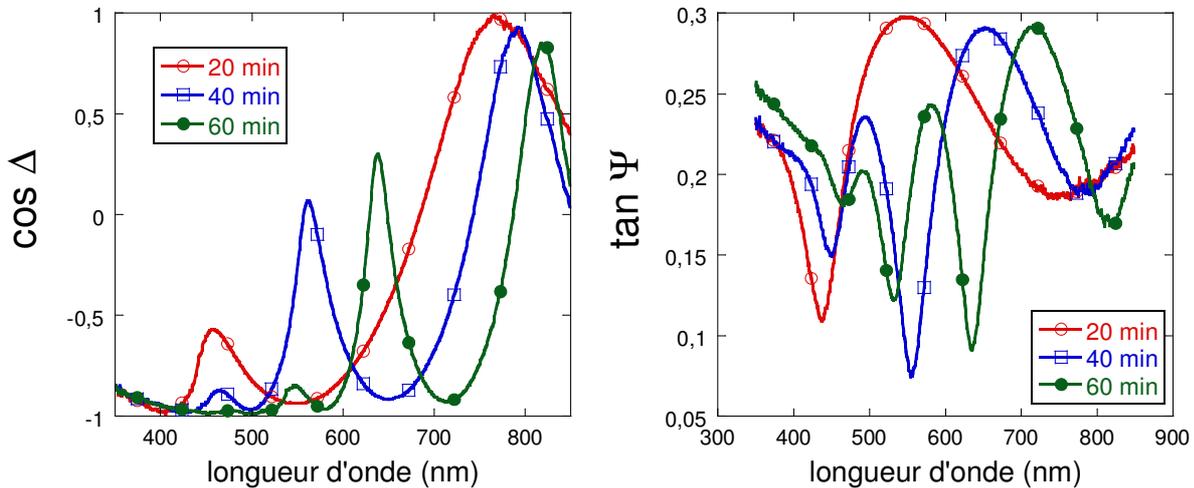


Fig.3.14: Evolution des paramètres ellipsométrique au cours de la croissance du  $\text{SmFeO}_3$  à  $800^\circ\text{C}$  sous  $40\mu\text{bar}$  d' $\text{O}_2$ .

A partir des paramètres ellipsométriques et des indices optiques de  $\text{SmFeO}_3$  calculés précédemment, l'épaisseur du film est ajustée en utilisant le modèle simple d'empilement de couches où seule l'épaisseur du film est variable ce qui permet un ajustement rapide (quelques secondes) en cours de dépôt. Deux cas de figures sont présentés : (i) calcul avec les indices optiques pris à température ambiante sur le même échantillon (558nm) et (ii) à partir des indices d'un échantillon plus mince (485nm- noté "low index" sur le graphe: Fig.3.15). On montre ainsi que l'estimation de l'épaisseur est très liée aux valeurs des indices de la couche (et aussi à celle du substrat). La détermination de l'épaisseur est donc "modélo-dépendante" mais il est intéressant de noter pour la suite (cf. §.V) que l'erreur commise diminue quand l'épaisseur diminue. D'autre part, parce qu'ici la variation est linéaire, l'utilisation des indices optiques du  $\text{SmFeO}_3$  proche du massif permet une bonne estimation de l'épaisseur finale mesurée par profilométrie. Une autre source d'erreur sur les indices est la température à laquelle ils sont calculés. De plus, la dilatation de la couche devrait également être prise en compte pour plus de précision. En dépit de toutes ces approximations, on voit que les valeurs d'indices faibles entraînent une majoration systématique de la détermination de l'épaisseur si on se réfère aux mesures profilométriques ( $538 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$ ). L'estimation de l'erreur est de l'ordre de 5% par cette méthode.

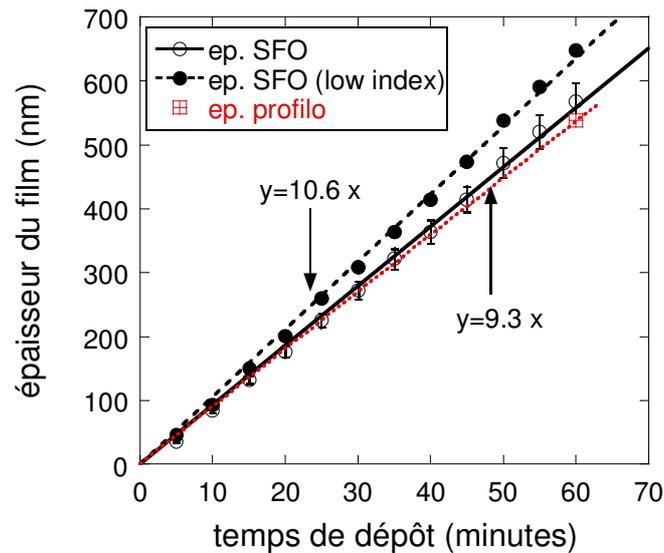


Fig. 3.15: Détermination de l'épaisseur du film de  $\text{SmFeO}_3$  en cours d'élaboration par ellipsométrie spectroscopique in situ en utilisant les valeurs des indices optiques du  $\text{SmFeO}_3$  calculés pour l'échantillon d'épaisseur 558nm (cercles) et pour l'échantillon d'épaisseur 485 nm (points pleins)

### III.1.5.3 Etude du refroidissement

Les paramètres ellipsométriques sont également mesurés au cours du refroidissement. La figure 3.16.a montre des différences significatives entre les paramètres ellipsométriques à haute et basse température. Premièrement, les pics se décalent vers les plus faibles longueurs d'onde. Ensuite, l'amplitude des pics concernant le paramètre  $\cos \Delta$  augmente à partir d'une température inférieure à  $600^\circ\text{C}$ . La différence d'amplitude est d'autant plus marquée que la position du pic se situe vers les basses longueurs d'ondes. Les courbes obtenues à différentes températures sont ajustées avec le modèle précédemment exposé entre 450 nm, afin de tenir compte du pied de courbe, et 850 nm. L'épaisseur est calculée à haute température et est limitée par la suite dans un intervalle défini par [valeur haute température  $\pm 1\%$ ]. A partir des valeurs  $n_0$ ,  $n_1$  et  $n_2$  du modèle de Cauchy, l'indice de réfraction est calculé pour  $\lambda=600\text{nm}$  et  $\lambda=800\text{nm}$  (Fig. 3.17.a). Un changement de pente de l'indice de réfraction apparaît à une température d'environ  $600^\circ\text{C}$ . c'est également à partir de cette température qu'on observe une augmentation de l'amplitude du pic  $\cos \Delta$  à  $\sim 500\text{nm}$ ). L'ajustement a été réalisé sur deux échantillons présentant les mêmes conditions de dépôt mais avec des vitesses de refroidissement différentes (Fig. 3.17.b). Pour le premier échantillon, un changement de vitesse de refroidissement a été malheureusement programmé à  $600^\circ\text{C}$ , ce qui explique le point d'inflexion à cette température observable dans la figure (3.17.b). Dans l'expérience suivante (Ech.2), la vitesse de refroidissement est plus rapide avec un changement de vitesse à basse température ( $<200^\circ\text{C}$ ). Cette seconde expérience permet d'exclure un

effet du changement de la vitesse de refroidissement dans le comportement de l'indice en fonction de la température. Les épaisseurs finales des échantillons sont respectivement 485 et 474 nm.

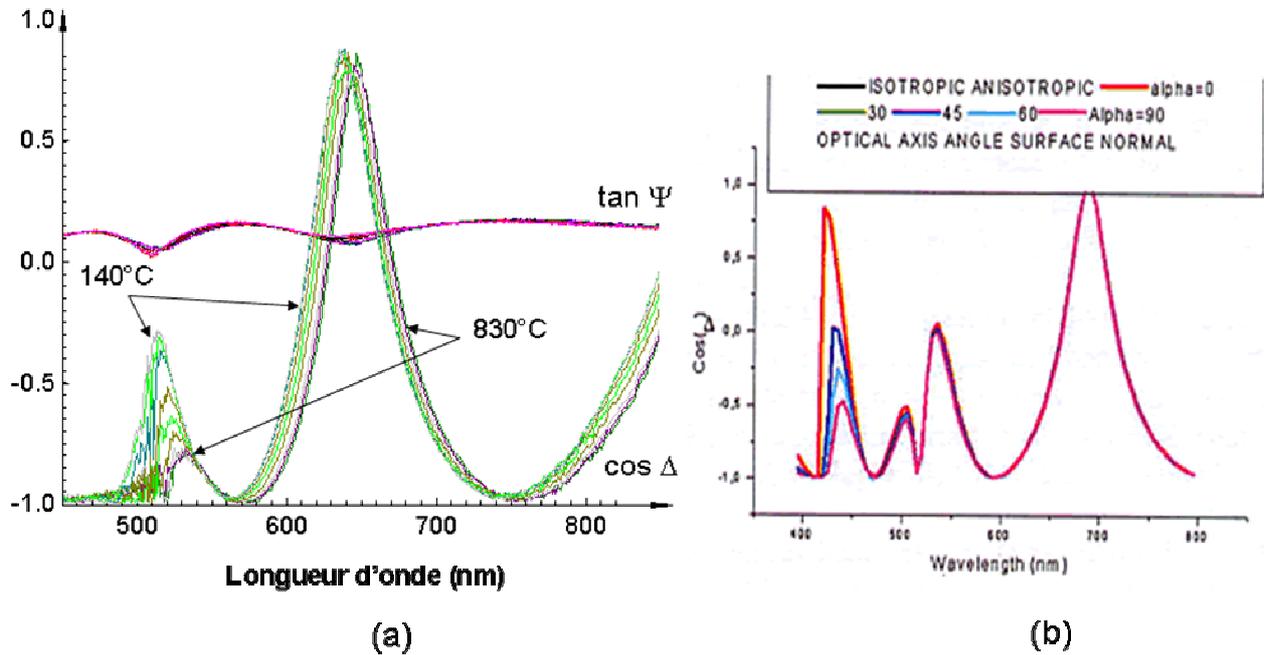


Fig.3.16: (a) Suivi du refroidissement sur les paramètres ellipsométriques de l'échantillon 1 (SFO sur silice). Le déplacement des pics vers la gauche est lié à la dilatation. L'augmentation de l'amplitude du pic aux environs de 500nm est modélisé sur le graphe de droite (b) et démarre autour de 600nm. (b) Modélisation du  $\cos \Delta$  versus la longueur d'onde en supposant le passage d'une phase optiquement isotrope à une phase optiquement anisotrope.

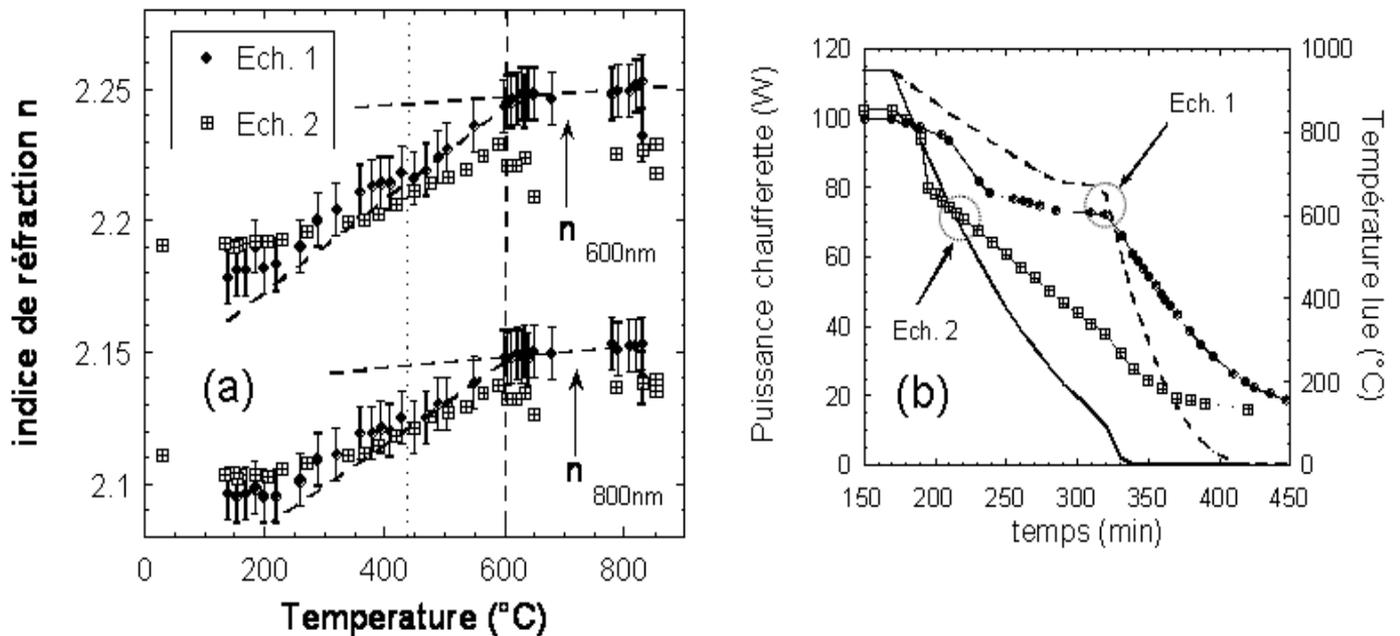


Fig. 3.17: (a) Indice de réfraction  $n$  calculé à  $\lambda=600$  et  $800$ nm pour deux échantillons de SFO sur silice. Les lignes pointillées sont des guides de lecture. (b) Vitesses de refroidissement des échantillons notés 1 et 2 (ordonnée de gauche &- marqueurs) comparé à la puissance de chauffe appliquée (ordonnée de droite & lignes). Les vitesses de refroidissement présentent 2 rampes avec un changement de pente à 600°C pour l'échantillon 1 uniquement et à 100°C pour l'échantillon 2.

Une modélisation consistant à supposer que le matériau passe d'une structure cubique à une structure orthorhombique avec l'abaissement de la température, donc d'une phase optiquement isotrope à une phase optiquement anisotrope permet de reproduire l'allure des paramètres ellipsométriques observées [Daho04b] (Fig.3.16.b). Afin de vérifier cette hypothèse, des mesures de diffraction des rayons x ont été réalisées.

### III.1.6. Etude thermique par DRX

Afin de confirmer l'hypothèse présentée précédemment, des mesures de thermodiffraction sous air ont été réalisées sur un diffractomètre Siemens D5000 équipé d'une cellule haute température et en utilisant la radiation  $K\alpha$  du Cobalt  $\lambda_{Co\ K\alpha}=1.78897\text{\AA}$ . La figure 3.18 présente les diffractogrammes obtenus aux températures de 100 et 800°C lors de la montée en température. La première constatation est, que contrairement à notre attente, il n'y a pas disparition de pics liée au passage d'une structure orthorhombique vers une structure cubique (e.g. un abaissement de la symétrie). A partir des pics (002), (020) et (200), les paramètres de mailles sont calculés et une estimation du volume de la maille est donnée (Fig.3.19.). Le graphe présente deux régressions linéaires calculées à partir de l'ambiante jusqu'à la température de 200°C et sur les points au dessus de 600°C. Deux températures critiques, 240°C-260°C et 580°C, sont ainsi mises en évidence.

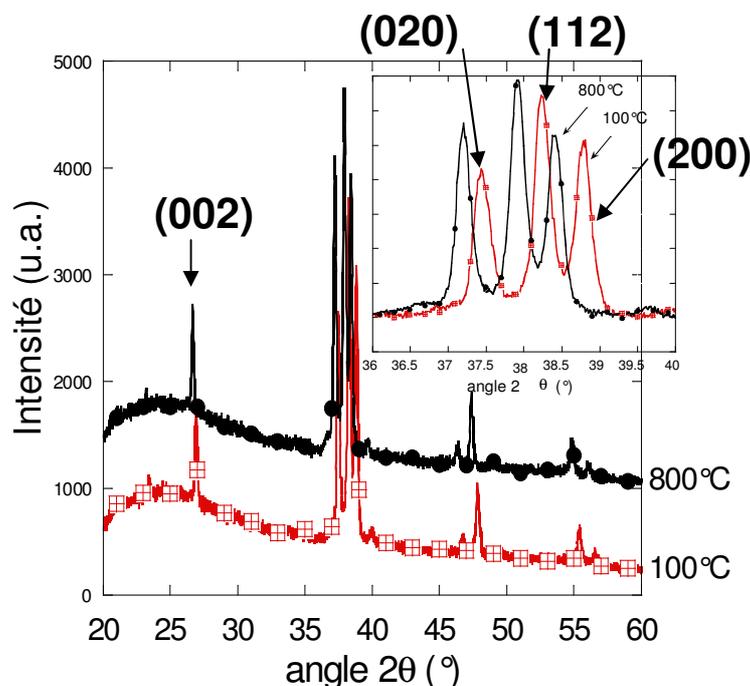


Fig. 3.18: Diffraction des rayons en température de l'échantillon SFO sur silice (noté 2 en ellipsométrie). Les intensités sont décalées entre les deux températures sur le graphe principal. En encart est présenté un agrandissement de la gamme [36-40°]. (Longueur d'onde  $CoK\alpha=1,79\text{ \AA}$ )

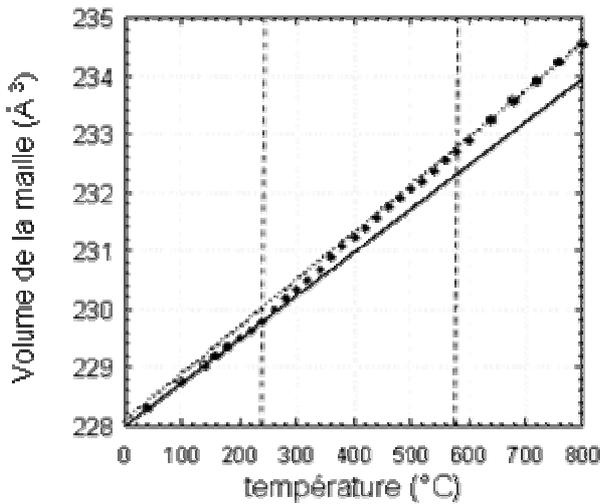


Fig. 3.19: Variation du volume de la maille en fonction de la température. Le volume théorique à température ambiante est  $233.06 \text{ \AA}^3$  (ICSD 74-1474)

D'autre part, un agrandissement de la gamme d'angle  $2\theta$  [36-40°] (Fig 3.18) révèle une croissance différente du pic de la famille des plans (020) et dans une moindre mesure du pic des plans (112). A partir de cette observation, les aires de chaque pic sont calculés et tracés sur la Fig.3.20. Ainsi, deux points d'inflexion, les plus évidents, apparaissent pour les températures de 260 et 480°C. Dans cette expérience plus particulièrement dédiée aux poudres, l'échantillon est posé sur un barreau de platine. De plus, le détecteur (M Braun linear sensitive detector) est un détecteur linéaire ce qui implique que les effets de dilatation sur un système en couche mince sont moins bien maîtrisés. L'expérience de diffraction des RX a été reconduite sur un échantillon de 614nm d'épaisseur sur un diffractomètre spécifique pour ce type d'analyse [Fran06]. Le porte échantillon et le four sont conçus pour compenser les effets de dilatation thermique. Un analyseur graphite (002), associé à une fente de 0.2mm, permet de collecter les données. L'analyse a été réalisée dans la gamme [30-35°] (utilisation de la raie  $K\alpha$  Cu). Après traitement, les paramètres de maille a et b sont tracés en fonction de la température (Fig.3.21).

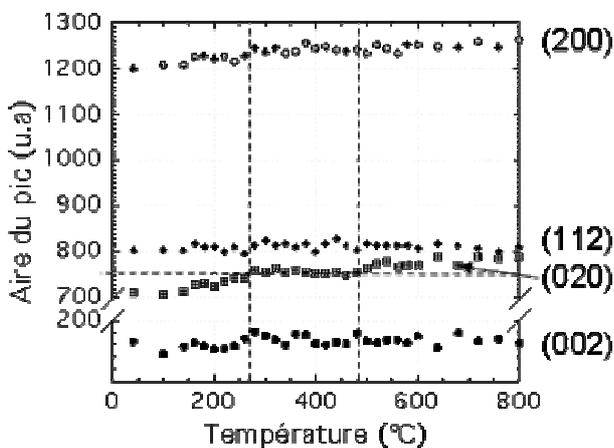


Fig 3.20: Variation des aires des pics des plans (200), (112), (020) et (002) en fonction de la température

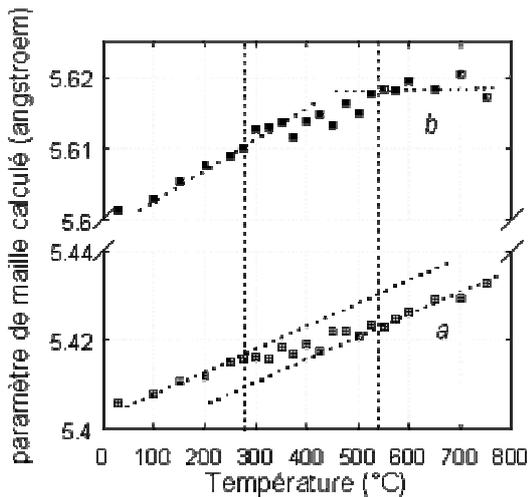


Fig. 3.21: Variation thermique des paramètres de maille  $a$  et  $b$ , tirés de l'analyse des plans (200) et (020). Les paramètres de maille [Gell56] sont  $a=5.394 \text{ \AA}$  et  $b=5.592 \text{ \AA}$

Une fois encore, on distingue deux températures aux alentours de 280 et 540°C pour lesquelles un phénomène semble se produire. De ces expériences de DRX en température, l'hypothèse d'un changement structural d'un système orthorhombique à un cubique n'est pas validée mais des anomalies significatives sont démontrées dans la dilatation de la maille. Il faut maintenant s'interroger sur l'exactitude de la mesure de température de surface du film. En considérant la température de surface bien inférieure à celle de la chaufferette, c'est à dire de notre lecture, on peut alors associer à ces deux températures, les température de Curie ( $T_c=674\text{K}$ ,  $\sim 400^\circ\text{C}$ ) [Masl96] et la température de réorientation de spin ( $T_{RS}=457\text{-}465\text{K}$ ,  $\sim 190^\circ\text{C}$ ). Les orthoferrites présentent des propriétés magnétostrictives importantes. On peut ainsi mentionner l'étude réalisée au LMOV sur le composé  $\text{YFeO}_3$  qui ne présente pas de réorientation magnétique à l'état massif. Ainsi une étude de diffraction de neutrons (D1B à l'Institut Laue Langevin) sur poudre d'orthoferrite d'Yttrium a mis en évidence des différences de dilatation thermique sur les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  en dessous de la température de Curie (663K) (Fig. 3.22) [Dumo04]. Aux températures inférieures à  $T_c$ , les moments magnétiques des ions fer sont orientés suivant l'axe  $c$ , axe dit de facile aimantation (configuration  $\Gamma_4(F_2)$ ) puis basculent suivant  $a$  en dessous de la température de réorientation de spin. Cette dernière transition est connue pour provoquer une forte dilatation de la maille. Les barres d'erreur affichées sur les indices ( $\pm 0.01$ ) n'autorisent aucune affirmation quand à l'existence d'une deuxième température critique mais un point d'inflexion semble se dessiner vers 300°C. C'est également aux alentours de 280°C que l'analyse des données de diffraction des rayons X présente une anomalie, en particulier sur la dilatation des paramètres de maille. L'étude des indices optique *in situ* présente ainsi un moyen élégant d'étudier la mise en ordre magnétique d'un film mince d'oxyde.

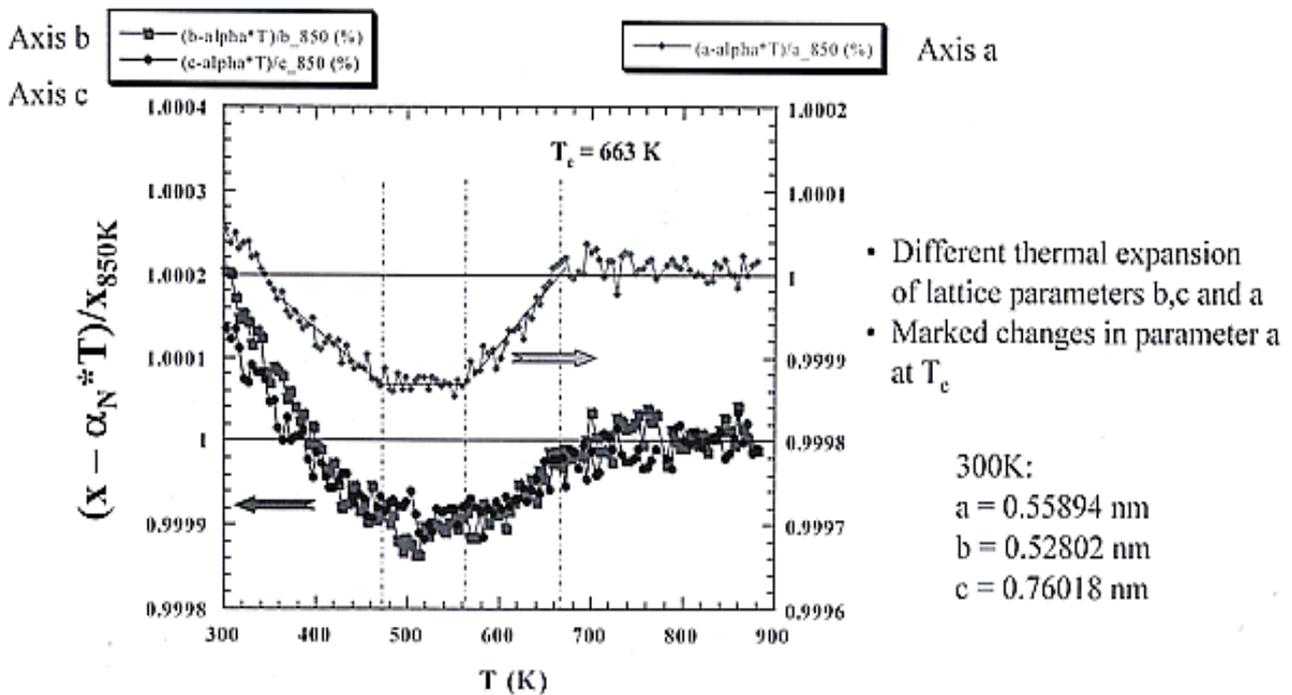


Fig.3.22: Variation relative en température des paramètres de maille du YFeO3 mesurée par diffraction des neutrons [Dumo04]

### III.2. Dépôt de SmFeO<sub>3</sub> sur SrTiO<sub>3</sub>

L'étude réalisée sur la silice a permis de déterminer les conditions de dépôt sur un substrat bon marché mais la finalité reste de déposer sur monocristal afin de réaliser une hétéro-épitaxie. Notre choix s'est porté sur SrTiO<sub>3</sub> (100) qui présente un faible désaccord de maille avec SFO (~0,9%) en considérant que les axes  $\bar{a}$  et  $\bar{b}$  du SmFeO<sub>3</sub> de structure orthorhombique sont colinéaires aux diagonales du substrat cubique de SrTiO<sub>3</sub>. On s'attend ainsi à favoriser la croissance suivant  $\bar{c}$ . Dans la première partie, on a vu qu'une faible pression d'oxygène aura naturellement tendance à faciliter cette croissance mais pour les raisons qui seront présentées dans le chapitre suivant traitant de la croissance des films de LaNiO<sub>3</sub> (LNO) et afin de réaliser des hétérostructures (LNO/SFO)<sub>n</sub>, nous avons délibérément choisi de fixer une pression d'oxygène intermédiaire (40 $\mu$ bar) qui représente un bon compromis. La température de dépôt est fixée à 800°C, la fluence à 1.7J.cm<sup>-2</sup> et la cadence de tir à 5Hz.

### III.2.1 Caractérisation *in situ* des films

#### III.2.1.1 par ellipsométrie

Bien qu'étant une aide précieuse pour la détermination des épaisseurs, la croissance sur substrat de STO rend difficile l'utilisation de l'ellipsométrie. En effet, les indices optiques des deux matériaux étant proche, les paramètres ellipsométriques sont nettement moins contrastés (amplitudes des oscillations très faibles) et deviennent difficilement exploitables par un ajustement classique.

#### III.2.1.1 par RHEED

La technique RHEED permet en théorie (cf. §II.3.2) la détermination indirecte de l'épaisseur des films (calcul de la vitesse de dépôt sur quelques monocouches) à condition que la croissance soit de type couche sur couche. Mais la pression relativement élevée d'oxygène nous interdit son utilisation en cours de dépôt et donc la détermination du mode de croissance. Néanmoins, nous pouvons contrôler la qualité cristalline des films en fin de dépôt. La figure 3.22 montre les clichés RHEED du substrat avant chauffage et du film de  $\text{SmFeO}_3$  après refroidissement.

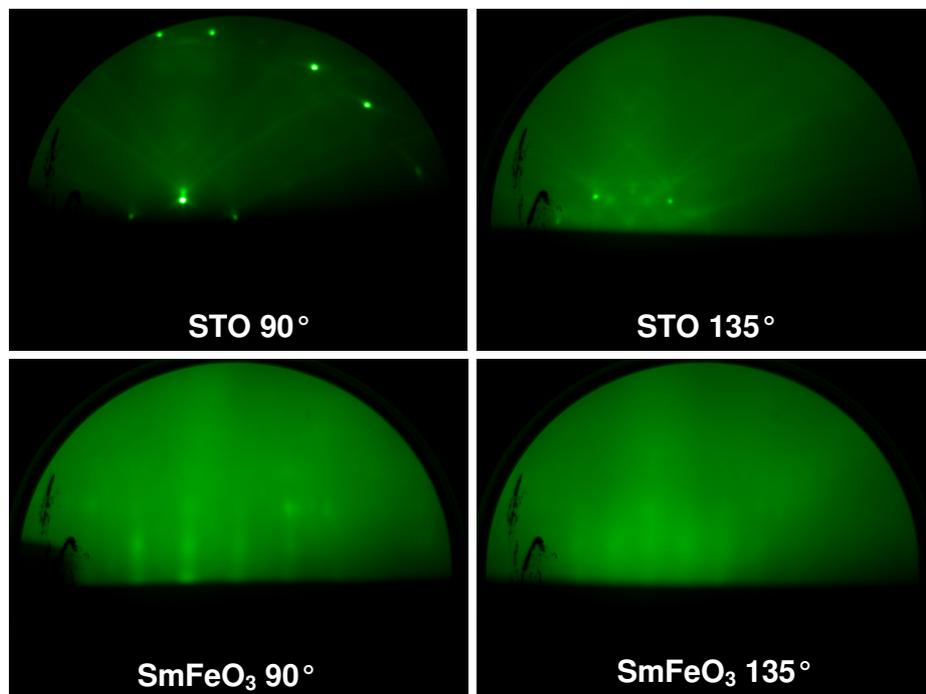


Fig.3.22: Clichés RHEED du substrat et du film de  $\text{SmFeO}_3$  à température ambiante. La croissance épitaxiale est suggérée par la coïncidence des directions d'observation et du calcul des distances atomiques. Les angles  $90^\circ$  et  $135^\circ$  correspondent respectivement aux directions  $[110]$  et  $[100]$ .

En premier lieu, il convient de constater que les directions de haute symétrie du substrat et de la couche correspondent et que les distances entre les plans de diffraction sont quasi identiques. Cela suggère que la couche est cristalline et de même symétrie en surface que le substrat. On peut également en déduire que la croissance est épitaxiale de type "cube sur cube". Les paramètres de maille calculés sont  $0.393\text{nm} \pm 0.016\text{ nm}$  pour le STO et  $0.401\text{nm} \pm 0.016\text{ nm}$  pour le SFO. Les raies pointées du film de  $\text{SmFeO}_3$  sont la conséquence d'une rugosité plus importante du film comparé à celle du substrat.

### III.2.2 Caractérisation *ex situ* des films

#### III.2.2.1 Qualité cristalline

Une des premières techniques de caractérisation utilisée en routine est la diffraction des rayons X. La figure 3.23 représente la superposition des diffractogrammes du substrat et du film. La différence fait apparaître des épaulements sur les raies (001),(002) et (003) du substrat qui correspondent aux plans (002), (004) et (006) du SFO. La cristallisation des films est obtenue et on notera l'absence de phases secondaires.

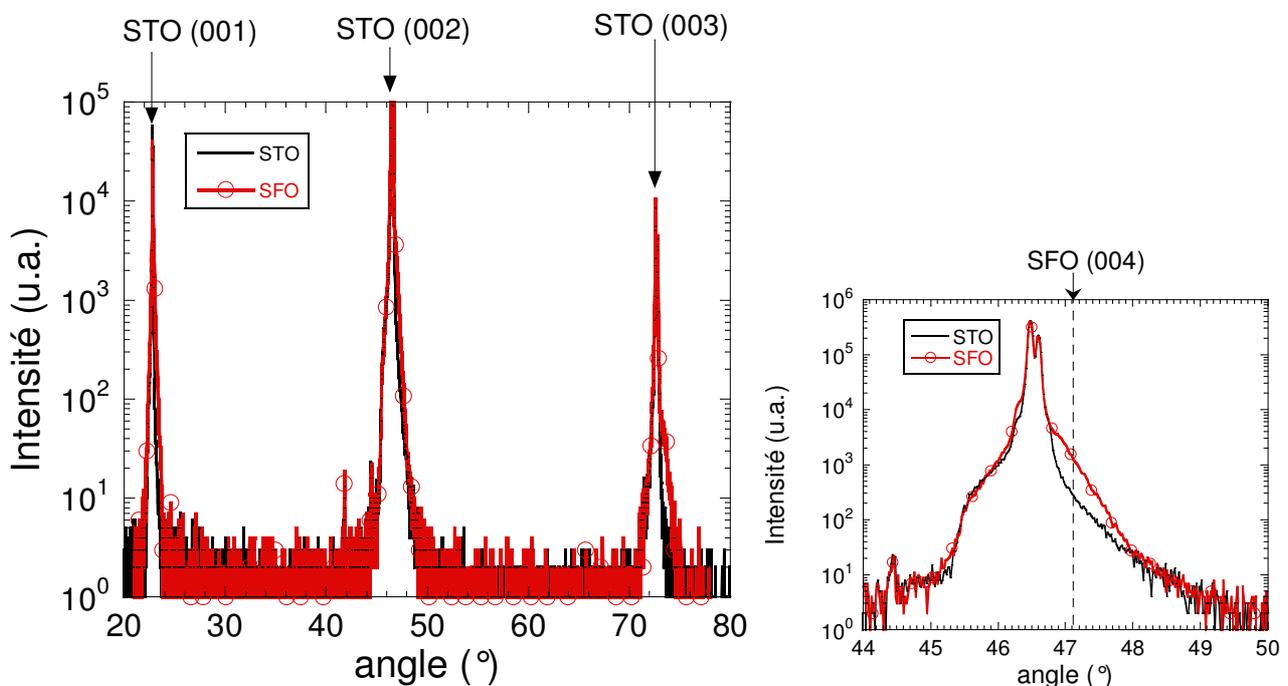


Fig.3.23: Superposition des diffractogrammes du substrat et du film de  $\text{SmFeO}_3$  ( $800^\circ\text{C}/40\mu\text{bar}$ ).

### III.2.2.2 Morphologie de la surface

La morphologie de la surface a été étudiée par microscopie à force atomique en mode contact intermittent (taping) (cf. §II.3.4). Une image  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  est présentée Fig. 3.24 et montre une surface extrêmement plate. La rugosité RMS calculée à partir de cette image est de 0.6 nm et elle est de 0.8 nm en moyenne pour l'ensemble du film.

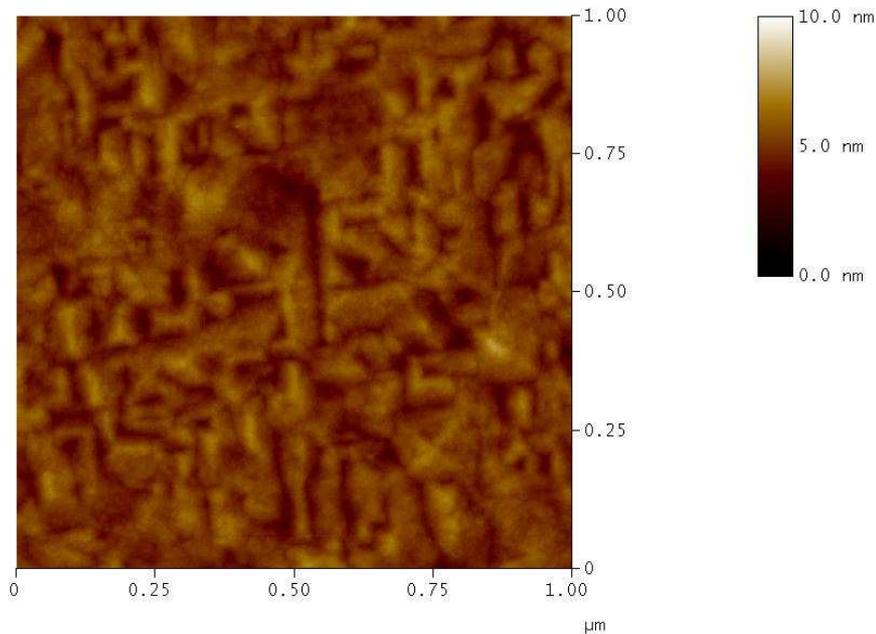


Fig. 3.24: Images AFM  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  en mode taping de la surface d'un film de  $\text{SmFeO}_3$  sur  $\text{STO}$  (001). Les conditions de dépôt sont  $800^\circ\text{C}/40\mu\text{bar}$ .

### III.2.2.3 Propriétés magnétiques

Les cycles d'hystérésis ont été obtenus à partir de mesures SQUID sur un film épitaxié de  $\text{SmFeO}_3$  sur  $\text{STO}$  (001) pour deux directions du champ parallèles aux plans du film (0 et  $45^\circ$ ) et pour une direction perpendiculaire. La figure 3.25 regroupe les différentes expériences.

L'allure des courbes est similaire à celle observée sur l'orthoferrite d'yttrium ( $\text{YFeO}_3$ ) [Math04]. Dans la structure orthorhombique du  $\text{YFeO}_3$  comme celle du  $\text{SmFeO}_3$ , les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont entourés de six ions oxygènes. Chaque ion fer est couplé par super-échange (Fe-O-Fe) à six autres ions fer. En dessous de la température de Curie, le système est ordonné de manière antiferromagnétique, avec une légère inclinaison des sous réseaux de fer. Le moment résultant est une petite composante ferromagnétique, perpendiculaire à l'axe des spins antiferromagnétiques. Cet effet est à l'origine du comportement de faible ferromagnétique. Cette composante est due aux interactions d'échange anisotropique, également connu sous le nom d'interaction de Dzyaloshinsky-Moriya (DM) [Dzya58].

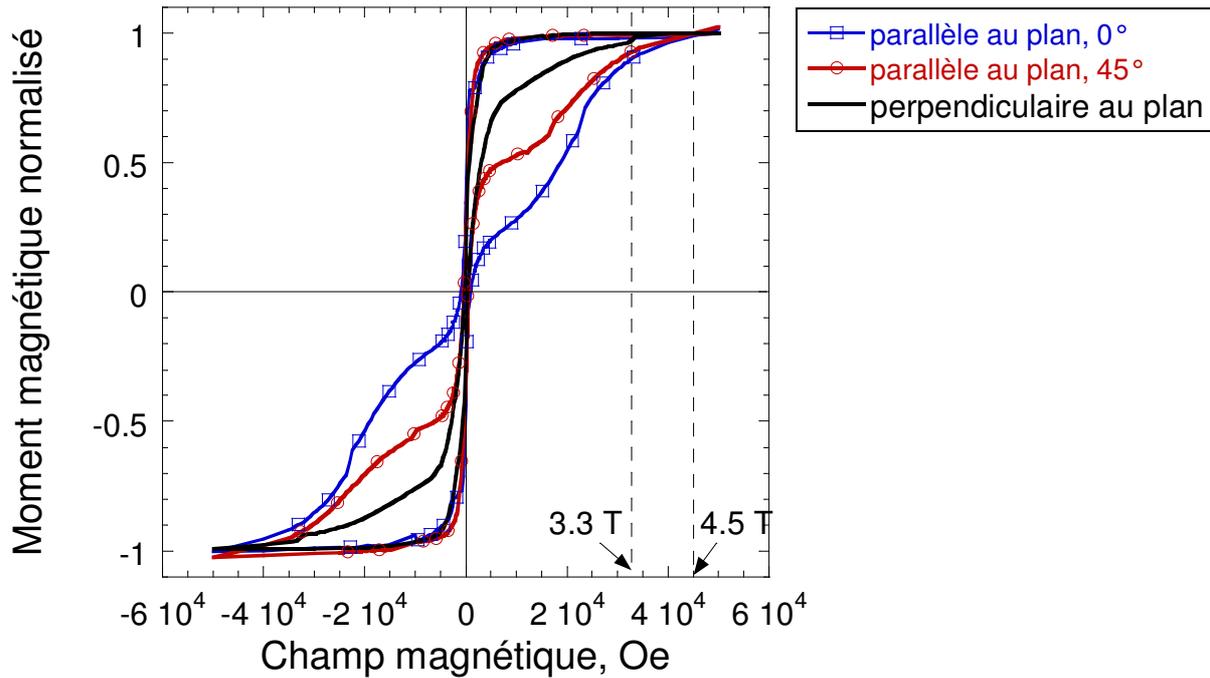


Fig. 3.25: Cycles d'hystérésis mesurés par SQUID d'un film épitaxié de SFO sur STO (001) suivant 3 directions cristallines. Les angles  $0^\circ$  et  $45^\circ$  correspondent respectivement aux directions parallèles à  $[100]$  et  $[110]$  du substrat.

Cette interaction DM se manifeste quand le champ cristallin ne possède pas de centre d'inversion symétrique entre deux ions magnétiques. En addition, la structure présente une anisotropie magnétocristalline. Pour expliquer le cycle, celui ci peut être schématisé en supposant une contribution dure (avec un fort coercitif<sup>2</sup>) et une contribution douce. D'après les cycles, il apparaît que la contribution "dure" diminue lorsque le champ est perpendiculaire au plan. Le moment magnétique résultant semble pointé hors plan, dans une direction qui serait parallèle à l'axe c ou plus vraisemblablement légèrement incliné par rapport à l'axe c. Ce résultat est étonnant si on se réfère au magnétisme du  $\text{SmFeO}_3$  massif. Dans ce cas, le moment magnétique, aux températures inférieures à la température de réorientation de spin ( $T_R$ ), est parallèle à l'axe a (configuration  $\Gamma_2(F_x)$ ) (cf.§.I.3). Au dessus de  $T_R$ , on trouve la configuration  $\Gamma_4(F_z)$ , c'est à dire parallèle à c. Une explication plausible serait que la croissance épitaxiale de  $\text{SmFeO}_3$  en couche mince empêche la réorientation de spin. Cette explication permettrait d'expliquer pourquoi les films minces de SFO sur STO ne présentent aucunes fissures, contrairement aux films déposés sur silice.

### III.3. Conclusion du chapitre III

L'épitaxie du  $\text{SmFeO}_3$  sur STO (001) est obtenue avec les conditions de dépôt suivantes :  $[800^\circ\text{C}/40\mu\text{bar}/1.7\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}]$ . La croissance du film est épitaxiale de type "cube sur cube". Les couches

<sup>2</sup>Son champ coercitif serait alors nettement supérieur au 1,65 Tesla mesuré par Schmool et al. [Schm99b]

présentent une rugosité faible avec une absence de fissures contrairement aux couches obtenues sur silice. Une des raisons pourrait trouver son origine dans les propriétés magnétiques des films épitaxiés. En effet, contrairement aux prévisions, l'axe de facile aimantation se situe hors du plan, c'est à dire dans une direction parallèle à l'axe c ou légèrement incliné. Cette configuration est la configuration du  $\text{SmFeO}_3$  à haute température.

L'installation de l'ellipsomètre *in situ* a permis de calculer les indices optiques du SFO sur silice. Un effet de basse dimensionnalité serait à l'origine de la diminution des indices optiques. Grâce à cet outil, nous avons montré qu'il est possible de mesurer l'épaisseur des films en cours de croissance.

Finalement, le suivi du refroidissement par ellipsométrie a mis en évidence une inflexion dans l'évolution thermique de l'indice de réfraction qui est à mettre en relation avec l'apparition du magnétisme dans les couches en dessous de  $T_c$ . Il en résulte des anomalies dans la dilatation des paramètres de maille.



## CHAPITRE IV:

### CROISSANCE DES FILMS DE NICKELATE DE LANTHANE

Dans le premier chapitre, nous avons montré que les pérovskites tels que le  $\text{SmFeO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  présentent un large éventail de propriétés électriques et magnétiques. De nombreuses études portent également sur leurs fonctionnalités. Ainsi, une des applications prometteuses du  $\text{LaNiO}_3$  (LNO) est son utilisation en tant qu'électrode du fait de ses excellentes propriétés de transport. Il a été montré que des capacités fabriquées à partir d'oxydes métalliques pouvaient présenter des propriétés de fatigue bien meilleures que celles obtenues à partir de platine [Olow93], [Rame94]. Un autre avantage est la possibilité d'intégrer cette couche conductrice dans des hétérostructures tout oxyde, l'objectif étant, par exemple, de réaliser une couche tampon conductrice entre deux couches magnétiques (cf. Chap. 5). La fabrication du LNO est donc une étape essentielle puisque la couche apparaît en première position sur le substrat et que de la qualité de cette couche va dépendre la facilité à faire croître une seconde perovskite à sa surface.

Ce chapitre est dédié à l'étude de la croissance du LNO. Après un bref aperçu des conditions trouvées dans la littérature, l'optimisation de la température de substrat et de la pression d'oxygène lors de croissance sera réalisée dans une étude qui met en avant la caractérisation *in situ* des films par ellipsométrie. L'information principale de résistivité sera comparée à des mesures *ex situ* de transport et les propriétés optiques seront également présentées depuis la température de dépôt jusqu'à la température ambiante.

Comme pour d'autres pérovskites,  $\text{LaNiO}_3$  est connu pour sa tendance à présenter un déficit en oxygène qui influe fortement sur ses propriétés de conduction [Gaya98]. La littérature abonde d'articles dédiés au  $\text{LaNiO}_{3-\delta}$  [Cres83], [Gonz89], [Mori95b]...L'ellipsométrie spectroscopique *in situ* haute température pour le suivi de la réduction et mieux encore, pour détecter la ré-oxygénation du matériau associée à une transition métal-isolant [Torr92], [Sanc96], [Abba02] en fonction de la température et de la pression d'oxygène. Les mécanismes intervenant dans le processus y seront discutés. Leur compréhension nous permet de maîtriser la ré-oxygénation c'est à dire de contrôler la stochiométrie en oxygène de nos films. L'ellipsométrie devient l'outil idéal pour vérifier qu'aucune modification des propriétés du film de LNO n'intervient en cours de procédure de croissance des multicouches et en particulier avant de commencer la croissance de la couche suivante.

#### IV.1. Détermination des conditions de croissance du $\text{LaNiO}_3$ sur STO (100) : Influence de la température de substrat et de la pression d'oxygène

Si la détermination des conditions de croissance du  $\text{SmFeO}_3$  bénéficiait d'une longue expérience dans le groupe, l'élaboration de  $\text{LaNiO}_3$  en tant qu'électrode et plus largement en tant que couche conductrice constitue un nouvel axe de recherche. La littérature sur le sujet a fourni notre base de départ pour l'élaboration. Dans le tableau suivant (Tab.4.1) sont reportées les conditions de préparation utilisées depuis une quinzaine d'années. Certaines études se focalisent sur l'élaboration du LNO tandis que d'autres fournissent les paramètres de fabrication en vue de son intégration dans des structures plus complexes. Au vu des travaux, on constate que la température de substrat et surtout la pression d'oxygène sont les clés d'une bonne croissance du composé stoechiométrique.

Réf.	Technique utilisée	Substrats	Pression d'oxygène	Temp. dépôt	Commentaires
[Saty92]	PLD, KrF 2.5 J/cm <sup>2</sup>	LAO ( $\text{LaAlO}_3$ ), STO, YSZ	350 mTorr (470 $\mu$ bar)	700°C	Bicouche YBCO (810°C/350mTorr)/LNO Observation diffusion Ni dans YBCO.
[Pras93]	PLD, KrF 1.85 J/cm <sup>2</sup>	STO (100)	400 mTorr (530 $\mu$ bar) Ech. Refroidi 10°C/min sous 100 Torr (1.33.10 <sup>5</sup> $\mu$ bar)	675°C	Multicouches : BVO/LNO/STO LNO/BVO/LNO/STO Au/BVO/LNO/STO (BVO= $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ )
[Yu96]	PLD, KrF 5 Hz, 200 mJ/mm <sup>2</sup>	LAO (100) STO (100)	300 $\mu$ bar Puis 30min à 700°C à $\text{PO}_2=1.10^5$ $\mu$ bar	700°C	Epaisseur: 300nm Refroidissement 10°C/min
[Wu98]	PLD, KrF 10 Hz, 3-4 J/cm <sup>2</sup> , dist. 4.5cm	STO (100)	300 mTorr (400 $\mu$ bar) puis 700 Torr (9.3 10 <sup>5</sup> $\mu$ bar après dépôt pdt 30min	530- 700°C	Epaisseur: 250nm en 25min Pour bicouche YBCO/LNO Utilisation d'un masque (méthode de l'éclipse proposé par Kinoshita) pour supprimer les gouttelettes lors du dépôt de YBCO
[Chen99]	PLD, KrF 1 Hz, 1.5 J/cm <sup>2</sup>	STO (100)	0.03 $\mu$ bar (RHEED) puis recuit à 400°C (20min). $\text{PO}_2$ augmente jusqu'à l'atm. (1.10 <sup>6</sup> $\mu$ bar) après croissance	600- 750°C	Etude de RHEED <i>in situ</i> ( $v_{\text{dépôt}} =$ 1 maille/26s) Propose une croissance couche par couche puis de type Stranki- Krastanov ou step flow.
[Sanc00]	PLD, KrF 10 Hz, 2 J/cm <sup>2</sup> , dist. 5cm	STO (100) LAO (100)	20 à 300 $\mu$ bar $\text{PO}_2$ augmente au cours du refroidissement	500- 750°C	LAO meilleur candidat comme substrat. Rôle important de l'épaisseur (étude 10 à 600nm)
[Sanc01]	PLD, KrF 10 Hz, 2 J/cm <sup>2</sup> , dist. 5cm	Si(100) + couches tampons YSZ (800°C/0.25 $\mu$ bar) , et $\text{CeO}_2$ (800°C/0.6 $\mu$ bar)	(1) 100 $\mu$ bar (2) 20-300 $\mu$ bar La pression est augmentée après la fin du dépôt.	(1) 500- 750°C (2) 625°C	Valeurs optimales : $T_s < 650^\circ\text{C}$ $P > 150\mu\text{bar}$
[Sanc02]	PLD, KrF 10 Hz, 2 J/cm <sup>2</sup> ,	STO (100) LAO (100)	150 $\mu$ bar	625- 650°C	Couche LNO de 30nm pour hétérostructure :

	dist. 3cm				YBCO/STO/LNO
[Sun03]	PLD, KrF 8 Hz, 3 J/cm <sup>2</sup> , dist. 4.5cm	STO (100)	200 μbar	650°C	Multicouches : YBCO/LNO(YBCO = Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ) LNO ep. 40nm I: isolant = STO, CeO <sub>2</sub> et Eu <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>
[Hu04]	Pulve. RF magnetron 80W/ 23nm/min	Si (111)	0 à 50 % O <sub>2</sub> dans Ar P=1.6 Pa (10 μbar)	265°C	Rapport Ni:La augmente avec PO <sub>2</sub> . P <sub>optimale</sub> =31.2% Etude ellipso. <i>ex situ</i>
[Sun05]	PLD, KrF 8 Hz, 3 J/cm <sup>2</sup> , dist. 4.5cm	MgO (100) plus couche tampon de STO	200 μbar	610- 650- 700°C	Epaisseur: 40nm Pour bicouche: YBCO/LNO/STO
[Lee05]	Pulve. RF magnetron 2.5 W/cm <sup>2</sup>	STO (100)	Mélange 25%O <sub>2</sub> , 75%Ar P=20 μbar	150- 650°C	

Tableau 4.1: Inventaire non exhaustif des conditions de dépôt du LaNiO<sub>3</sub> trouvées dans la littérature.

D'après ce tableau, on remarque que certains auteurs préconisent d'augmenter fortement la pression (jusqu'à l'atmosphère) en fin de dépôt et pendant le refroidissement. Cette procédure peut poser un problème pour la fabrication d'hétérostructures en particulier dans le cas de certains oxydes qui s'obtiennent à basse pression. Il faudrait alors s'intéresser à l'effet d'une pression aussi élevée à haute température sur les différentes couches. Dans notre cas, nous avons opté pour un maintien de la pression de dépôt pendant le refroidissement et une reproductibilité des vitesses de refroidissement. L'informatisation de la procédure est rendue possible via le logiciel mis en place en assurant une diminution régulière de la puissance de chaufferette. Lors de certaines séries, le refroidissement est programmé dès la fin du dernier tir laser, pour d'autres 20 minutes plus tard. Les vitesses étant relativement lentes de l'ordre de 3°C/min, on peut supposer que les deux cas de figures fournissent un résultat identique. Cette automatiser est également un moyen de fixer une variable de plus dans les étapes de fabrication qui n'est que très rarement le but d'études.

La fluence, la distance cible-substrat et la cadence de tir sont également des paramètres ajustables. Pour cette étude, ils sont respectivement fixés à 1.3 J/cm (soit 400mJ en sortie de laser, lentille en position 2), 5cm et 2 Hz. Nous avons choisi d'utiliser une fluence faible comparée à celles données dans le tableau mais elle est évidemment supérieure au seuil d'ablation du composé. Enfin, la cadence de tir est relativement lente et les substrats de STO (001) sont dépolis face arrière pour permettre un meilleur suivi de la croissance par ellipsométrie spectroscopique *in situ*.

#### IV.1.1. Influence de la température de substrat et de la pression d'oxygène sur l'épaisseur des films

Une première série d'échantillons a été fabriquée afin de déterminer l'influence de la température du substrat. La pression d'oxygène est fixée à 340 μbar et représente une valeur

intermédiaire de l'ensemble des données trouvées dans la littérature. Une seconde série d'échantillons a permis d'étudier l'influence de la pression d'oxygène en maintenant la température constante à 690°C. La durée du dépôt pour la première série est de 2 heures et est réduite d'un facteur 2 pour la seconde soit 1 heure. Les épaisseurs mesurées par profilométrie sont constantes pour la première série (environ 650 nm) mais sont dépendantes de la pression comme cela est montré sur la figure 4.1. Cette diminution en fonction de la pression croissante s'explique par l'augmentation des collisions entre les éléments constituant la plume et l'oxygène.

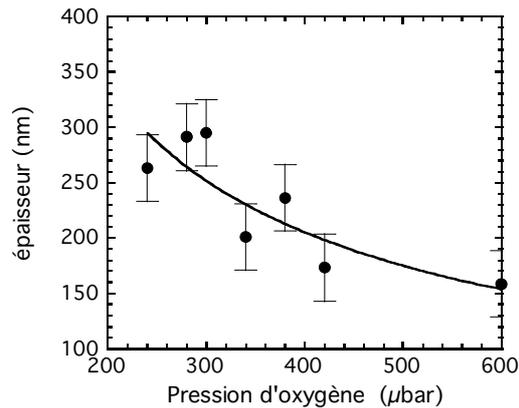


Fig.4.1: Epaisseurs des films en fonction de la pression d'oxygène.

#### IV.1.2. Influence de la température de substrat et de la pression d'oxygène sur la cristallinité

Afin de caractériser la structure cristalline, des mesures de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées dans la configuration  $\theta-2\theta$  (Fig.4.2).

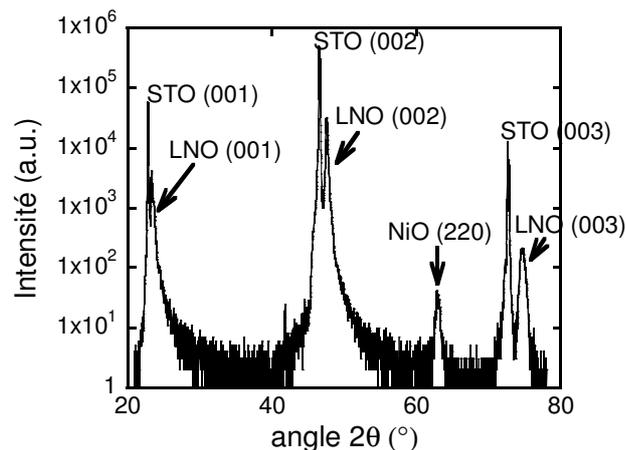


Fig.4.2: Diffractogramme  $\theta-2\theta$  avec  $\lambda=\text{CuK}\alpha$  de l'échantillon élaboré à 690°C/340 μbar/1 heure.

$\text{LaNiO}_3$  présente une structure rhomboédrique de groupe de symétrie  $R\bar{3}c$ . L'indexation des pics est dans ce cas (012), (024) et (036) mais il est plus courant de travailler dans le système pseudo-cubique ayant pour paramètre de maille  $a=0.383$  nm. L'indexation des pics devient (001), (002),

(003). La présence du pic de NiO s'explique par un léger écart à la stoechiométrie en cations de la cible, mesuré par titration de la cible. Son origine est liée à la forte hygroscopicité du  $\text{La}_2\text{O}_3$  qui entraîne des difficultés dans la mesure de la masse de poudre qui sert à la fabrication des cibles. Le plus important ici est qu'il n'apparaît pas de phases intermédiaires de la série des phases de Ruddlesden Popper ( $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ). Le film semble s'épitaxier parfaitement sur le substrat de STO (001) de symétrie cubique. La relation d'épitaxie est déterminée en utilisant un diffractomètre 4 cercles<sup>1</sup>. En se plaçant sur une raie asymétrique, par exemple correspondant à la famille des plans (220), le  $\phi$  scan (Fig.4.3) fait apparaître deux pics intenses espacés de  $90^\circ$ . Le substrat ne présente que 2 pics, espacés de  $90^\circ$ , qui se superposent parfaitement aux pics intenses du LNO. On en déduit une épitaxie de type cube sur cube, le cube du LNO étant une approximation de la réalité.

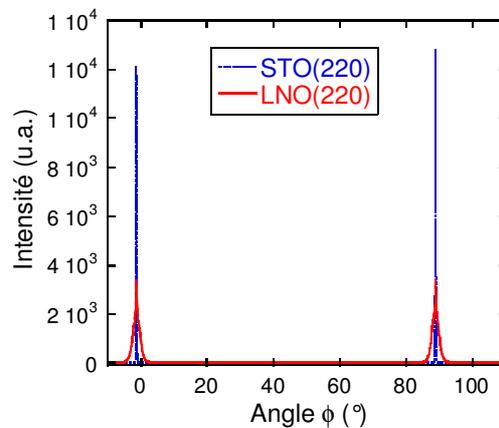


Fig.4.3:  $\phi$ -scan des pics (220) au moyen d'un diffractomètre 4 cercles

Le paramètre de maille des films ainsi que la largeur à mi hauteur (FWHM) sont calculés à partir du pic (002) après correction de la raie  $\text{Cu-K}\alpha_2$ . Les résultats sont reportés dans la figure 4.4. Dans les deux cas, le paramètre de maille du STO (0.3905 nm) est retrouvé.

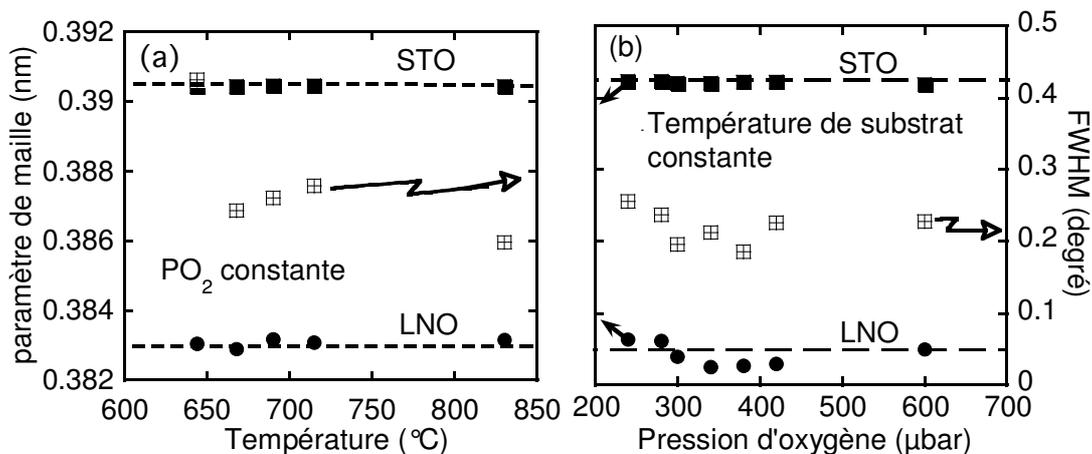


Fig.4.4: Influence de la température (a) et de la pression d'oxygène (b) sur le paramètre de maille (points pleins) et FWHM (points ouverts). Les lignes pointillées représentent les valeurs de paramètre de maille du massif pour STO cubique (0.3905 nm) et LNO pseudo-cubique (0.383 nm).

<sup>1</sup> Cette expérience a été réalisée par M. Selmane à l'INSP de Paris.

Pour la série en fonction de la température, les valeurs de paramètres de maille sont proches de la valeur du massif. Un élargissement et un changement de forme du diffractogramme dans la gamme 47-48° sont la conséquence d'un pic additionnel à 47.8° qui se développe à des température inférieure à 640°C et supérieure à 715°C (Fig. 4.5.a), limitant ainsi notre gamme de température de croissance. Dans la seconde série en fonction de la pression, les films sont moins épais (temps de dépôt plus court). Il apparaît un effet de contrainte lié au désaccord de maille de 1.75% entre le LNO et le STO, d'autant plus grand que l'épaisseur diminue (cf. fig.4.1). En effet, une extension du film dans le plan entraîne habituellement une compression de la maille suivant la direction perpendiculaire (axe c) pour conserver un volume constant. Une phase secondaire à 47.8° est observée pour une pression supérieure à 420  $\mu\text{bar}$  (Fig. 4.5.b). Dans notre recherche d'optimisation de la qualité des couches, nous limiterons, pour ces raisons, la gamme de température à [650-700°C] et de pression à [300-400  $\mu\text{bar}$ ].

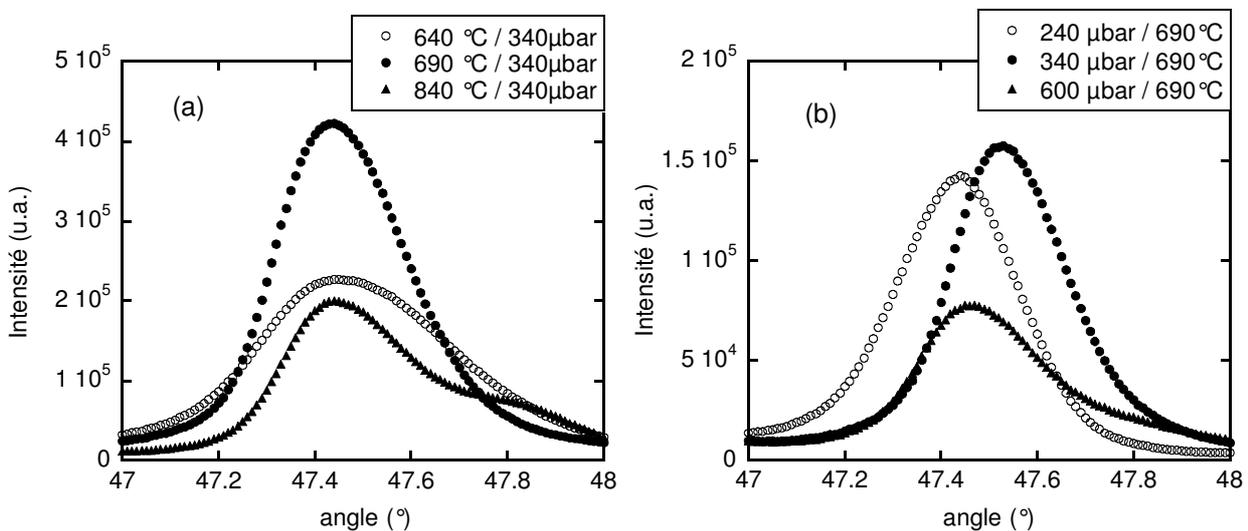


Fig. 4.5: Agrandissement de la gamme [47-48°] des diffractogrammes : (a) de la première série en fonction de la température, (b) de la seconde série en fonction de la pression d'oxygène. Les pics présentés sont les plus significatifs et sont discutés dans le texte.

#### IV.1.3. Influence de la température de substrat et de la pression d'oxygène sur la morphologie de surface

Un second critère de qualité est l'état de surface des films. Pour accéder à la morphologie de surface, une technique couramment utilisée est la microscopie à force atomique. Une image 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$  en mode contact de l'échantillon 340  $\mu\text{bar}$ /690°C/1h est présentée Fig.4.6. On notera l'homogénéité de la surface. La rugosité des films est mesurée pour des tailles de balayage de 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$ , en réalisant plusieurs pointés. Les valeurs de rugosité RMS (Root Mean Square) sont tracées sur la Fig.4.7 pour les deux séries. La rugosité est globalement constante aux alentours de 2-5 nm excepté pour l'échantillon fabriqué à la plus haute température mais qui contient d'après les données

DRX une phase secondaire. On remarque une tendance à la diminution de la rugosité en fonction de la pression d'oxygène qui confirme une augmentation des collisions entre la plume et le gaz.

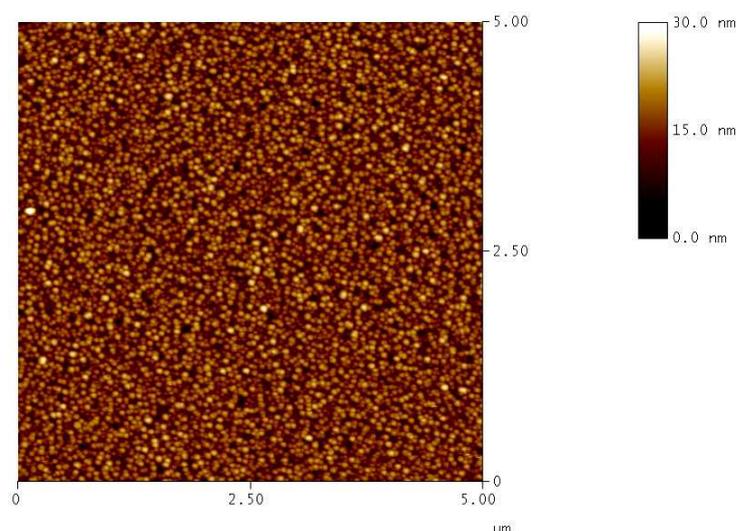


Fig.4.6: Image 5x5  $\mu\text{m}^2$  AFM en mode contact de l'échantillon 340  $\mu\text{bar}$ /690°C/1heure

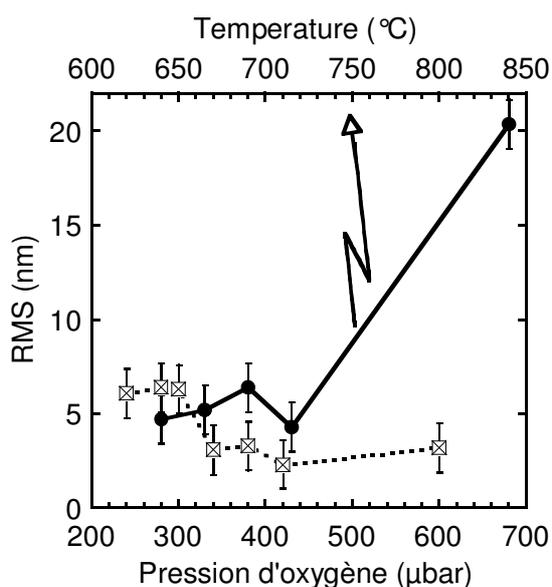


Fig.4.7: Rugosité RMS versus température à pression constante de 340  $\mu\text{bar}$  et pression d'oxygène à température constante de 690°C.

#### IV.1.4. Influence de la température de substrat et de la pression d'oxygène sur les propriétés électriques

Enfin, en vue d'une application en tant qu'électrode, il reste à vérifier la bonne conductivité des films. La résistivité a été mesurée à la fois par une méthode de 4 pointes en ligne avec une séparation entre électrodes de 0.9 mm et par la méthode de Van der Pauw (VdP) (Fig.4.8). La courbe principale (VdP) représente la variation thermique de la résistivité dans la gamme 4-300 K.

Le film, comme tous les autres films, présente un comportement métallique. En encart sont tracées les résistivités (méthode 4 pointes) des deux séries. La valeur moyenne de  $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  est en accord avec les données de la littérature [San00], [Veni02]. La bonne corrélation entre les deux techniques montre l'homogénéité des propriétés électriques au niveau de la couche.

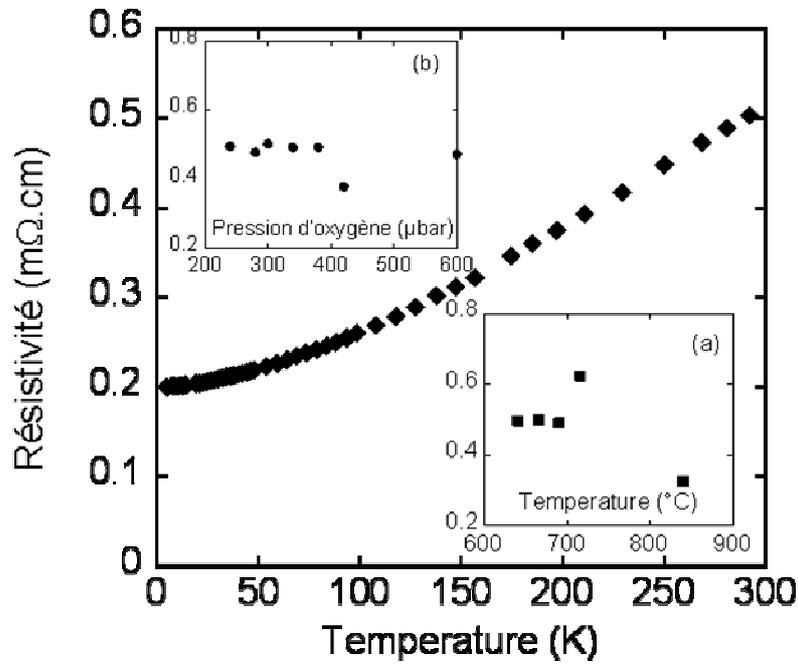


Fig.4.9: Résistivité mesurée par la méthode de Van der Pauw de l'échantillon 690°C/340μbar/1h. L'encart (a) représente la résistivité mesurée par la méthode 4 pointes des échantillons de la série 1 (versus température) et (b) de la série 2 (versus pression d'oxygène).

A partir de données ellipsométriques obtenues sur des films de LNO dans une large gamme de longueur d'onde [400-1700 nm], Hu et al. [Hu03], [Hu04] ont montré qu'il est possible de déterminer une résistivité que nous qualifierons d'optique pour la différencier des mesures électriques "DC" par contact. Il nous a paru intéressant de développer davantage l'étude des paramètres ellipsométriques afin de les comparer les deux types de mesures.

## IV.2. Propriétés optiques des films

### IV.2.1. Mesures ellipsométriques en cours d'élaboration et du refroidissement

Les mesures ellipsométriques *in situ* ont été systématiquement réalisées dans la gamme de longueur d'onde [350 – 850 nm] pendant la croissance des films et au cours de leur refroidissement. Les paramètres ellipsométrique  $\cos\Delta$  et  $\tan\Psi$ , reportés dans la Fig.4.10, décrivent un changement dans l'état de polarisation de la lumière incidente après réflexion à la surface du film. Ils sont définis par :

$$\tilde{\rho} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (4.1)$$

Ou  $\tilde{r}_p$  et  $\tilde{r}_s$  sont respectivement les coefficients de réflexion complexes parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence.

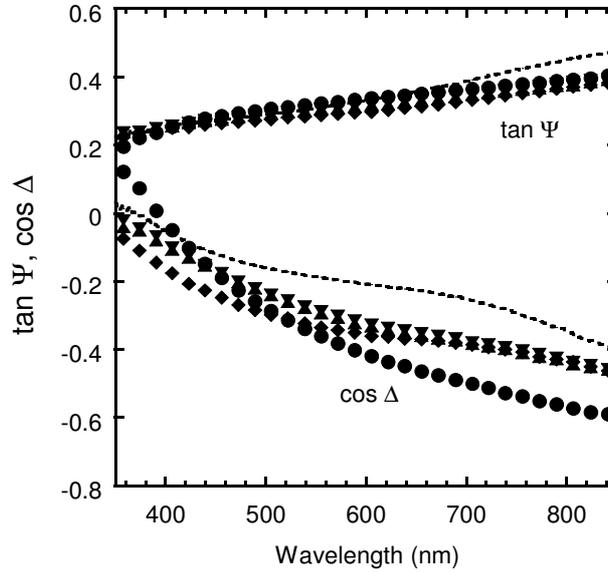


Fig. 4.10: Paramètres ellipsométriques en cours de croissance à 690°C et à 15min (●), 30 min (◆), 45 min (▲), 60 min (▼) et au retour à la température ambiante (lignes pointillées). La pression d'oxygène a été maintenue à 340  $\mu$ bar.

La première observation est que, pour cet échantillon, les paramètres ellipsométriques n'évoluent plus au delà d'un certain temps de dépôt c'est à dire d'une certaine épaisseur. On remarque également que le  $\tan \Psi$  ne varie plus dès les premiers instants du dépôt. A contrario, la variation thermique présente les modifications les plus notables. Ces variations seront discutées ultérieurement.

#### IV.2.2. Détermination des indices optiques et de la résistivité.

##### *IV.2.2.1. Modèle d'empilement de couches*

Pour ajuster ces mesures, on construit un modèle qui permettra de remonter aux indices optiques et à l'épaisseur de la couche. Un modèle communément utilisé est le modèle d'empilement de couche où chaque couche est définie par son épaisseur et par ses indices optiques connus ou calculés pour chaque longueur d'onde. Dans le cas du substrat STO, les indices optiques sont déterminés à partir de mesures ellipsométriques en considérant le milieu comme semi infini, approximation justifiée par l'épaisseur de 0.5mm. De plus, l'arrière du substrat est dépoli éliminant ainsi toutes réflexions "face arrière". Les mesures à basse température et haute température du

substrat sont identiques ce qui nous permet d'utiliser les mêmes valeurs d'indice. La couche de LNO qui possède un caractère métallique nous conduit vers un modèle de type Drude-Lorentz pour la détermination de la relation de dispersion [Gerv02]. Cette relation de dispersion donnée par la formule (4.2) décrit parfaitement les contributions des électrons libres inclus dans la première partie de l'équation, partie de Drude, et des électrons liés définies dans la somme et représentant la partie de Lorentz.

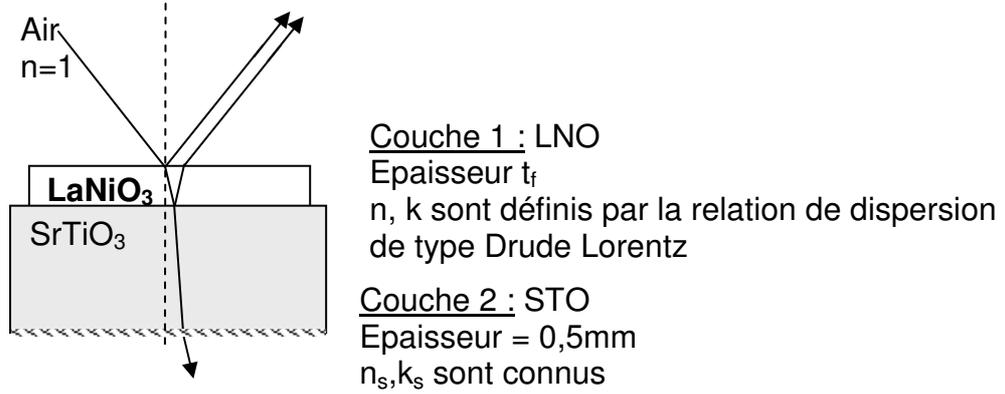


Fig. 4.11: Modèle d'empilement de couches

Equation de Drude-Lorentz :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{v^2 + i\omega_\tau v} + \sum_{k=1}^n \left( \frac{\Omega_{pk}^2}{\Omega_{ok}^2 - v^2 - i\Omega_{\tau k} v} \right) \quad (4.2)$$

$$\text{où } v = \frac{\omega}{2\pi c} = \frac{1}{\lambda} \text{ (cm}^{-1}\text{)}.$$

$\varepsilon_\infty$  est la constante diélectrique à haute fréquence. La partie Drude est plus spécifiquement représentée par  $\omega_p$ , la fréquence plasma qui est proportionnelle à la densité de porteur de charges.  $\omega_\tau$  est la constante d'amortissement et correspond à l'inverse du temps de relaxation des porteurs de charges. La seconde partie de l'équation représente la partie de Lorentz. Elle représente les absorptions interbandes pour différents niveaux d'énergie. Utilisant une définition classique de mécanique, le modèle de Lorentz peut être comparé à un oscillateur possédant une fréquence  $\Omega_o$ , une amplitude  $\Omega_p$  et une constante de freinage ou d'amortissement  $\Omega_\tau$ . La partie Drude est mathématiquement équivalente à la partie de Lorentz avec  $\Omega_{ok} = 0$ .

Les indices optiques, à savoir l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$ , sont donnés à partir de la relation de dispersion par les formules suivantes (4.3):

$$n^2 = \frac{1}{2}(\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}) \quad \text{et} \quad k^2 = \frac{1}{2}(-\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}) \quad (4.3)$$

De nombreuses simulations ont été réalisées en jouant sur les valeurs initiales, en laissant libre ou non l'épaisseur et/ou en utilisant des modèles modifiés. Le tableau 4.2 rassemble 5 résultats issus de différents ajustements. L'accent est mis sur des modifications du modèle avec un modèle à 2 oscillateurs c'est à dire sans partie Drude (cas 1 et 2), Drude + 2 oscillateurs (cas 3 et 4) et enfin Drude et 1 oscillateur (cas 5). Des différences notables sont observées entre chaque colonne alors que les MSE sont similaires. Bien d'autres simulations n'ont pas permis de réduire le MSE de manière significative car la solution correspondait à un minimum local dont l'algorithme n'arrivait pas à s'affranchir. On voit également que le nombre de paramètre ajustable est tel que mathématiquement on peut jouer sur le poids relatif des uns ou des autres de manière à compenser leurs effets, en particulier le rôle de  $\epsilon_\infty$ . Finalement, les indices optiques sont tracés à partir des résultats du tableau (Fig. 4.12). Les valeurs sont extrapolées à la gamme [250-1800nm]. Cette extrapolation renseigne sur la validité des paramètres du modèle. La courbe la plus représentative pour montrer cet effet est obtenue dans le cas 2. La chute brutale à 1400nm sur  $k$  n'est pas justifiée ce qui signifie que le jeu de paramètres ne décrit pas correctement la réalité. D'autre part les valeurs calculées dans les cas 1, 2 et 3 sont élevées comparées à celles trouvées dans la littérature [Hu03], [Hu04], [Zhao05], [Mist05]. Mais, la remarque la plus importante dans notre cas est la quasi similitude des résultats dans la gamme accessible par la mesure [350-850nm], qui correspond également à la gamme de l'ajustement. Les indices optiques calculés dans cette gamme autorisent bien la comparaison des échantillons puisqu'ils ne sont apparemment plus modélo-dépendants. Un autre enseignement tiré des différentes simulations est qu'il est préférable d'utiliser une relation de dispersion à un oscillateur. En effet, la partie Drude de la relation de dispersion concerne la partie infrarouge du spectre de longueur d'onde. On voit que lors des ajustements réalisés avec 2 oscillateurs, un des oscillateurs se trouve également dans l'infrarouge ( $\Omega_{02}=7259 \text{ cm}^{-1}$ / col. 4). On assiste alors à une compétition entre la partie Drude et cet oscillateur et il est possible de trouver une inversion des ordres de grandeurs interdisant la comparaison des différents paramètres entre eux et surtout un calcul correct de la résistivité "optique".

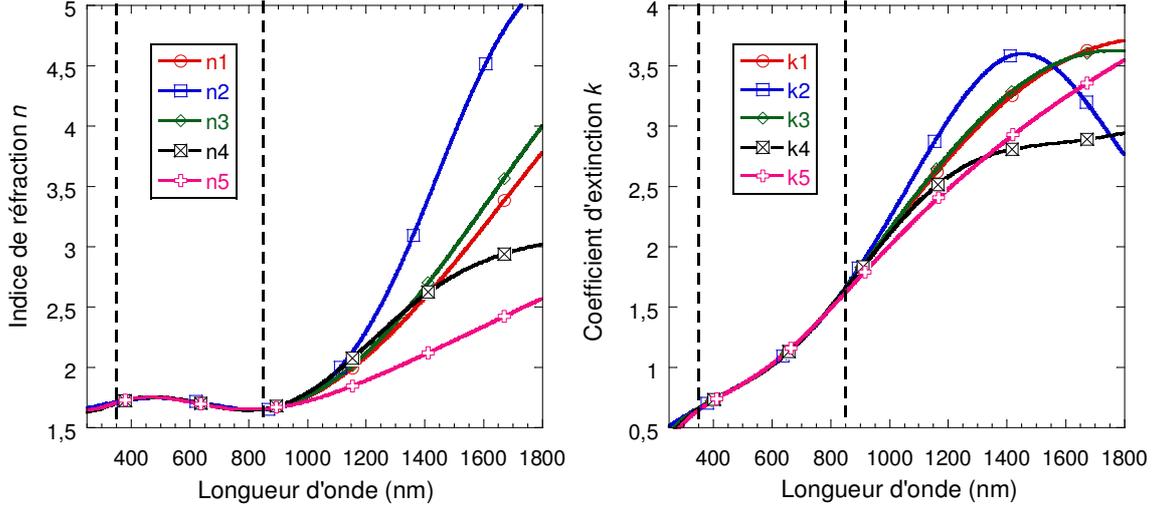


Fig. 4.12: Indice de réfraction et coefficient d'extinction tracés à partir des paramètres du tableau (4.2). L'utilisation d'une relation de dispersion permet l'extrapolation en dehors de la gamme de mesure délimitée par les traits pointillés. L'indice (1 à 5) est en relation avec le numéro de la colonne de la tableau ci dessus.

Dans un modèle à 1 oscillateur, on trouve une position d'oscillateur  $\Omega_{01}$  autour de  $33000\text{cm}^{-1}$  ce qui est conforme avec le schéma de densité d'états (cf. Fig. 1.14) qui prédit une première transition inter bandes vers  $4\text{eV}$  ( $\sim 32250\text{cm}^{-1}$ ). Pour ces raisons, les paramètres ellipsométriques, présentés Fig.4.10, en fonction du temps de dépôt et en fin de refroidissement sont ajustés avec une relation de dispersion de type Drude-Lorentz (1 oscillateur). Les résultats sont affichés dans le tableau 4.3 et les courbes des indices tracées Fig. 4.13.

	1	2	3	4	5
$\epsilon_{\infty}$	3.36	2.595	3.267	3.477	3.685
$\omega_p$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	-		36044	25929	33901
$\omega_r$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	-		167024	5887	7929
$\Omega_{01}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	31462	6343	32224	30260	30160
$\Omega_{p1}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	59758	25681	57312	56161	49897
$\Omega_{r1}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	60762	3746	62127	54608	46598
$\Omega_{02}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	4864	68299	5221	7259	-
$\Omega_{p2}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	29930	164418	28140	16478	-
$\Omega_{r2}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	5699	390004	5277	5633	-
Epais. (nm)	202	184.4	201.1	210	200
MSE	0.00231	0.00272	0.00241	0.00216	0.00297

Tableau 4.2: Résultats d'ajustements obtenus principalement pour des relations de dispersion différentes sur l'échantillon  $690^\circ\text{C}/340\ \mu\text{bar}/1\text{heure}$  refroidi à température ambiante.

Temps	15min	30min	45min	60min	Après refroidissement
$\epsilon_{\infty}$	3.933	3.579	3.291	3.265	3.685
$\omega_p$ (cm <sup>-1</sup> )	28090	32101	28596	28697	33901
$\omega_{\tau}$ (cm <sup>-1</sup> )	7161	11058	8230	7920	7930
$\Omega_{01}$ (cm <sup>-1</sup> )	29406	31173	32868	32674	30161
$\Omega_{p1}$ (cm <sup>-1</sup> )	62908	55018	71698	71871	49897
$\Omega_{\tau1}$ (cm <sup>-1</sup> )	68774	52801	87176	87195	46598
Epaisseur (nm)	69	180	200	200	200
MSE	0.002689	0.002071	0.002773	0.002450	0.002913
$\rho$ (m $\Omega$ .cm)	0.54	0.68	0.6	0.57	0.42

Tableau 4.3: Paramètres de la relation de dispersion obtenus pour le meilleur ajustement des données ellipsométriques montrées Fig. 4.10. Les indices optiques sont calculés et tracés Fig.4.13.

La dernière ligne du tableau donne une résistivité calculée à partir des paramètres du modèle de Drude Lorentz suivant l'équation:

$$\rho = \frac{\omega_{\tau}}{2\pi c \epsilon_0 \omega_p^2} \quad (4.5)$$

avec  $\omega_{\tau}$  et  $\omega_p$  en cm<sup>-1</sup>

Les valeurs sont comparables avec les résistivités mesurées par les méthodes 4 pointes et de Van der Pauw (Fig. 4.9). L'intérêt ici est que la mesure est réalisée in situ et sans contact. Une étude plus complète de comparaison entre résistivité "optique" et résistivité "DC" est présentée dans l'article [Noun07] concernant les échantillons de la série 2 (fonction de PO<sub>2</sub>).

Finalement, on retrouve dans les variations des indices optiques les variations des paramètres ellipsométriques.  $n$  varie comme  $\cos \Delta$  qui est relié au déphasage et  $k$  comme  $\tan \Psi$  qui est associé à l'absorption. Les paramètres semblent rester constant à partir d'un certain temps de dépôt (ici 45min). Une explication est rapidement trouvée si on considère la profondeur de pénétration (ou épaisseur de peau) de notre matériau. Dans le cas d'un métal, cette profondeur est donnée par la relation [Fowl68]:

$$\delta = \sqrt{\frac{\lambda_0}{c \pi \sigma \mu_0}} \text{ (en nm)} \quad (4.6)$$

$\sigma$  représente la conductivité et se détermine comme étant l'inverse de la résistivité mesuré à température ambiante. Dans la gamme de mesure  $350 \leq \lambda_0 \leq 850$ nm,  $\delta$  ne dépasse pas les 60 nm ce

qui est faible comparé au 200 nm d'épaisseur mesurée au profilomètre pour cet échantillon (cf. Fig.4.1). C'est pourquoi la mesure paraît insensible à l'épaisseur du film au delà d'une épaisseur critique. Cela devient intéressant car nous pouvons transformer cette situation de manière avantageuse en considérant le film comme un milieu semi infini.

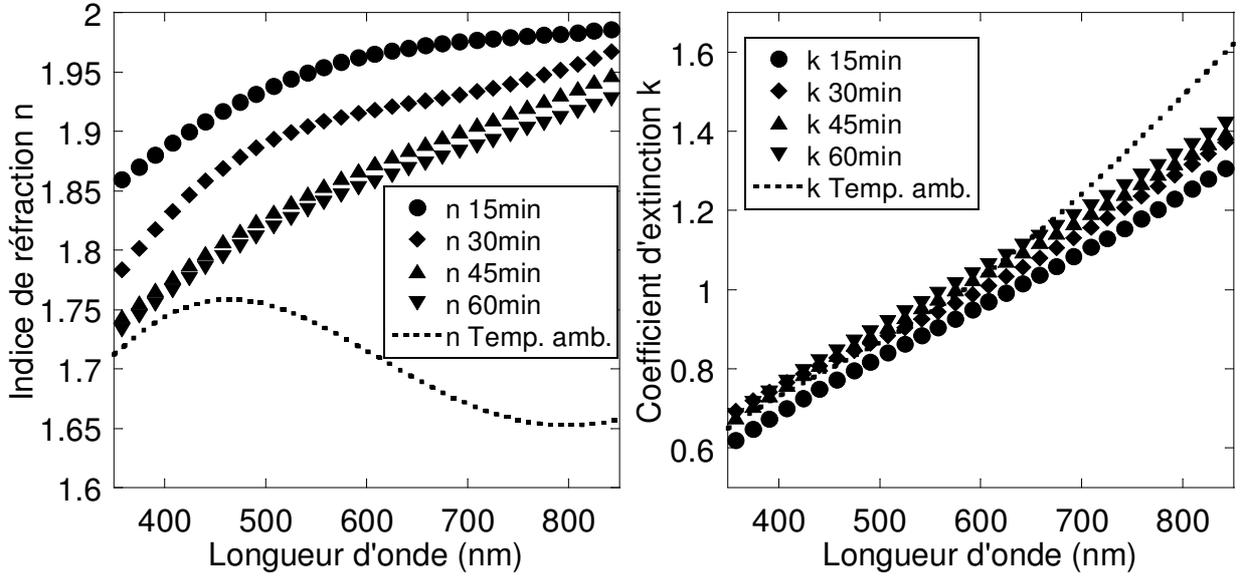


Fig. 4.13: Evolution des indices optiques du LNO pendant la croissance et après refroidissement de l'échantillon  $690^{\circ}\text{C}/340\mu\text{bar}/1\text{heure}$ . Les indices sont calculés à partir d'un modèle d'empilement de couches (Air/LNO/STO) utilisant une relation de dispersion de type Drude-Lorentz (1 oscillateur) et correspondent à l'ajustement des paramètres ellipsométriques présentées Fig.4.10.

#### IV.2.2.2. Modèle du milieu semi infini

Contrairement au modèle d'empilement qui tient compte des réflexions face arrière de la couche, nous nous intéressons uniquement à la réflexion en surface. Les coefficients de réflexions sont donnés par les équations de Fresnel:

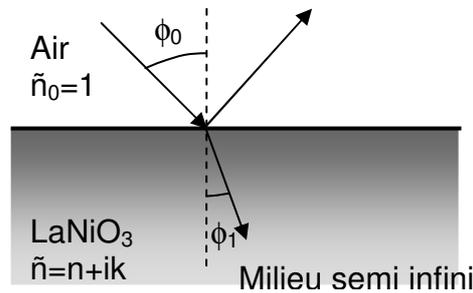


Fig. 4.14: Représentation du milieu semi infini

$$\tilde{r}_p = \frac{\tilde{n} \cos \Phi_0 - \tilde{n}_0 \cos \Phi_1}{\tilde{n} \cos \Phi_0 + \tilde{n}_0 \cos \Phi_1} \quad \text{et} \quad \tilde{r}_s = \frac{\tilde{n}_0 \cos \Phi_0 - \tilde{n} \cos \Phi_1}{\tilde{n}_0 \cos \Phi_0 + \tilde{n} \cos \Phi_1} \quad (4.7)$$

$\tilde{n}_0$  est l'indice de l'air,  $\tilde{n}$  l'indice complexe du film de LNO.  $\Phi_0$  est l'angle de réflexion de la lumière incidente et  $\Phi_1$  l'angle réfracté dans la couche. L'utilisation de l'équation 4.1 permet d'éliminer le terme  $\Phi_1$ . Finalement, on obtient une relation simplifiée [Born75]:

$$\tilde{n} = \tan \Phi_0 \left[ 1 - \frac{4\tilde{\rho}}{(1+\tilde{\rho})^2} \sin^2 \Phi_0 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.8)$$

Cette conversion analytique des paramètres ellipsométriques rendue possible est complètement indépendante d'un quelconque algorithme. Cette conversion, qui est quasi instantanée, est classiquement utilisée pour déterminer les indices de certains substrats considérés dans des cas précis comme les milieux semi infinis. Une comparaison des indices optiques calculés suivant différents modèles dont (i) le modèle d'empilement de couches présenté précédemment, (ii) un modèle purement de milieu semi infini à partir de l'équation (4.8) et (iii) un modèle combinant l'utilisation d'une relation de dispersion et d'un milieu semi infini est donnée (Fig.4.15) sur l'échantillon 690°C/340μbar/1 heure à 2 températures de 650°C et 118°C. L'utilisation d'un modèle de dispersion (i) et (iii) a là encore permis l'extrapolation des données dans la gamme [250-1200 nm]. Les trois courbes se superposent parfaitement dans la gamme de mesure accessible et les différences apparaissent surtout dans la partie infrarouge du spectre. Nous avons donc montré que le modèle d'empilement de couches n'était plus approprié au delà d'une certaine épaisseur.

Cette figure (4.15) montre clairement une importante variation des indices en fonction de la température en particulier sur l'indice de réfraction dans la gamme de mesure.

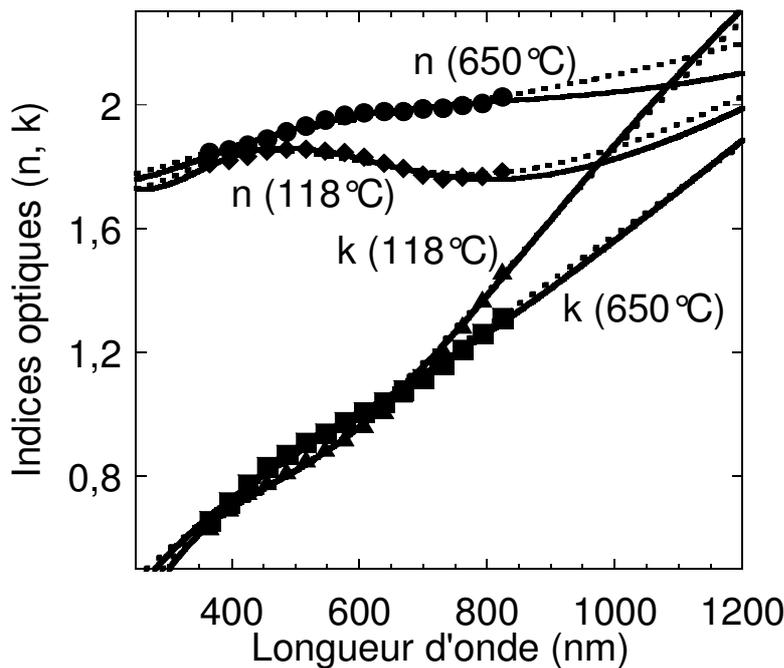


Fig.4.15: Comparaison de 3 modèles permettant de remonter aux indices optiques pour 2 températures (650 et 118°C) prises lors du refroidissement de l'échantillon 690°C/340μbar/1 heure. (i) Modèle d'empilement de couche avec LNO décrit par une relation de dispersion de Drude-Lorentz (1 oscillateur) représenté en lignes pointillées. (ii) Modèle de milieu semi infini et conversion directe à partir de l'équation (4.8) correspondant aux différents symboles. (iii) Modèle de la couche de LNO considérée comme milieu semi infini et décrite par une relation de dispersion de Drude-Lorentz 1 oscillateur (ligne continue). L'extrapolation est montrée dans les cas d'utilisation d'une relation de dispersion.

### IV.2.3. Evolution thermique des propriétés optiques

#### IV.2.3.1. Evolution thermique des indices optiques

Nous nous sommes alors intéressés à l'ajustement des paramètres ellipsométriques mesurés au cours du refroidissement de l'échantillon  $690^{\circ}\text{C}/340\mu\text{bar}/1$  heure entre  $650^{\circ}\text{C}$  et  $100^{\circ}\text{C}$  avec un pas d'environ  $30^{\circ}\text{C}$ . Les données sont traitées suivant l'équation 4.8, c'est à dire en réalisant une conversion directe pour éviter toute ambiguïté liée à la procédure d'ajustement et présentées Fig.4.16.

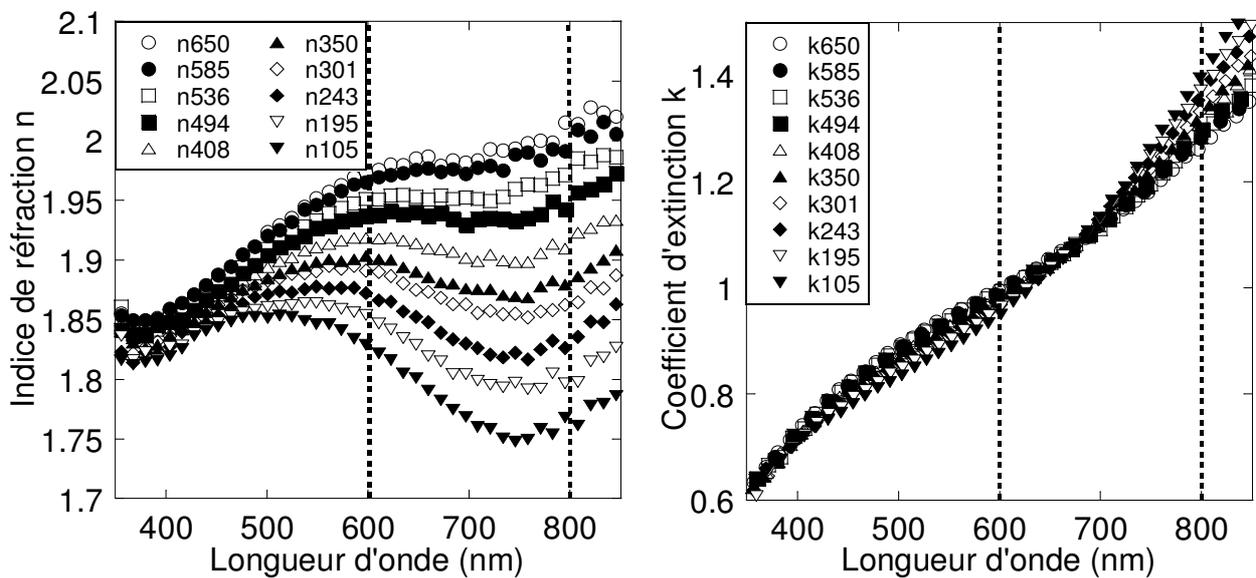


Fig. 4.16: Variation thermique des indices optiques  $n$  et  $k$  pour des températures sélectionnées afin de conserver une bonne lisibilité. Les indices sont obtenus suivant une conversion directe à partir de l'équation 4.8.

On remarque un changement significatif pour les deux indices. L'indice de réfraction  $n$  diminue sur toute la gamme de longueur d'onde avec la diminution de la température tandis que le coefficient d'extinction augmente à partir de 680 nm. A partir de ces graphes, on se place à 600 et 800 nm comme indiqué sur la Fig.4.16 avec les lignes pointillées et on trace la variation thermique des indices à la longueur d'onde  $\lambda$  donnée (Fig.4.17). Les variations des indices sont monotones, décroissante pour  $n$  quel que soit  $\lambda$ , décroissante pour  $k=600\text{nm}$  et croissante pour  $k=800\text{nm}$ . Ces variations sont linéaires au delà de  $400^{\circ}\text{C}$  et montrent un décrochement dans la gamme  $240\text{-}400^{\circ}\text{C}$ . Les traits pointillés sont tracés pour aider le lecteur à visualiser le phénomène. Les barres d'erreur ne sont volontairement pas données car leur estimation honnête est réellement difficile. La répétitivité de la mesure est excellente. La conversion des données ne dépend que de l'angle d'incidence et donc n'entraîne qu'une erreur de justesse. Reproduire les mesures est un bonne

technique pour l'estimation de la barre d'erreur à condition d'avoir suffisamment d'expériences pour établir une moyenne et un écart-type fiables. La lourdeur du traitement est la principale raison pour laquelle nous ne l'avons pas fait. Néanmoins, il est possible de constater la bonne reproductibilité du phénomène pour deux expériences réalisées dans des conditions de refroidissement légèrement différentes ( $1.8^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et  $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) (sur Fig.4.17:  $n$  et  $k$  à  $800\text{nm}$ ).

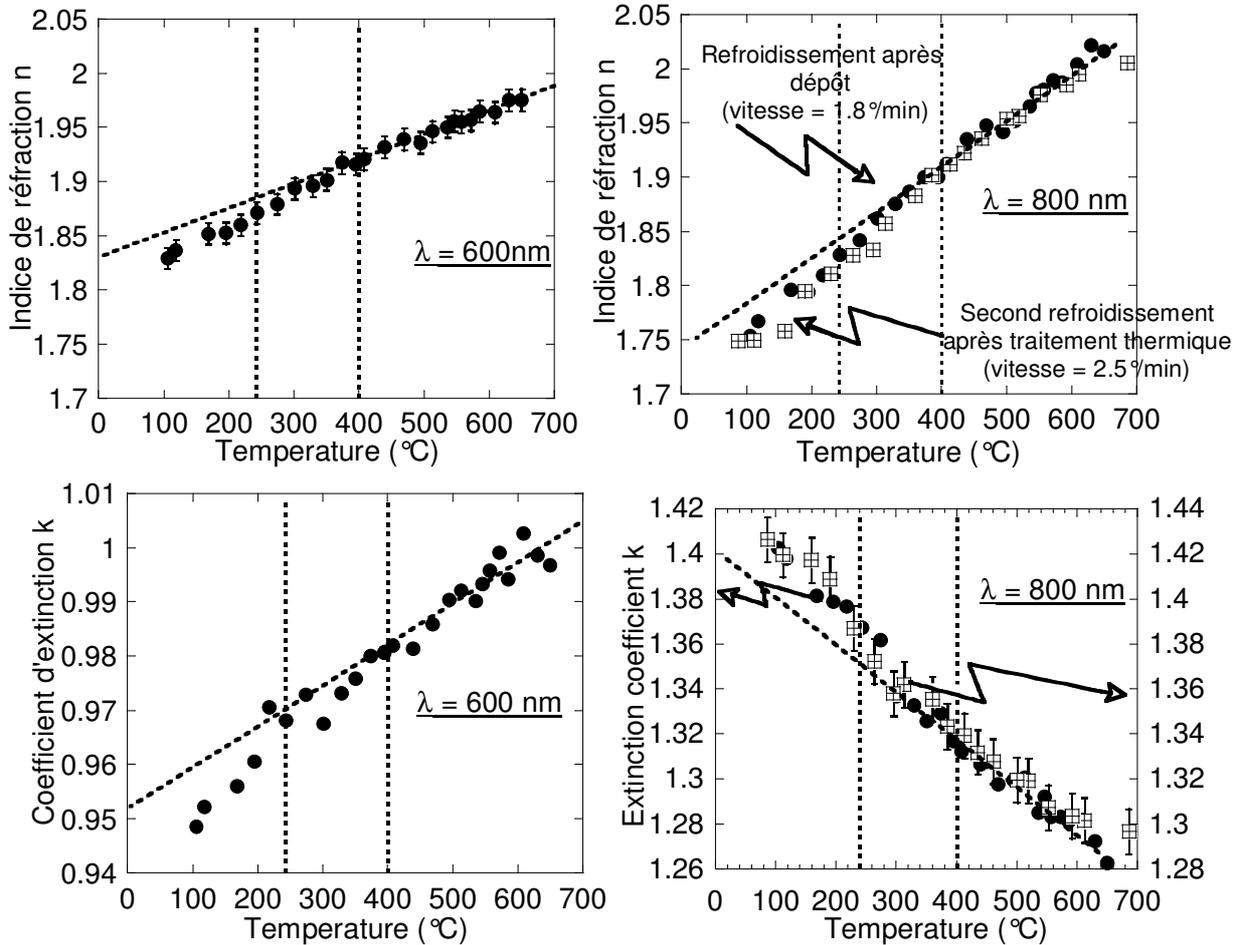


Fig. 4.17: Indices optiques à 600 et 800nm versus température. Les lignes pointillées sont données pour faciliter l'observation de la variation linéaire des indices à haute température. Les traits pointillés verticaux représentent une estimation large dans laquelle le phénomène de changement de pente ou de saut sur  $k_{800\text{nm}}$  apparaît.

#### IV.2.3.2. Evolution thermique des paramètres du modèle de Drude Lorentz

Afin d'essayer de comprendre le comportement observé, nous avons repris l'ajustement des courbes ellipsométriques en utilisant le modèle de Drude Lorentz (1 oscillateur) pour comparer les variations thermiques des différents paramètres entrant dans le calcul de la relation de dispersion. Les résultats sont présentés dans la Fig.4.18. La première constatation est que l'on retrouve le phénomène d'écart à la variation linéaire dans la gamme  $200\text{-}300^{\circ}\text{C}$  pour les paramètres  $\omega_p$  et  $\omega_\tau$  tandis que les paramètres  $\Omega_{p1}$ ,  $\Omega_{\tau1}$  ne semblent pas affectés. Pour ces derniers les sauts réguliers

observés essentiellement en début de refroidissement sont à mettre sur le compte du changement du minimum local.  $\Omega_{o1}$  présente finalement peu de différence au regard de l'échelle utilisée. En conclusion partielle, les modifications des paramètres de la partie Drude du modèle mettent en évidence un changement du comportement des porteurs de charges au delà des 250°C. Il serait intéressant alors de pouvoir obtenir une mesure de transport à haute température en particulier regarder la mobilité des porteurs de charges et leur densité.

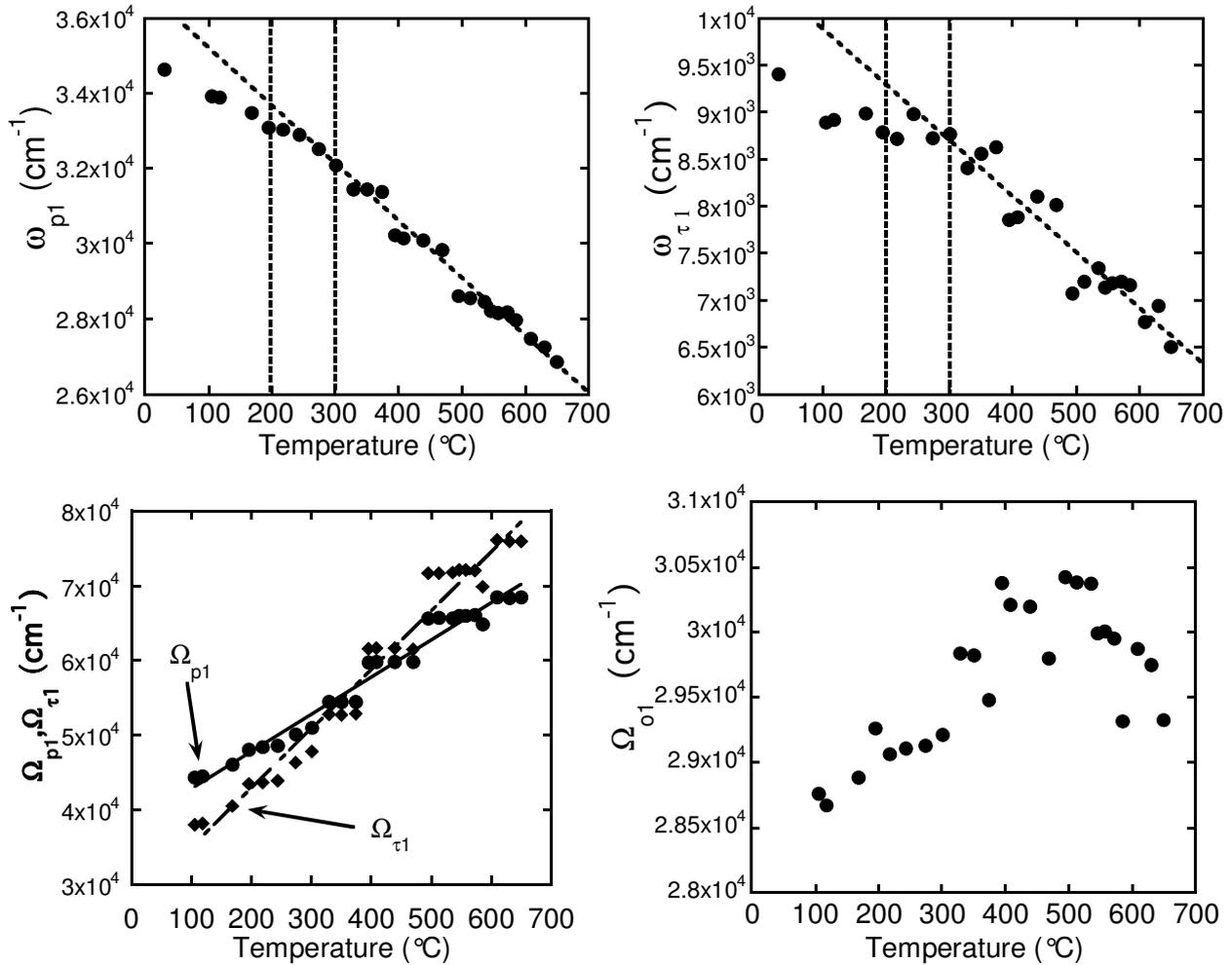


Fig. 4.18: Evolution des paramètres  $\omega_p$ ,  $\omega_{\tau}$ ,  $\Omega_{01}$ ,  $\Omega_{p1}$  et  $\Omega_{\tau1}$  tiré de l'ajustement du modèle de milieu semi infini en utilisant la relation de dispersion de Drude Lorentz 1 oscillateur. Les traits pointillés sont des guides visuels.

Une origine du phénomène pourrait être une modification structurale du film de LNO. Afin de vérifier cette hypothèse, des mesures de DRX en température sous pression d'oxygène (340  $\mu$ bar) dans la gamme  $2\theta=45-50^\circ$  ont été réalisées<sup>2</sup> (Fig. 4.18). Sur la figure de gauche sont tracées les données brutes des pics (002) du STO et du LNO. Les paramètres de maille sont alors calculés et présentés sur la figure de droite. A première vue, la variation du paramètre de maille du film de LNO est linéaire dans la gamme de température. L'ajustement des points par une droite conduit aux

<sup>2</sup> Collaboration avec Dr. Da Silva au Laboratory of Ion Beams (LFI), Dpt. de Physique, Sacavém, Portugal

équations notées sur le graphe. La pente de la droite représente le coefficient de dilatation thermique. Concernant le STO, la valeur de  $3,08 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  est en accord avec les données de la littérature [DeLi96]. Cela rend crédible la valeur déterminée pour LNO puisqu' il n'existe pas de données dans la littérature. Dans la gamme de mesure [300 – 800 K], nous avons déterminé un coefficient thermique du LNO égal à  $4,42 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . La valeur à 300K (3.83 nm) correspond à la valeur théorique ce qui suppose que la couche est suffisamment épaisse pour ne pas ressentir le désaccord de maille avec le substrat. La dilatation du LNO est donc plus importante que celle du STO. Il semble donc que la dilatation thermique observée soit intrinsèque au film et que l'épaisseur du film soit suffisante pour ne pas subir l'effet du désaccord de maille avec le substrat. A haute température, la différence de paramètre de maille s'en trouve réduite. On notera également l'absence de cassure dans le comportement linéaire de la dilatation. Il n' y a donc apparemment pas de corrélation avec les phénomènes observés en ellipsométrie. Une autre piste trouve son origine dans la connaissance plus approfondie du système  $\text{RNiO}_3$ . Ce système est connu pour présenter des transitions isolant-métal en fonction du R (R=terre rare) mais aussi dans le cas particulier du  $\text{LaNiO}_3$  lors d'un déficit en oxygène (cf. Chap. 1.2). Cette idée nous a conduit à mener une étude détaillée de la réduction - oxygénation des films de LNO.

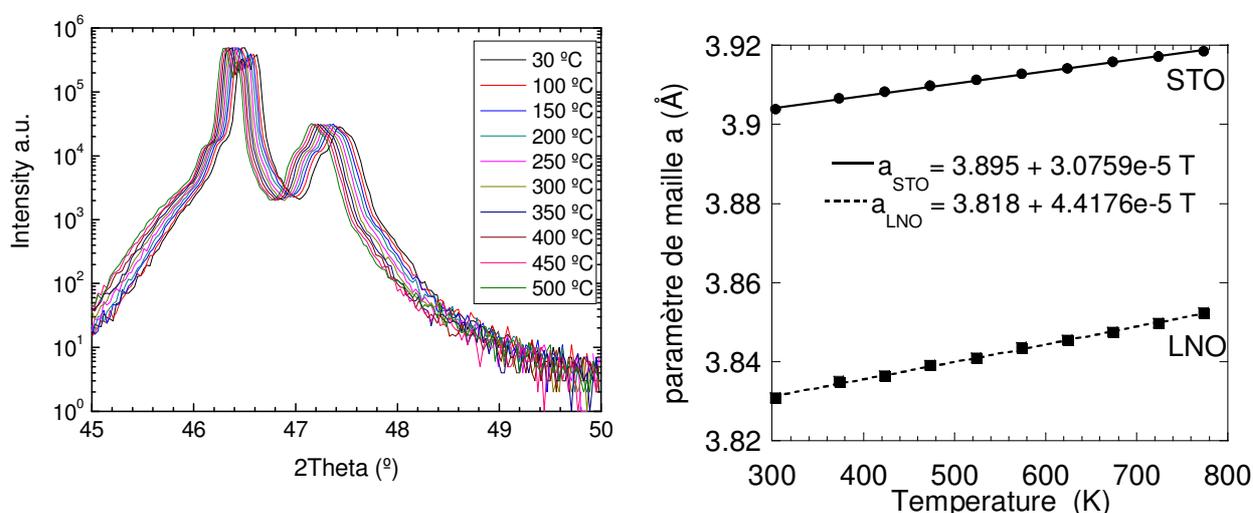


Fig. 4.18: à gauche,  $\theta-2\theta$  avec  $\lambda\text{CuK}\alpha$  à différentes températures sous pression d'oxygène (340  $\mu\text{bar}$ ), à droite le paramètre de maille calculé à partir de la raie (002).

#### IV. 3. Réduction – oxygénation des films de $\text{LaNiO}_3$

Connu pour sa grande sensibilité à l'oxygène, LNO est souvent présenté comme un candidat prometteur en tant que capteur d'oxygène mais au final, on trouve relativement peu d'études sur ce sujet. Il est d'autant plus intéressant qu'il peut se présenter sous la forme de couche mince [Yann87]. Un moyen classique de contrôler cet écart à la stochiométrie est de réaliser des mesures de résistivités (Fig.4.19) car le déficit en oxygène entraîne une transition métal-isolant.

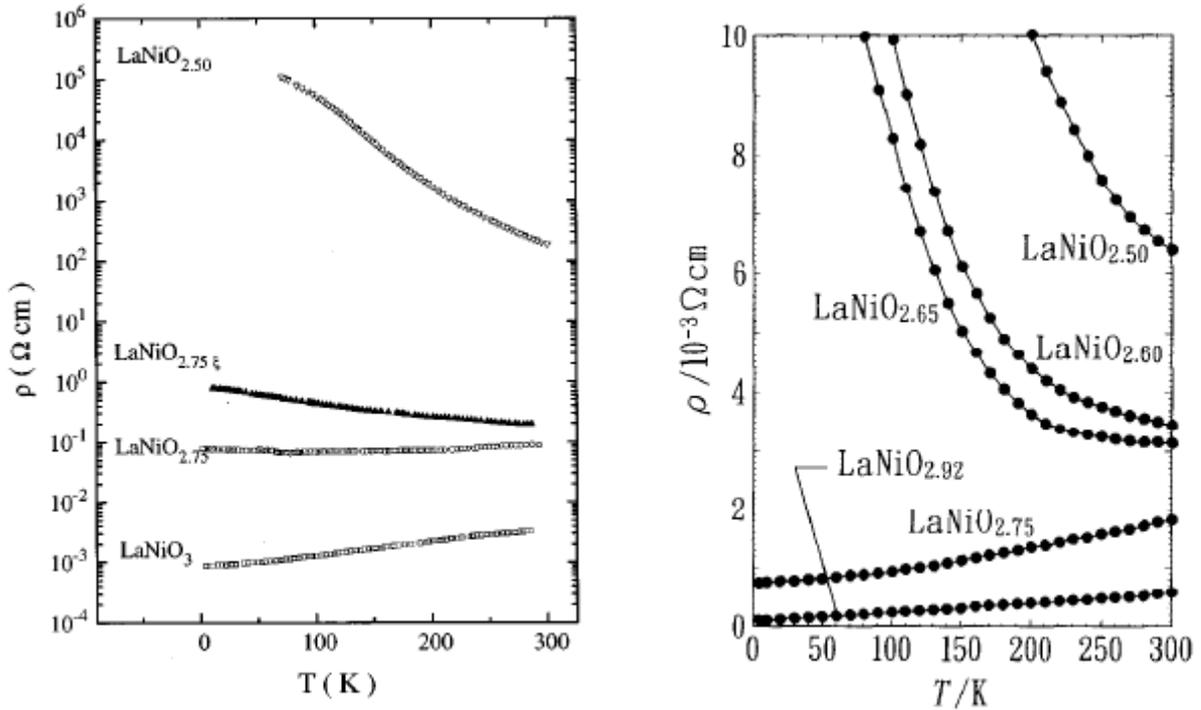


Fig. 4.19: Résistivités des composés  $\text{LaNiO}_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) selon [Sanc96] (gauche) et [Mori95b] (droite). Dans les deux cas, les échantillons sont polycristallins. Sanchez et al. observent une transition métal-isolant à partir de  $x=0.25$

Cette transition apparaît selon Sanchez et al. pour  $x \sim 0.25$  dans la formulation  $\text{LaNiO}_{3-x}$  où  $0 \leq x \leq 0.5$ . D'un point de vue structural, les modèles microscopiques proposent la disparition des oxygènes dans les plans de lanthanes conduisant à un changement de coordination des ions Nickel de  $\text{Ni}^{3+}$  (en géométrie octaédrique) à  $\text{Ni}^{2+}$  (en géométrie planaire), comme représenté Fig. 4.20. La formule générale peut s'écrire de manière plus détaillée sous la forme:

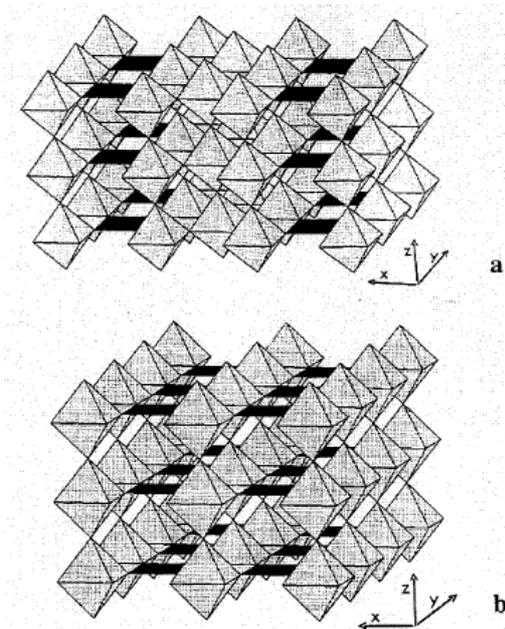
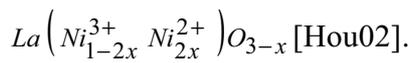
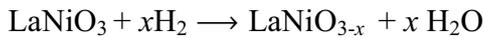


Fig.4.20: Structure des composés  $\text{LaNiO}_{2.75}$  (a) et  $\text{LaNiO}_{2.5}$  (b). Les positions inoccupées de l'oxygène conduisent à une coordination planaire des ions Ni [Sanc96].

La conséquence directe est une modification importante dans le schéma de bandes. La Figure 4.21 en est une représentation schématique proposée par Sanchez et *al.* qui montre le passage d'un comportement métal à isolant. Pour  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\Delta \ll U_{\text{eff}}$  où  $\Delta$  est le gap entre les bandes O-2p et Ni-3d<sup>8</sup> et  $U_{\text{eff}}$  est le gap entre Ni-3d<sup>8</sup> et Ni-3d<sup>7</sup>. Dans le cas de  $\text{LaNiO}_{2.5}$ ,  $U_{\text{eff}} \ll \Delta$  et le niveau de Fermi se situe entre les bandes Ni-3d<sup>9</sup> et Ni-3d<sup>8</sup>. De manière similaire à NiO et  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{LaNiO}_{2.5}$  est isolant et antiferromagnétique. Lors du passage de  $\text{LaNiO}_3$  à  $\text{LaNiO}_{2.5}$ , un gonflement du volume de la maille est observé, attribué à l'augmentation du rayon ionique du nickel ( $r = 0.6$  pour  $\text{Ni}^{3+}$  et  $r = 0.69$  pour  $\text{Ni}^{2+}$ ). Comme la distance Ni-O augmente, le paramètre de transfert électronique  $t$  et la largeur de bande ( $W \propto t$ ) diminue. On assiste à la localisation des électrons, favorisée par la diminution de la densité d'état dû au déficit en oxygène dans le voisinage des ions Ni.  $\text{LaNiO}_{2.5}$  peut être indexé comme une phase monoclinique avec les paramètres de maille  $a = 11.068 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.168 \text{ \AA}$  et  $c = 7.824 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.21^\circ$  [Cres83]. Crespin et *al.* ont également trouvé un produit de réduction présentant un nickel monovalent de formule  $\text{LaNiO}_2$ . Dans ce cas, comme dans la plupart des cas, la réduction s'opère sous flux d'hydrogène à haute température suivant la réaction:



Dans notre cas, la réduction se déroule dans le bâti de croissance (PLD) et on attend la réaction:

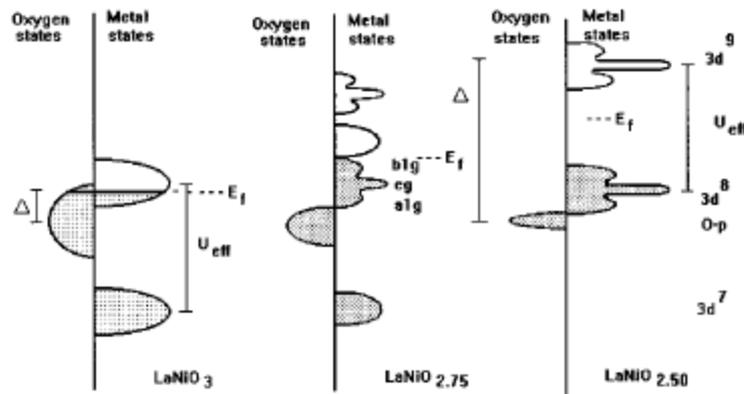


Fig.4.21: Schéma de bande proposé pour expliquer le comportement dans  $\text{LaNiO}_{3-x}$ . Les états occupés sont grisés. A gauche,  $\text{LaNiO}_3$  a un comportement métallique dû au chevauchement des bandes du  $\text{Ni}^{3+}$  et de  $\text{O}^{2-}$ . A l'autre extrême,  $\text{LaNiO}_{2.5}$  est isolant et présente deux symétries du nickel. Au centre,  $\text{LaNiO}_{2.75}$  est présenté avec un petit gap. En augmentant  $x$  de gauche à droite, on observe une diminution des largeurs de bande due à la localisation. La diminution de la largeur de bande de l'oxygène plus importante est en relation avec la diminution du nombre d'états. Les bandes du nickel  $e_g$  sont dédoublées en  $a_{1g}$  et  $b_{1g}$  du fait de la symétrie planaire [Sanc96].

### IV.3.1. Observation par ellipsométrie spectroscopique *in situ* haute température du traitement de réduction

La procédure de réduction consiste à chauffer lentement l'échantillon (film de LNO sur STO) jusqu'à la température de croissance (3 heures) et sous vide dynamique ( $1.10^{-8}$  mbar). La température est maintenue constante pendant 100 min avant un refroidissement jusqu'à la température ambiante (3 heures également). La figure 4.22 de gauche montre les paramètres ellipsométriques à température ambiante avant et après traitement de réduction.

$\tan \Psi$  et  $\cos \Delta$  varient de manière significative après le traitement de réduction. A partir de ces courbes, les indices optiques sont calculés suivant le modèle de milieu semi infini et à partir d'équation 4.7 comme décrit précédemment (courbes de droite). L'indice de réfraction augmente sur toute la gamme de longueur d'onde tandis que le coefficient d'extinction diminue. L'écart  $\Delta n$  et  $\Delta k$  entre les indices de l'échantillon avant et après recuit croît en fonction de la longueur d'onde.

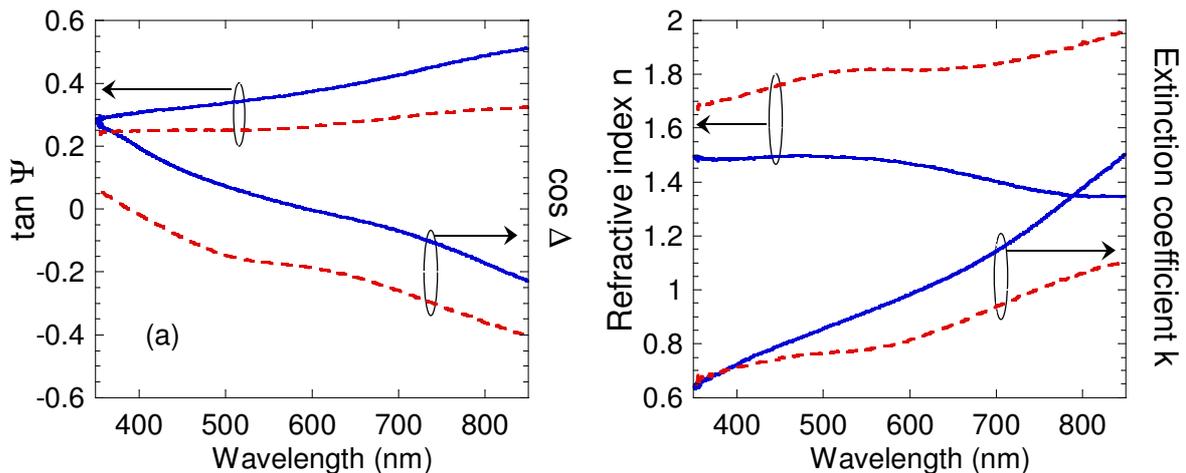


Fig. 4.22: A gauche, paramètres ellipsométriques  $\tan \Psi$  et  $\cos \Delta$ , de l'échantillon avant traitement thermique (traits pleins) et après traitement thermique (traits pointillés). Les indices optiques (à droite) sont calculés dans un modèle de milieu semi infini suivant la relation 4.7.

Afin de mieux visualiser le comportement pendant le recuit, on se place à une longueur d'onde de 800 nm où l'écart est conséquent. Le graphe 4.23 représente la variation thermique de l'indice de réfraction  $n$  à 800 nm au cours du traitement de recuit (de manière identique, on pourrait tracer  $k$  de 800 nm ou choisir une autre longueur d'onde). Au cours de la montée en température, l'indice de réfraction augmente conformément à la variation "quasi" linéaire de l'indice (Fig. 4.17). Durant le palier à  $690^{\circ}\text{C}$ , la variation de l'indice est plus brutale et après refroidissement, l'indice reste dans un état haut. Il est ainsi possible de différencier un échantillon

avant recuit (LS pour Low State) d'un échantillon après recuit (HS pour High State). Ces abréviations seront utilisées dans la suite.

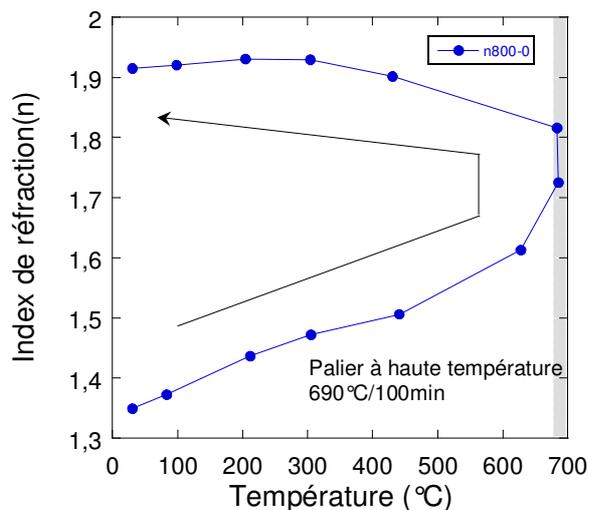


Fig.4.23: Variation thermique de l'indice de réfraction  $n$  à 800 nm pendant la procédure de recuit. En grisé est représenté le palier de 100min à haute température. Les temps de montée et de descente en température sont identiques (3 heures). La flèche indique le sens de lecture.

Afin d'établir un lien avec une transition métal-isolant, les paramètres ellipsométriques sont ajustés à partir d'un modèle d'empilement de couches (où l'épaisseur est fixée à 200nm) et d'une relation de dispersion Drude Lorentz 1 oscillateur et ceci dans la première partie du chauffage et palier à haute température. Le résultat de cet ajustement est présenté dans le tableau 4.4 et la résistivité, calculée à partir de  $\omega_p$  et  $\omega_\tau$  (suivant eq.4.4), est tracée sur la Fig. 4.24.

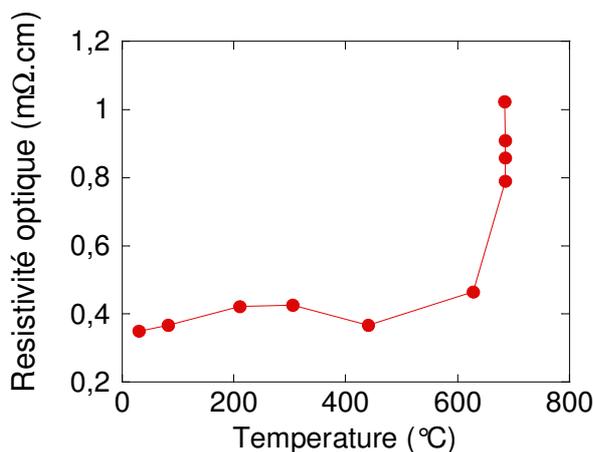


Fig.4.24: Evolution de la résistivité "optique" pendant le chauffage et le palier à haute température sous vide.

On observe une augmentation importante (x2) de la résistivité à haute température mais également de la valeur MSE. La relation de Drude Lorentz 1 oscillateur semble ne plus être appropriée. La suppression de la partie Drude et l'ajout d'un second oscillateur dans l'infra rouge permettent d'améliorer la qualité du fit, confirmant une modification de la structure électronique pendant le recuit.

Temp. (°C)	30	83	211	305	441	628	686	686	686	684	431	304	204	98	30
$\epsilon_{\infty}$	2.58	2.587	2.588	2.515	2.519	2.379	2.277	2.269	2.173	2.173	2.19	2.161	2.2	2.129	2.112
$\omega_p$ (cm <sup>-1</sup> )	28914	28735	27852	27210	26166	24866	24771	24899	24883	24564	26588	26662	27120	28781	29230
$\omega_T$ (cm <sup>-1</sup> )	4887	5069	5461	5264	4206	4798	8082	8868	9387	10292	13492	14226	14346	16185	16302
$\Omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	30531	30374	29933	30661	29482	34318	44586	45472	51876	52570	54256	54087	54187	57110	57782
$\Omega_p$ (cm <sup>-1</sup> )	54032	54014	53693	58577	63065	77531	85720	85576	97191	97846	98219	98315	97880	98633	99500
$\Omega_T$ (cm <sup>-1</sup> )	58656	58838	60448	69798	78120	112489	128095	124553	151530	147425	141429	137616	140104	137802	139659
LSQ	0.0027	0.0026	0.0026	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023	0.0029	0.0029	0.0031	0.0046	0.0059	0.0068	0.0079	0.0087
$\rho$ (m $\Omega$ .cm)	0.35	0.37	0.43	0.43	0.37	0.47	0.79	0.86	0.91	1.02	-	-	-	-	-

Tab. 4.4: Résultats d'ajustement des paramètres ellipsométrique mesurés pendant le chauffage et le palier à 690°C sous vide en utilisant une relation de dispersion de Drude Lorentz 1 oscillateur

Nous avons également opéré des traitements de recuit de plus longue durée sur d'autres échantillons. Dans un premier temps, la durée de palier est passée à 400 min et nous avons fait subir également à un échantillon deux traitements de recuit successifs avec un temps de palier de 100 min puis 400 min. Ces échantillons ont servis pour les analyses *ex situ* et montrent dès à présent la reproductibilité des résultats. Du point de vue ellipsométrique, il apparaît des oscillations sur les courbes  $\cos \Delta$  et  $\tan \Psi$  pour un recuit avec un palier de 400 min comme indiqué sur la Fig. 4.25.

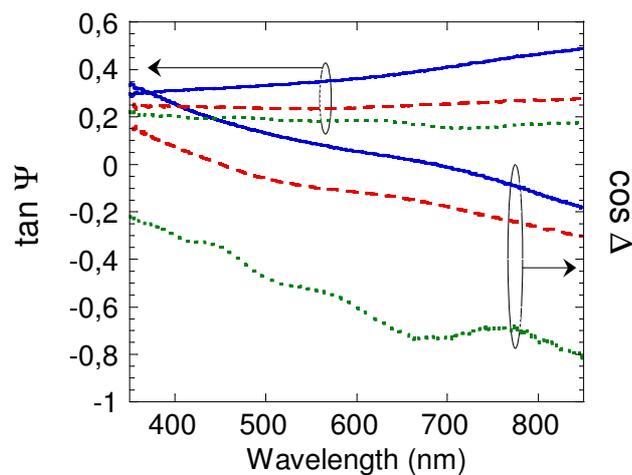


Fig.4.25: Expérience de recuit incluant un nouvel échantillon de LNO (LS) (trait plein), l'échantillon recuit avec un temps de palier 100min (HS 100min) (trait pointillés) et un recuit avec un temps de palier de 400min (HS 400min) (traits points). L'apparition des oscillations confirme le passage vers un état isolant et donc une possible interaction de la lumière avec l'interface film-substrat.

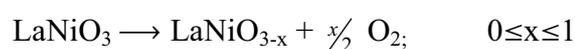
Si la réversibilité du phénomène est vérifiée pour un traitement court, le caractère irréversible prend place sitôt qu'apparaissent les oscillations. Cela pourrait être dû à une ségrégation du Nickel hors de la maille conduisant au composé  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ .

Maintenant reste à vérifier si notre procédure de réduction nous amène au produit  $\text{LaNiO}_{3-x}$ .

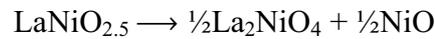
#### IV.3.2. Contrôle de l'état réduit

En se référant à la Fig.4.20, on peut décrire les phases réduites par la formule  $\text{La}_n\text{Ni}_n\text{O}_{3-n}$ . Le composé  $\text{LaNiO}_{2.5}$  ou  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$  existe pour  $n=2$  et  $\text{La}_4\text{Ni}_4\text{O}_{11}$  ou  $\text{LaNiO}_{2.75}$  pour  $n=4$ , etc. On observe suivant  $z$  une alternance de couches formées par les octaèdres de Ni et de couches contenant les Ni en géométrie planaire. Suivant le plan  $ab$ , la description consiste en un empilement de plans  $\text{NiO}_2$  et de plans  $\text{LaO}_x\Box_x$  ( $\Box$  représentant la lacune) [Gonz89]. La structure rhomboédrique observée pour  $\text{LaNiO}_3$  jusqu'à  $\text{LaNiO}_{2.75}$  se complique au fur et à mesure du déficit en oxygène, passant d'une structure orthorhombique au voisinage de  $\text{LaNiO}_{2.60}$  à monoclinique pour  $\text{LaNiO}_{2.5}$  [Saya94],[Mori95b], [Cres83], [Ande93]. Les échantillons réduits suivant différents protocoles énoncés dans le paragraphe précédent ont été analysés par diffraction des rayons X. Les résultats (Fig. 4.26) sont difficiles à interpréter pour différentes raisons. Etant donné que nos films sont épitaxiés sur STO (100), peu de pics sont présents. De plus, les pics se trouvent décalés du fait du désaccord de maille. A ce propos, il est intéressant de noter que le désaccord de maille avec le STO (100) diminue avec  $x$  croissant de  $\text{LaNiO}_{3-x}$ ,  $\text{LaNiO}_{2.5}$  ne présentant plus qu'un désaccord de -0.08%. La diminution des contraintes tend à stabiliser la phase déficitaire en oxygène. Néanmoins, une analyse plus qualitative est possible par comparaison avec les travaux de Moriga et al. (Fig.4.27). On observe un dédoublement des pics du LNO repérés par les lignes verticales en pointillés pour les 3 premiers diffractogrammes, plus nettement visible aux grands angles, en accord avec les observations de Moriga sur les pics (012) et (024). Le pic additionnel à  $\sim 33^\circ$  peut être indexé comme (110). Un calcul rapide montre que le pourcentage de grains dans cette orientation dans le film représente moins de 0.8% du volume cristallisé. Enfin, il apparaît également de nouvelles phases comme  $\text{LaNiO}_2$  et  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  pour des traitements encore plus longs.

En résumé, la réduction de  $\text{LaNiO}_3$  est décrite par :



Il est sans doute probable que  $x$  ne prend pas une valeur unique rendant encore plus complexe l'analyse. A partir de  $x=0.5$ , il est possible de former le composé  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  suivant:



Il a été observé une réduction complète vers  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (avec une orientation différente à celle observée sur les courbes) + NiO pour un traitement long à plus haute température. Dans ce cas, le film devient translucide.

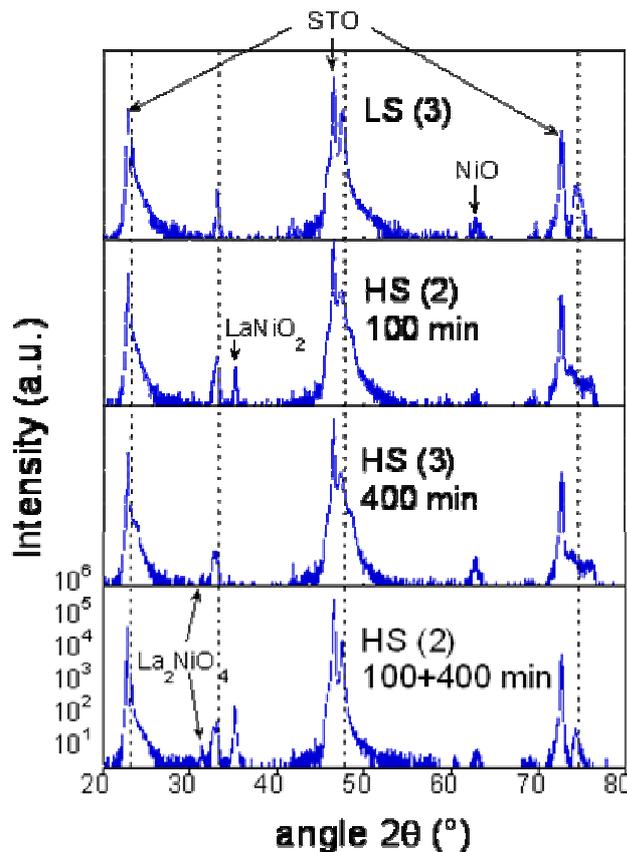


Fig.4.26: Diffractogramme ( $\theta-2\theta$ ) avec  $\text{CuK}\alpha$  sur deux échantillons appelés échantillon 2 et 3<sup>3</sup> dans des états LS et HS. Le temps en minute correspond à la durée du palier. 100+400min correspond donc à deux recuits successifs de 100 et 400 min.

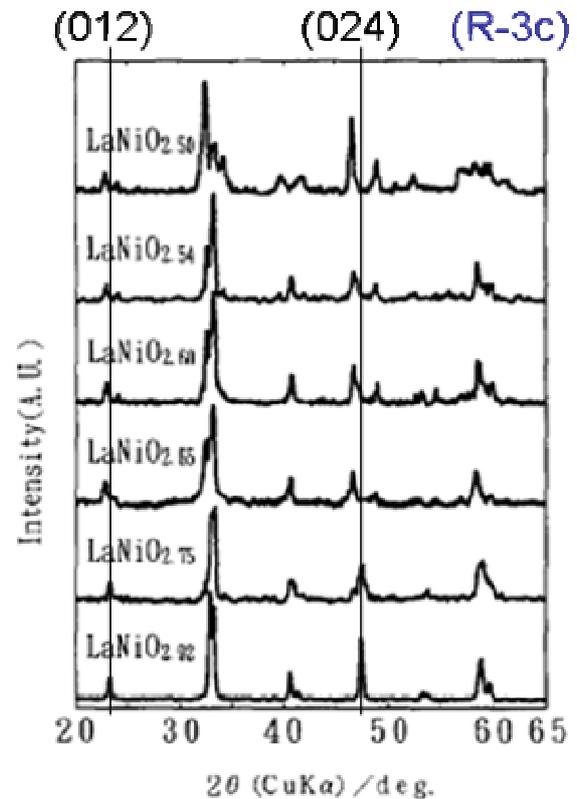


Fig.4.27: Diffractogramme ( $\theta-2\theta$ ) avec  $\text{CuK}\alpha$  des phases réduites polycristallines  $\text{LaNiO}_{3-x}$  ( $0 \ll x \ll 0.5$ ) d'après [Mori95]

Etant donné le changement de coordination du nickel suivant la formule  $\text{La}(\text{Ni}_{1-2x}^{3+} \text{Ni}_{2x}^{2+})\text{O}_{3-x}$ , une technique sensible à l'environnement des ions est la spectrométrie de photoélectrons (XPS<sup>4</sup>). Il s'agit d'une technique d'analyse de surface (environ

<sup>3</sup> Les films S2 et S3 ont respectivement une épaisseur de 320 et 280 nm

<sup>4</sup> Collaboration avec A. Etcheberry et J. Vigneron, Institut Lavoisier (UVSQ)

3nm). Les spectres des régions de l'oxygène O1s, du Lanthane La 3d et du Nickel Ni 2p, calibré par rapport au pic de contamination du Carbone C1s (285 eV), sont présentés sur la Fig.4.28.

Encore une fois, l'analyse des pics est rendue difficile pour différentes raisons. Premièrement, la déconvolution des spectres doit tenir compte des pics relatifs aux liaisons La-OH et Ni-OH. La raison principale tient de la très forte hygroscopicité des composés à base de Lanthane et du  $\text{LaNiO}_3$  en particulier [Kemp90], [Mick06]. Mickevicius et *al.* [Mick06] proposent une analyse détaillée des spectres O1s, La3d et Ni2p de films de  $\text{LaNiO}_3$  resté à l'air pendant un an. Les indexations des pics sont reportées directement sur les graphes.

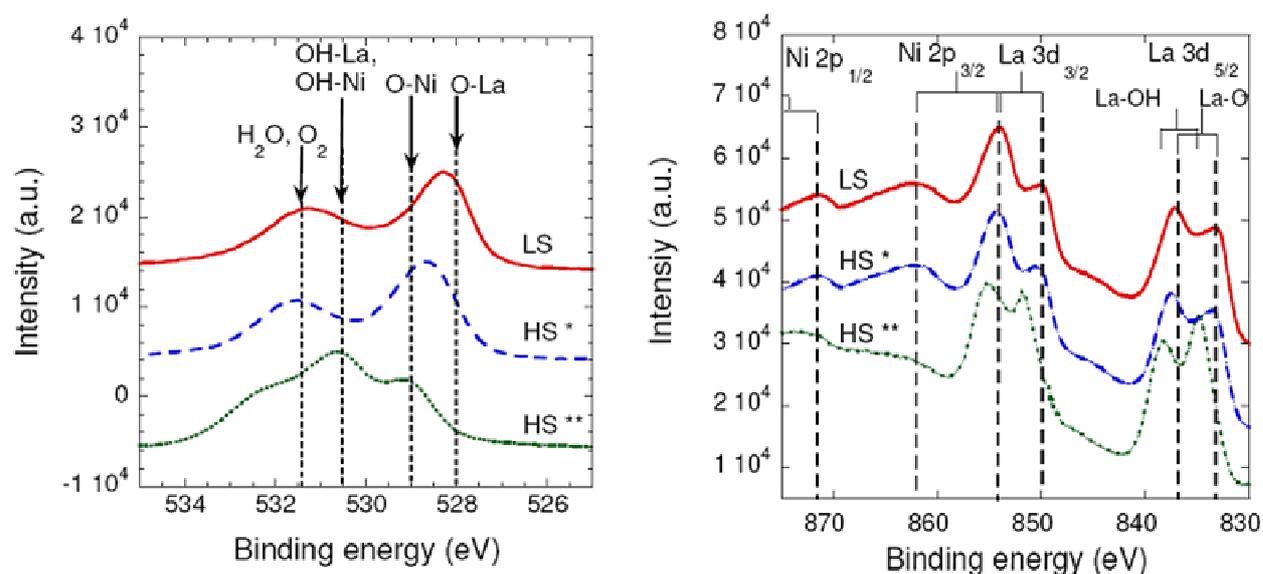


Fig. 4.28: Spectres XPS de l'oxygène O-1s (fig. de gauche), du Lanthane La-3d et du Nickel Ni-2p (à droite). Un léger décalage s'opère vers les hautes énergies après réduction de 100 min. Une réduction plus importante montre un changement significatif des spectres avec une diminution importante du signal du nickel. Le pic associé aux liaisons La-O tend à diminuer, cela s'explique par la disparition d'une partie des oxygènes des plans La-O.

On observe ainsi que les spectres du lanthane et du nickel présentent deux pics ( $\text{La}3d_{5/2}$  et  $\text{La}3d_{3/2}$ ) et ( $\text{Ni}2p_{3/2}$  et  $\text{Ni}2p_{1/2}$ ) dû aux interactions spin-orbite. De plus, des structures satellites pour les cations sont observées à des plus hautes énergies de liaisons résultant de processus multiélectroniques: durant le processus de photoémission d'un électron d'une orbitale  $(n'l)^q$ , un second électron peut simultanément subir une transition d'un niveau totalement ou partiellement occupé  $(n'l)^p$  vers un autre niveau qui peut être discret  $(n'l'')$  (processus "shake up":  $\text{O}2p \rightarrow \text{La}4f$  et  $\text{O}2p \rightarrow \text{Ni}3d$ ) [Kemp90], [Grim95]. Enfin, la soustraction du bruit de fond (par exemple de type Shirley) nécessite un soin particulier pour ne pas induire de biais dans l'analyse. Les résultats de l'analyse quantitative sont donnés dans le tableau 4.5. Entre les états LS et HS 100 min, on note un décalage d'environ 0.3eV du pic de basse énergie attribué à  $\text{La}3d_{5/2}$  et du pic O-1s des liaisons O-La et O-Ni vers les plus hautes énergies tandis que le pic des liaisons  $\text{Ni}2p_{1/2}$  et O-O de l'oxygène adsorbé en surface et/ou O-H de l'eau restent centrées à 531.5eV. Ce décalage est la conséquence d'une modification de l'environnement chimique du lanthane. Une réduction plus

importante tend à montrer que le phénomène touchent davantage les liaisons La-O en accord avec une disparition des oxygènes des plans La-O. Le spectre obtenu sur l'échantillon réduit 100+400 min montre une diminution conséquente du signal du nickel, en relation avec une ségrégation du nickel et l'apparition de la phase  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Les rapports de composition sont obtenus à partir des lignes [AT%]. Etant donné les différentes sources d'erreur citées auparavant, une précaution dans l'interprétation est de rigueur. En effet, l'analyse révèle une surface très riche en Lanthane (rapport La:Ni =4) ce qui n'est vérifié par aucune autre technique. Dans ce cas, la faible épaisseur d'analyse pourrait justifier ces valeurs en admettant une reconstruction de surface très importante (déjà observée pour des métaux). Le plus rassurant est que ce rapport est à peu près constant pour les échantillons dans l'état LS et HS 100 min et qu'il passe à 10 pour l'échantillon réduit HS 100+400 min conformément à notre première observation.

		Ech. S2				Ech. S3			
		La 3d 5/2	Ni 2p <sub>1/2</sub>	O 1s	C 1s	La 3d 5/2	Ni 2p <sub>1/2</sub>	O 1s	C 1s
Etat LS	Centre (eV)	837.1	872.2	528.3	285	837.3	871.2	528.5	285
	SF	26.49	7.18	2.85	1.00	28.12	7.57	2.93	1.00
	[AT%]	16.125	3.552	46.235	34.089	18.030	3.686	56.468	21.816
Etat HS 100min	centre	837.4	872.2	528.6	285	837.6	871.9	528.8	285
	SF	28.12	7.57	2.93	1.00	26.49	7.18	2.85	1.00
	[AT%]	16.058	3.124	53.701	27.117	15.378	3.55	48.997	32.075
Etat HS 100 + 400min	centre	<b>834.8</b>	872.6	530.7	285				
	SF	26.49	7.18	2.85	1.00				
	[AT%]	7.202	0.76	38.897	53.141				

Tab. 4.5: Résultats de l'analyse quantitative. La ligne "Centre" correspond à la position du centre du pic concerné, "SF" est le facteur de Scofield, "[AT%]" le pourcentage atomique de l'élément. La valeur en gras est calculée à partir du pic satellite.

Enfin, la Fig. 4.19 montre que les dépendances en fonction de la température de la résistivité électrique sont une signature des phases réduites  $\text{LaNiO}_{3-x}$ . C'est pourquoi des mesures de transport ont été effectuées au laboratoire sur les échantillons S3 (LS et HS 400min) et S2 (HS 100 min). Les courbes sont présentées Fig.4.29. Conformément aux prédictions,  $\text{LaNiO}_3$  présente un comportement métallique avec une faible résistivité à l'ambiante et la réduction entraîne une augmentation de la résistivité à la température ambiante. Plus remarquable est le passage au comportement de type semiconducteur après recuit. Au regard des valeurs, une estimation de x supérieur ou égal à 0.25 semble réaliste.

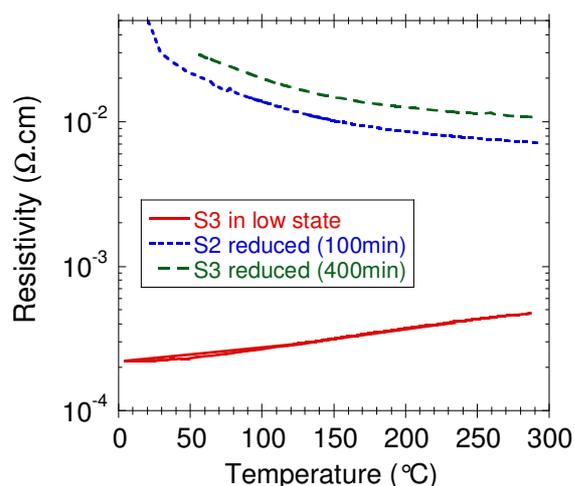


Fig.4.29: Résistivité en fonction de la température des échantillons S2 et S3 dans différents états.

Nous avons suggéré que le phénomène de réduction est réversible, c'est ce que nous proposons de vérifier dans le paragraphe suivant.

#### IV.3.3. Etude de la transition isolant-métal: cycle de ré-oxygénation/réduction

Jusqu'à présent, nous savons qu'il est possible de réduire un film de LNO en le chauffant à haute température sous vide mais reste à savoir si cette transformation est réversible, sous quelle condition de pression et à quelle température. Dans ce but, un film de LNO est soumis au cycle d'oxygénation/réduction présenté Fig.4.30. L'échantillon est d'abord réduit dans les conditions précédentes puis il est chauffé lentement ( $\sim 3.8^\circ\text{C}/\text{min}$ ) sous une pression d'oxygène ( $320\mu\text{bar}$ ) correspondant à la pression de croissance. Ces conditions sont suffisantes pour la ré-oxygénation du film c'est pourquoi l'expérience est poursuivie en réduisant à nouveau l'échantillon en coupant l'oxygène et en maintenant l'échantillon à  $690^\circ\text{C}$  sous vide pendant 100min puis en le refroidissant lentement (3heures).

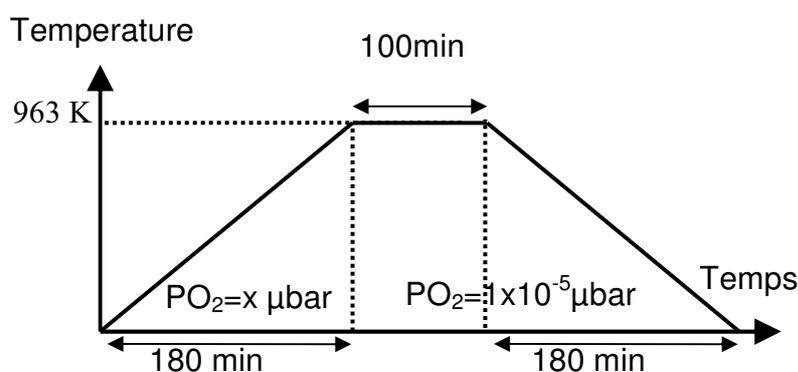


Fig.4.30: Description du cycle de ré-oxygénation/réduction. Le film est chauffé sous une pression  $\text{PO}_2 = x \mu\text{bar}$  (320, 32, 0.32 et  $1.10^{-5} \mu\text{bar}$ ). A partir du palier à haute température  $690^\circ\text{C}$  et jusqu'au refroidissement à température ambiante, l'injection d'oxygène est stoppée afin de réduire le film.

Le cycle d'oxygénation/réduction ainsi décrit est employé en utilisant différentes pressions d'oxygène: 32, 3.2, 0.32 et  $1.10^{-5} \mu\text{bar}$ . L'indice de réfraction  $n$  est calculé à 800nm en utilisant une

méthode de conversion directe (considérant le milieu comme semi-infini, l'épaisseur du film dans cette expérience étant de 490nm). Le résultat de ces cinq cycles consécutifs est présenté dans la Fig.4.31. (a)

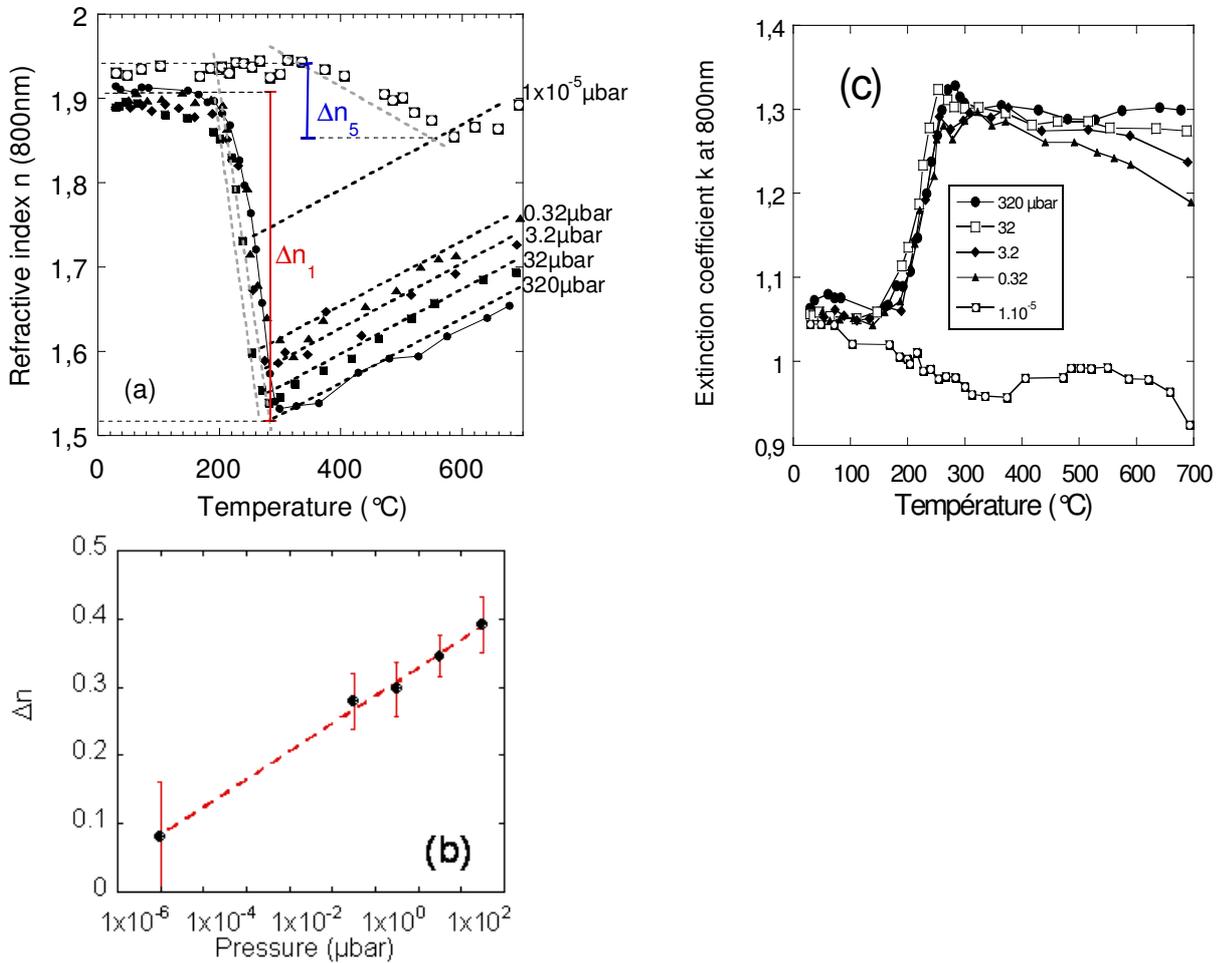


Fig. 4.31: Evolution de l'indice de réfraction  $n$  à 800nm obtenue en suivant le cycle Fig.4.30. pour  $\text{PO}_2 = 320, 32, 3.2, 0.32$  et  $1.10^{-5} \mu\text{bar}$  (a) et évolution du coefficient d'extinction  $k$  à 800nm (c). Les lignes pointillées sont tracées pour faciliter la lecture. La figure (b) représente l'écart  $\Delta n$  qui est la différence d'indice entre le début et la fin de la transition en fonction de la pression appliquée pendant le cycle.

On observe une transition haut indice vers bas indice sur une gamme étroite de température, inférieure à 100 $^{\circ}\text{C}$ . Cette gamme est surévaluée puisque la température augmente continuellement au cours du chauffage. Une seconde observation concerne l'amplitude de la variation. Concernant l'indice de réfraction  $n$  (800nm), la Fig.4.31.b représente  $\Delta n$ , l'écart entre l'indice avant et après la transition supposée terminée et montre que  $\Delta n$  suit une relation linéaire en fonction du  $\log(p\text{O}_2)$ . Le déplacement de la transition dans le dernier cycle sous vide  $p\text{O}_2 = 1.10^{-5} \mu\text{bar}$  est probablement relié à un état initial d'oxygénation incomplète (l'indice de départ est plus élevé) voire une présence de phases secondaires. Enfin, la variation  $\Delta k$  (Fig.4.31.c) est moins marquée comparée à  $\Delta n$  par contre on observe un changement de pente lors du chauffage après la variation. Le paragraphe

suivant est axé sur la cinétique de la transition étudiée par ellipsométrie *in situ* en faisant varier la température et la pression.

#### IV.3.4. Etude de la cinétique de la ré-oxygénation par ellipsométrie<sup>5</sup>

##### IV.3.4.1. Etude de la cinétique de la ré-oxygénation en fonction de la température

Dans le but d'étudier la cinétique de la transition isolant-métal e.g. la ré-oxygénation du film de LNO, un échantillon d'épaisseur 115 nm est réduit sous vide afin d'obtenir un état initial HS (haut indice de réfraction) puis ré-oxygéné à différentes températures en augmentant brutalement la pression de  $1 \cdot 10^{-5}$  à 300  $\mu$ bar. La Fig.4.32 montre les indices optiques en fonction du temps lors des différentes expériences en température, effectuées à pression fixe de 300  $\mu$ bar.

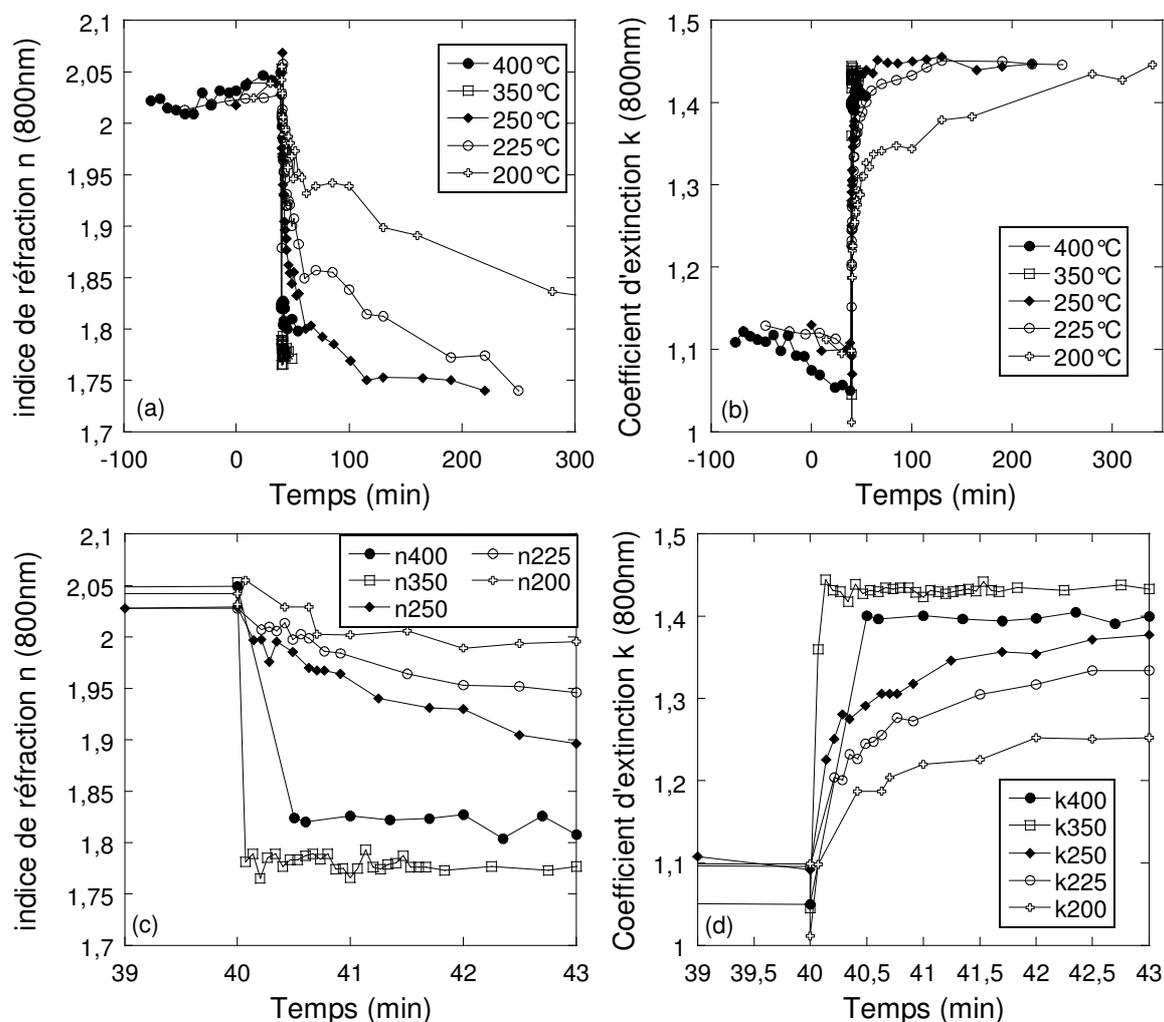


Fig. 4.32: Cinétique de la transition en fonction de la température et pour une pression de 300  $\mu$ bar. Les figures a et c représentent l'évolution de l'indice de réfraction, b et d, le coefficient d'extinction. Les figures c et d sont des agrandissements autour de la transition (échelle de temps = 3min)

<sup>5</sup> Ce paragraphe rassemble les résultats de B. Pigeau (Master Matic 1) que j'ai co-encadré lors de son stage intitulé "Etude par ellipsométrie *in-situ* de la cinétique de réduction/oxygénation du  $\text{LaNiO}_3$ ", mai-juin 2007.

Les figures inférieures représentent un agrandissement autour du saut d'indice (3 premières minutes). Il apparaît pour les températures les plus élevées (350 et 400°C) que la transition est immédiate (saut en moins d'une seconde). La variation croissante des indices avec la température pour le composé stoechiométrique explique l'écart de 0.1 point dans les valeurs d'indices après le saut lors des expériences à 350°C et à 400°C. Pour des températures inférieures 250, 225 et 200°C, la transition est fonction du temps et présente une lente diminution pour  $n$  et inversement une lente augmentation pour  $k$ . Cette évolution se prolonge jusqu'aux valeurs des indices du film réoxygéné.

#### *IV.3.4.2. Etude de la cinétique de la ré-oxygénation en fonction de la pression d'oxygène*

Dans le paragraphe traitant de l'étude de la transition métal-isolant et plus particulièrement sur la figure 4.31, nous avons observé que l'amplitude du saut d'indice était fonction de la pression d'oxygène. A plus faible pression, le saut d'indice est plus faible ce qui nous a conduit à la conclusion que la transition isolant-métal est fonction de la pression. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la cinétique de la transition pour des pressions d'oxygène extrêmes ( $PO_2 = 300$  et  $0.03 \mu\text{bar}$ ). Comme précédemment, la figure 4.33 présente les variations des indices optiques sur une échelle de 210 minutes et un agrandissement autour de la transition (échelle de 40 min). Hormis les écarts entre mesures important au moment de l'ouverture de la vanne d'oxygène, les indices optiques  $n$  et  $k$  présentent une évolution relativement semblable à celle observée lors de l'étude en température, c'est à dire un saut initial qui dépend fortement de la pression et une diminution progressive de  $n$ , inversement une augmentation de  $k$ . Il faut noter toutefois que la température ajoute un biais dans cette expérience car on a constaté que si la température reste stable pour l'expérience à faible pression, elle diminue progressivement pour les expériences à 300  $\mu\text{bar}$ , diminution pouvant atteindre jusqu'à 40°C en fin d'expérience (300minutes). On notera également la convergence des indices optiques vers une valeur asymptotique pour les temps longs.

A partir de ces observations, nous avons proposé un modèle de la cinétique en deux parties: un saut d'indice initial imputable à l'adsorption des atomes d'oxygène en surface et une évolution plus lente attribuée à la diffusion de l'oxygène dans le film. La diffusion est thermiquement activée d'après la fig.4.32. A partir des données de ce graphe, le seuil de température à partir duquel le phénomène est observé est estimé aux alentours de 150°C.

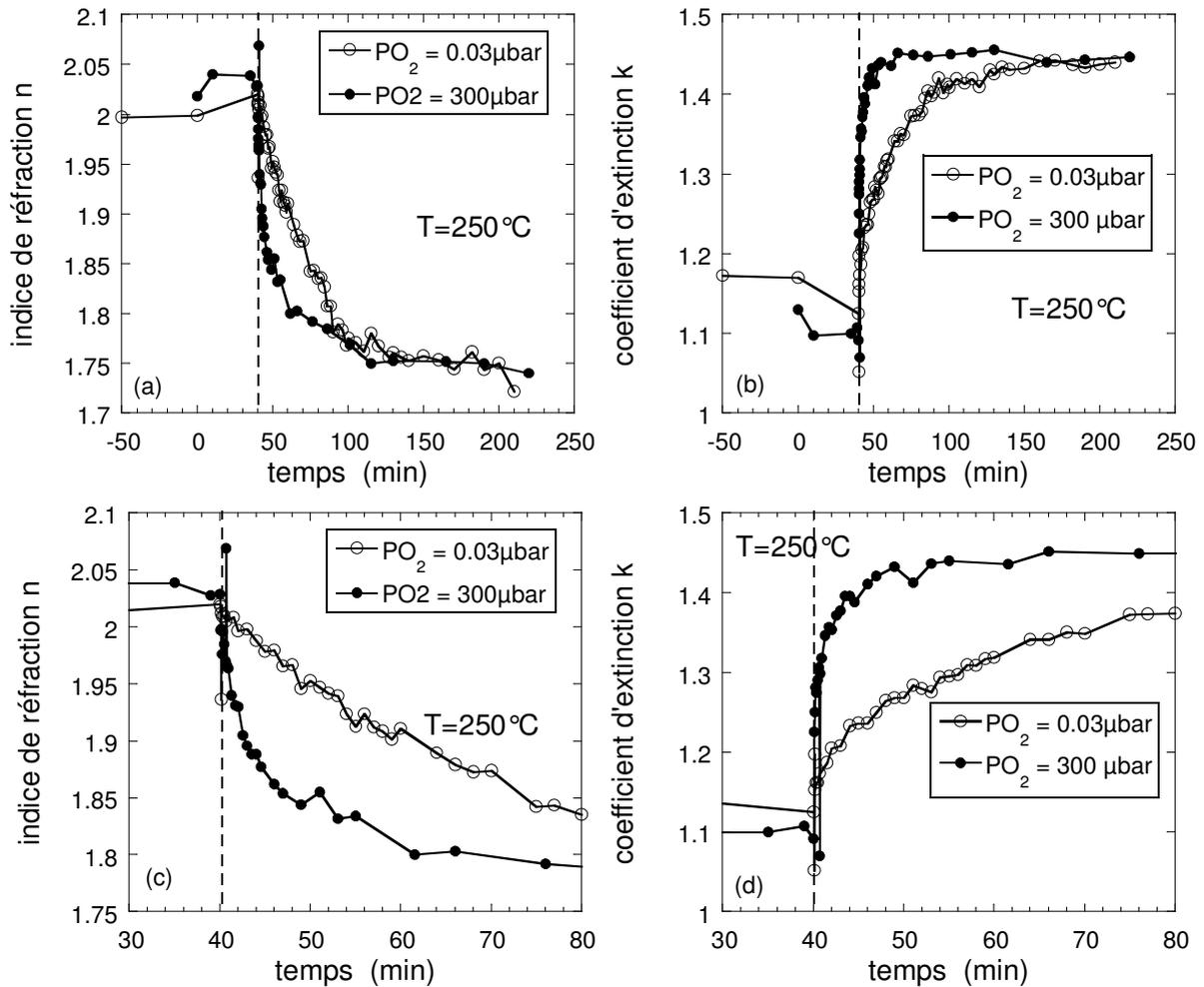


Fig. 4.33: Cinétique de la transition en fonction de la pression (0.03 et 300  $\mu\text{bar}$ ) à la température de 250°C. Les figures a et c représentent l'évolution de l'indice de réfraction, b et d, le coefficient d'extinction. Les figures c et d sont des agrandissements autour de la transition (échelle de temps = 3min)

#### IV.3.4.3. Modélisation de la cinétique

##### IV.3.4.3.1 Adsorption en surface

A l'ouverture de la vanne d'oxygène, la surface du film se trouve en contact avec un réservoir de dioxygène gazeux de potentiel chimique  $\mu_{\text{O}_2}$  (Fig. 4.34.a). La surface du  $\text{LaNiO}_{3-x}$  réduit présente un nombre de lacunes en oxygène proportionnel à  $x$ . Les molécules de gaz se dissocient lorsqu'elles s'adsorbent sur la surface. Les atomes adsorbés ont un potentiel chimique  $\mu_{\text{O}}$  et la condition d'équilibre s'écrit [Diu95]:

$$2 \cdot \mu_{\text{O}} = \mu_{\text{O}_2}. \quad (4.9)$$

La fraction ( $\theta$ ) de lacunes occupées par un atome adsorbé (taux d'adsorption) suit la relation suivante:

$$\theta(P, T) = \frac{P^{1/2}}{P^{1/2} + A^{1/2}(T)} \quad (4.10)$$

avec

$$A(T) = kT \cdot \left( \frac{m_{O_2} \cdot kT}{2\pi \cdot \hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{\Xi_{O_2}(T)}{[\Xi_O(T)]^2} \quad (4.11)$$

$\Xi_{O_2}(T)$  et  $\Xi_O(T)$  sont respectivement les fonctions de partition du gaz de dioxygène et des atomes adsorbés en surface,  $P$  et  $T$  sont la pression et la température,  $m_{O_2}$  est la masse atomique de  $O_2$ . Le rapport de ces deux fonctions représente la barrière énergétique que les molécules du gaz doivent vaincre pour s'adsorber. Le calcul de  $\Xi_O(T)$  n'est pas trivial et nécessite une modélisation des niveaux d'énergie de l'oxygène dans  $LaNiO_3$ .

Les isothermes ont l'allure indiquée sur la figure 4.34.b et montre qu'une température élevée, en augmentant l'agitation thermique, réduit la probabilité d'adsorption tandis que cette probabilité augmente avec la pression.

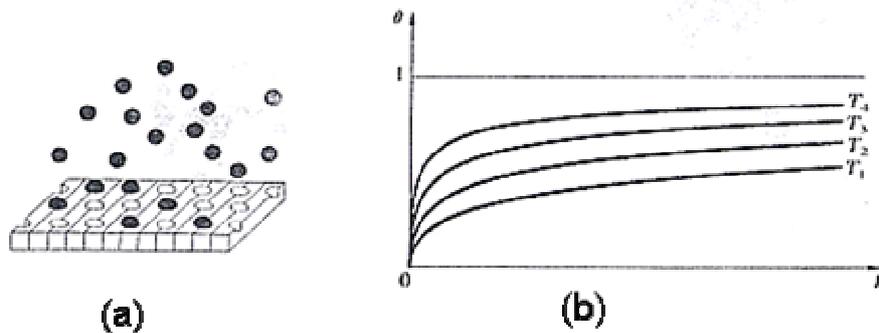


Fig. 4.34: (a) Représentation schématique du phénomène d'adsorption et (b) isothermes d'adsorption en fonction de la pression d'oxygène ( $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$ ) [Diu95].

#### IV.3.4.3.2 Diffusion dans le solide

L'adsorption est suivie d'une diffusion au cœur du solide du fait du gradient d'oxygène dans la couche. L'équation de la diffusion s'apparente à la seconde loi de Fick:

$$\frac{\partial F(z, t)}{\partial t} - D \frac{\partial^2 F(z, t)}{\partial z^2} = 0 \quad (4.12)$$

$F(z, t)$  traduit la concentration d'oxygènes adsorbés e.g. en première approximation à la fraction d'oxygène  $\theta$  [cf. (4.11)]. Cette concentration varie en fonction de la profondeur  $z$  à un temps  $t$  donné.

Les conditions aux bords sont :  $F(0, t) = \theta$  et  $F(L, t) = F(\infty, t) = 0$ ,

$L$  représentant la profondeur maximale sondée par ellipsométrie.

Les conditions initiales sont:  $F(z, 0) = 0$  (profil initial).

Une solution analytique de l'équation (4.12) est la suivante :

$$F(z;t) = \theta \cdot \text{erfc} \left( \frac{z}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}} \right) \quad (4.13)$$

La fonction  $\text{erfc}(\xi)$  est la fonction complémentaire erreur ( $\xi$  sans dimension) définie par:

$$\text{erfc}(\xi) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} \exp(-\xi'^2) \cdot d\xi' \quad (4.14)$$

D représente le coefficient de diffusion. La ré-oxygénation étant un phénomène thermiquement activé, D suit une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{k_B \cdot T}} \quad (4.15)$$

$E_a$  est l'énergie d'activation et  $D_0$  le coefficient de diffusion à température infinie.

$k_B$  est la constante de Boltzmann ( $k_B \approx 1,3806 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ )

#### IV.3.4.3.3. Ajustement des courbes ellipsométriques

Les données ellipsométriques sont exploitées à l'aide du logiciel Spectraray (SENTECH). La couche est modélisée suivant le schéma ci dessous :

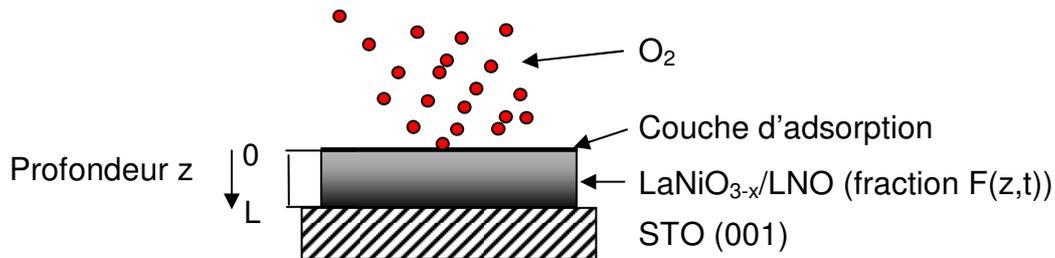


Fig. 4.35: Modèle d'une couche mince réduite au cours de la réoxygénation.

Une première couche très mince (4 Å correspondant à une maille atomique), représente une couche d'adsorption, constituée de  $\text{LaNiO}_3$  ((LNO-R) reformée après adsorption. Cette première couche constitue une sorte de barrière, qui saturée d'oxygène, inhibe le processus d'adsorption. Une seconde approximation est que la barrière est conservée constante dans les ajustements en fonction du temps car la pression d'oxygène est maintenue constante au cours de la ré-oxygénation et que le phénomène d'adsorption est instantané. Elle se régénère alors automatiquement.

La seconde couche est une couche décrite par un milieu effectif dans lequel se mélange une fraction de LNO-I et de LNO-R selon la fraction  $F(z, t)$  pour simuler le phénomène de diffusion.

Les indices des 2 matériaux sont obtenus par conversion directe des paramètres ellipsométrique en considérant, dans une première approximation, LNO-I et LNO-R comme des milieux semi infini (les épaisseurs de peau sont respectivement de 41nm et de 154nm à 800nm suivant 4.6). Dans ce cas, la variation de la fraction se fait dans la profondeur de la couche et évolue en fonction du temps. Le logiciel nous propose plusieurs choix pour décrire le gradient, en particulier un gradient de type exponentiel, décrit par la relation:

$$f(z) = \frac{\exp\left(\frac{2 \cdot \beta(t) \cdot z}{L}\right) - 1}{\exp(2 \cdot \beta(t)) - 1} \quad (4.16)$$

$z$  est la profondeur dans la couche,  $L$  la profondeur totale de la couche,  $\beta$  la pente de l'exponentielle. Le modèle proposé par SENTECH impose que la fraction de LNO-I soit 1 en surface et nulle à la profondeur totale. Cela fixe artificiellement le coefficient  $\beta$  de l'exponentielle. Pour contourner cette contrainte, l'épaisseur est donc laissée libre lors de l'ajustement.

Aussi, cette seconde couche est découpée en  $N$  sous couches et l'indice effectif est décrit selon la formule :

$$\tilde{n}^2_{\text{eff}} = \frac{\sum_{i=1}^N f(i) \cdot \tilde{n}^2_i}{\sum_{i=1}^N f(i)} \quad (4.17)$$

A partir du modèle proposé, l'ajustement est réalisé sur l'échantillon ré-oxygéné à 250°C sous 300  $\mu\text{bar}$  de pression d'oxygène. Dans la figure 4.36 sont tracés les fractions  $f(z)$  en fonction du temps calculées comme décrit précédemment pour les mesures effectuées entre le temps 0 correspondant à l'injection d'oxygène dans la chambre et 15 minutes. A  $z=0$ , les fractions  $f(0,t)$  valent  $\theta$  selon (4.13) mais dans notre cas, le logiciel impose que la fraction initiale est égale à 1.

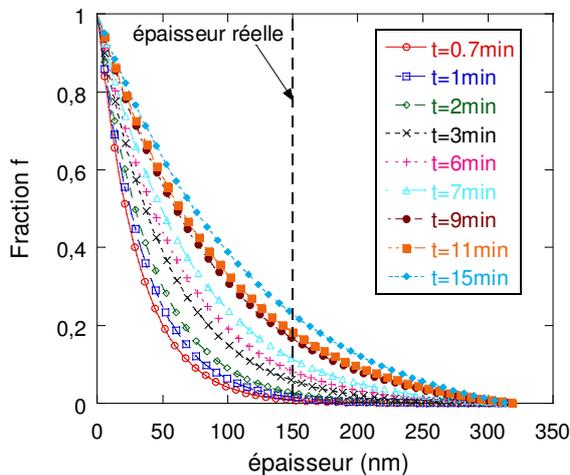


Fig. 4.36: Fraction de LNO dans la couche de LNO réduite calculée par une approximation de milieu effectif en supposant un gradient d'indice de type exponentiel

On observe que l'épaisseur ajustée de la couche augmente avec le temps ce qui est conforme avec une oxygénation en profondeur de la couche et en se plaçant à l'épaisseur mesurée par profilométrie, la fraction de LNO-I dans LNO-R augmente, ce qui traduit également une oxygénation progressive de la couche avec le temps.

Pour comparer les cinétiques de ré-oxygénation en fonction de la température, les valeurs de la pente ( $\beta$ ) sont tracées en fonction du temps, excepté pour les expériences à 350°C et 400°C présentant une transition vers l'état oxygéné trop rapide. Finalement, le résultat des ajustements est reporté Fig.4.37. La décroissance de ce paramètre est d'autant plus rapide que la température est élevée. La diffusion est donc plus rapide à haute température. L'adsorption étant inversement moins importante, les transitions plus rapides observées avec les températures croissantes nous laissent penser que la diffusion est le processus prépondérant dans ce modèle d'adsorption/diffusion.

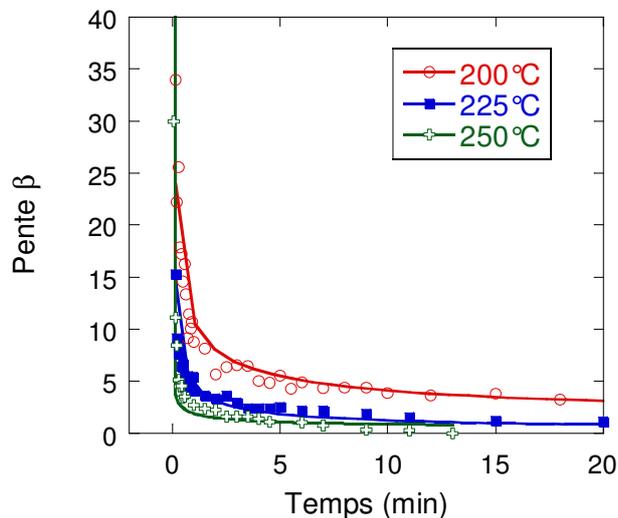


Fig.4.37: Evolution de la pente  $\beta$  tiré du modèle (4.16) en fonction du temps de ré-oxygénation, pour 3 températures et sous 300  $\mu$ bar de pression d'oxygène.

Une fois la fraction  $f(z,t)$  obtenue, elle est ajustée avec la solution de l'équation  $F(z,t)$  (4.13) dans une gamme restreinte de points [7-15min]. Dans les premiers temps qui suivent l'ouverture de la vanne d'oxygène, on observe une diminution de la température de 40 à 50° avant de se stabiliser. Cette période est donc biaisée par un effet de refroidissement qui se surimpose.

Les paramètres ajustables sont la fraction  $\theta$  et le coefficient de diffusion  $D$ . Le résultat des ajustements est reporté dans le tableau suivant :

Température	$\theta$ (%)	D (cm <sup>2</sup> /s)	Moyenne (cm <sup>2</sup> /s)	t (min)
200°C/160°C*	90	4.3x10 <sup>-14</sup>	4.5x10 <sup>-14</sup>	8
	90	4.9x10 <sup>-14</sup>		9
	94	4.9x10 <sup>-14</sup>		10
225°C/185°C*	90	3.9x10 <sup>-14</sup>	3.8x10 <sup>-14</sup>	7
	91	3.5x10 <sup>-14</sup>		9
	92	4.0x10 <sup>-14</sup>		11
250°C/210°C*	91	9.8x10 <sup>-14</sup>	1.02x10 <sup>-13</sup>	7
	92	1.1x10 <sup>-13</sup>		9
	93	9.7x10 <sup>-14</sup>		11

Tab.4.6 : Evolution du coefficient de diffusion et d'adsorption avec la température. \* signifie que la température à considérer devrait être celle mesurée après les 7 min (2<sup>ème</sup> valeur) et qui correspond à la stabilisation.

L'ordre de grandeur (10<sup>-14</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) est comparable aux résultats obtenus pour la diffusion de l'oxygène dans YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> , qui est aussi un oxyde de structure perovskite [Tu89], [Mich98]. On notera que le coefficient de diffusion augmente avec la température.

#### IV.3.4.4. Etude de la cinétique en régime impulsionnel

La transition de l'état réduit vers un état complètement oxygéné semble être bien décrit par un modèle de type adsorption/diffusion. Dans le cas précédent, la pression d'oxygène était maintenue constante pendant la ré-oxygénation. Pour valider notre modèle, il est intéressant de regarder la cinétique de la transition en envoyant des "pulses" de di-oxygène qui auront pour but de bloquer les adsorptions futures et de ne suivre que la cinétique de diffusion. Les expériences réalisées sont les suivantes :

- Le film LaNiO<sub>3-x</sub> (état réduit) est porté à 290°C sous vide (P = 10<sup>-8</sup>  $\mu$ bar).
- On envoie alors des "pulses" d'oxygène sur la surface du film selon deux protocoles :
  - des "pulses" de durée 2 sec. tous les deux minutes,
  - des "pulses" de durée 10 sec. tous les dix minutes,

Pendant la durée du "pulse", la pression remonte à P = 2.10<sup>-5</sup>  $\mu$ bar. Il est intéressant de noter que dans ce cas la température reste stable. L'évolution temporelle de l'indice, calculé en supposant un milieu semi infini, est présentée fig.4.38.

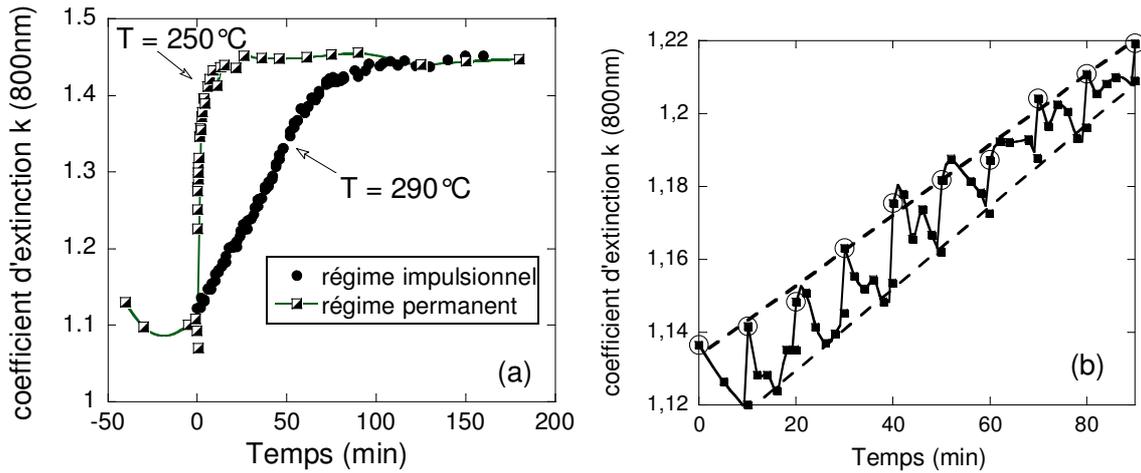


Fig. 4.38: Expérience de ré-oxygénation en régime impulsif. (a) pulses de 2s tous les 2min. (b) pulses de 10s tous les 10 min. Les points cerclés correspondent à une mesure juste après le "pulse".

La première expérience (2s/2min) montre que la variation de l'indice est linéaire sur une grande plage d'indice. L'indice final correspond à l'indice du matériau complètement oxygéné. La cinétique de ré-oxygénation est plus lente que celle obtenue en régime permanent (300 $\mu$ bar) à une température plus basse (250°C). En limitant le phénomène d'adsorption, on contrôle ainsi la ré-oxygénation en jouant sur le nombre de "pulses".

Dans la seconde expérience, la durée d'interruption est grande (10min) et plusieurs mesures de l'indice sont effectuées dans l'intervalle de temps entre 2 pulses. On observe ainsi un saut d'indice à chaque pulse suivi d'une diminution, d'allure exponentielle, de l'indice au cours du temps. Ce résultat vient nous conforter dans l'idée d'une diffusion dans la profondeur de la couche qui se traduit par une diminution de l'indice (ou plus précisément une variation de l'indice du milieu effectif). L'indice décroît à mesure que le matériau est réoxygéné en profondeur, c'est à dire que l'oxygène diffuse dans toute la couche. On rappellera que l'ellipsomètre ne sonde qu'une épaisseur finie. Encore une fois, les points qui sont entourés par un cercle correspondent aux mesures effectuées juste après le "pulse". Un ajustement de ces points permet de vérifier que cette variation est linéaire ce qui, comme dans le cas précédent, permet un pseudo-contrôle. En effet, on parle de pseudo contrôle car il faudrait prendre en compte la diffusion dans le film pour obtenir l'indice final souhaité. Pratiquement, en augmentant la cinétique de diffusion, l'indice après le saut, doit prendre une valeur finale. Dans la dernière expérience, la température est augmentée à une valeur de 400°C. On envoie alors 15 pulses d'une seconde séparés par un temps "off" d'une seconde. L'indice optique  $k$  (800nm) est tracé en fonction du temps sur la figure 4.39. Ainsi, on montre que le matériau peut être amené dans un état défini au préalable en contrôlant le nombre de pulse.

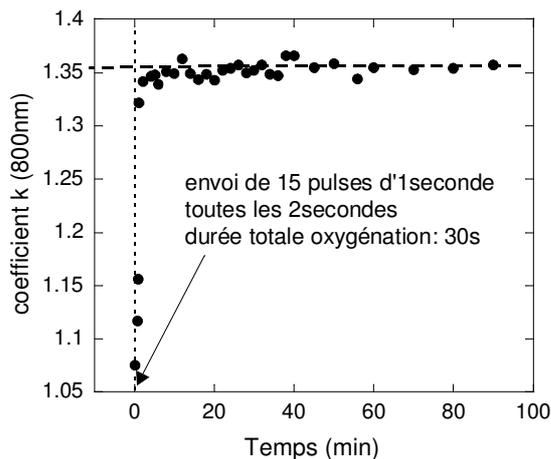


Fig.4.39: Expérience de ré-oxygénation en régime impulsif. 15 pulses de 1s pendant 30 secondes.

#### IV. 4 Conclusion du chapitre IV

L'étude du  $\text{LaNiO}_3$  s'est révélée plus riche que prévue initialement. Dans un premier temps, les conditions de dépôt sur  $\text{SrTiO}_3$  par PLD ont été étudiées. Ainsi, la température de substrat et la pression d'oxygène sont optimales dans les gammes, respectivement, de  $[650-700^\circ\text{C}]$  et  $[300-400\mu\text{bar}]$ , pour une fluence de  $1.3 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  et une cadence de tir de 2Hz. La croissance sur STO est épitaxiale de type cube sur cube. L'ellipsométrie spectroscopique in situ a permis de calculer les indices optiques pendant le dépôt et au cours du refroidissement. L'utilisation d'un modèle d'empilement où la couche de LNO est décrite par une relation de dispersion de type Drude-Lorentz permet une estimation in situ de la résistivité. Pour des épaisseurs de film suffisamment importantes, e.g. largement supérieure à l'épaisseur de peau ( $\sim 50\text{nm}$  dans le visible), le film de LNO peut être considéré comme un milieu semi-infini. Dans ce cas, les indices optiques se calculent directement à partir des paramètres ellipsométriques. L'étude du refroidissement a permis de révéler un changement dans le comportement des indices optiques  $n$  et  $k$ , probablement liée à une modification du comportement des porteurs de charge, dans une gamme de température de  $[200-300^\circ\text{C}]$ .

Dans un second temps, l'étude s'est orientée vers les transitions métal – isolant qui apparaissent lors du cycle de réduction – ré-oxygénation. Une nouvelle fois, l'ellipsométrie a permis de suivre ces transitions qui s'opèrent sous vide ou sous forte pression d'oxygène en fonction de la température (de l'ambiante jusqu'à  $800^\circ\text{C}$ ). La cinétique de la transition semble s'expliquer par un modèle simple d'adsorption diffusion. La compréhension du mécanisme nous a conduit au contrôle de la ré-oxygénation, c'est à dire de la teneur en oxygène, par utilisation de la vanne pulsée.

## CHAPITRE V:

**ELABORATION DES MULTICOUCHES (LaNiO<sub>3</sub>/SmFeO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>**

A partir des études du SmFeO<sub>3</sub> et du LaNiO<sub>3</sub>, une application intéressante est la réalisation de multicouches LaNiO<sub>3</sub>/SmFeO<sub>3</sub>/LaNiO<sub>3</sub>/SmFeO<sub>3</sub> sur SrTiO<sub>3</sub>. Dans ce type de structure, nous nous intéressons au couplage magnétique entre les deux couches du matériau ferromagnétique SFO au travers d'une barrière conductrice LaNiO<sub>3</sub>. Si la première couche de LNO ne doit être considérée comme une simple électrode, une variation en épaisseur de la seconde est réalisée afin d'étudier les interactions des moments magnétiques du SFO, portés par les électrons *d* localisés de la couche interne, avec les spins des électrons de conduction de la couche tampon. Ce type d'interaction est connu sous le nom d'interaction RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) [Rude54], [Yosi57]. Les électrons de conduction se trouvent polarisés à proximité de l'ion magnétique pour compenser son moment. La conséquence de cette interaction des ions magnétiques avec les électrons de conduction conduit à l'effet Kondo, et par conséquent à une diminution de la conduction électrique. A mesure qu'on s'éloigne de l'ion magnétique, la polarisation diminue. Les électrons de conduction subissent aussi l'influence des ions à plus longue portée. Il en résulte une oscillation du couplage d'échange qui est fonction de la distance entre deux moments magnétiques (Fig. 5.1).

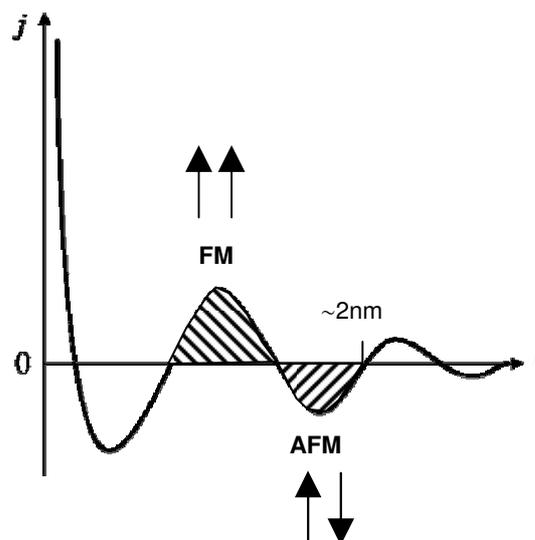


Fig. 5.1 : Couplage d'échange en fonction de la distance entre deux couches magnétiques.

La théorie du couplage RKKY a permis de prédire l'oscillation du couplage entre deux couches magnétiques séparées par une couche conductrice. L'application la plus significative a été la

magnétorésistance géante (GMR) découverte en 1988 par les équipes d'A. Fert [Baib88] et P. Grünberg [Bina89], et qui a conduit au développement de l'électronique de spin ou "spintronique". Le phénomène de magnéto-résistance se traduit par une variation électrique du matériau lorsqu'il est soumis à un champ magnétique. Cet effet est caractérisé par le coefficient de magnétorésistance MR:

$$MR = \frac{\rho_H - \rho_0}{\rho_0} \quad (5.1)$$

Où  $\rho_0$  et  $\rho_H$  sont respectivement les résistances à une température T donnée, en champ nul et sous champ magnétique H.

Dans notre cas, la résistance de l'empilement sera fonction du couplage ferromagnétique (FM) ou antiferromagnétique (AFM) des deux couches magnétiques. La figure 5.2 illustre le mécanisme de la GMR dans un tel empilement. Lorsque le spin de l'électron est parallèle à l'orientation de l'aimantation de la couche, celui-ci ne subit pas de diffusion relative à l'orientation des spins contrairement aux électrons de spin antiparallèle. Au final, la résistance dans un couplage ferromagnétique est inférieure à celle d'un couplage antiferromagnétique.

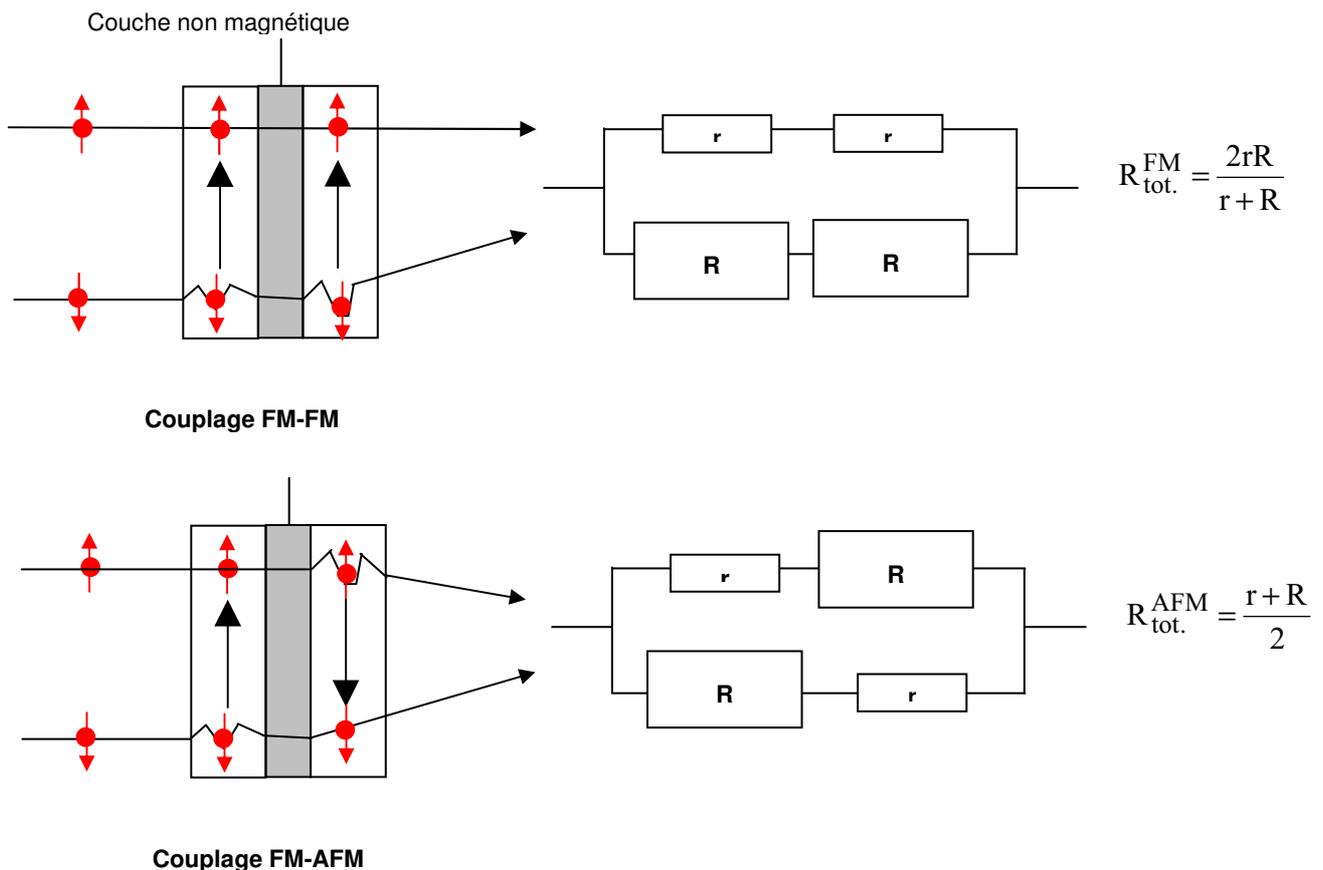


Fig. 5.2: Illustration de la GMR dans un empilement de deux couches magnétiques séparées par une couche non magnétique ( $R_{FM} < R_{AFM}$ ).

D'un point de vue magnétisme, les interactions RKKY peuvent être qualitativement mises en évidence sur un cycle d'hystérésis par une combinaison de deux cycles de composés magnétiques

offrant des champs coercitifs différents (Fig. 5.3). De plus, la réponse d'un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique conduira à des cycles d'hystérésis différents. Une analyse globale de l'ensemble des données permettra de tirer une conclusion quant à la présence d'interactions de type RKKY. Les cycles d'hystérésis (fig.3.25) du SmFeO<sub>3</sub> sur STO ont montré une interaction de type Dzyaloshinsky-Moriya, ce qui laisse présager une difficulté supplémentaire dans l'interprétation des données issues de mesures magnétiques.

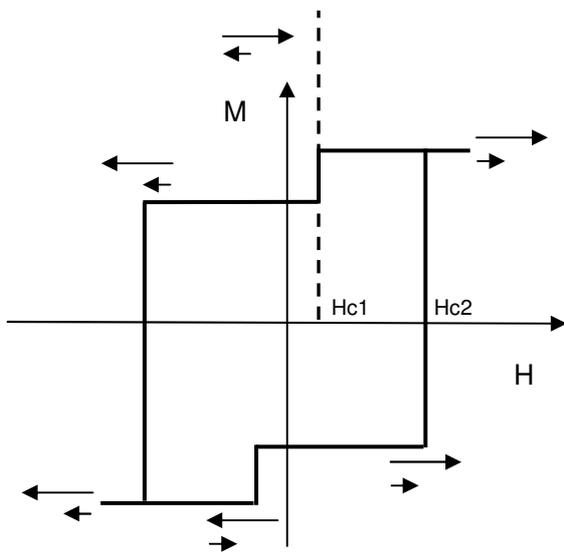


Fig.5.3: Cycle d'hystérésis témoignant d'un couplage de type antiferromagnétique entre deux couches ayant des champs coercitifs différents.

Ce dernier chapitre est découpé en deux paragraphes présentant l'élaboration et la caractérisation des multicouches (LaNiO<sub>3</sub>/SmFeO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> sur STO (001) avec n=1 et n=2. Dans chaque paragraphe, les mesures de transport seront détaillées en fonction de l'épaisseur de la couche de SFO (n=1) et de l'épaisseur de la couche conductrice LNO prise en sandwich entre deux couches magnétiques de SFO (n=2).

### V.1. Multicouches (LaNiO<sub>3</sub>/SmFeO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> avec n=1

Les conditions de dépôt des différentes couches sont celles définies dans les études préliminaires, à savoir, 690°C/300μbar/1.3J.cm<sup>-2</sup>/2Hz pour la couche de LaNiO<sub>3</sub> et 800°C/40μbar/1.7J.cm<sup>-2</sup>/5Hz pour la couche de SmFeO<sub>3</sub>. Les épaisseurs des films de SFO sont respectivement 420, 105, 50 et 18nm. L'utilisation d'un cache (cf. §II.2.6) a permis d'obtenir la géométrie de l'empilement présenté Fig. 5.4.

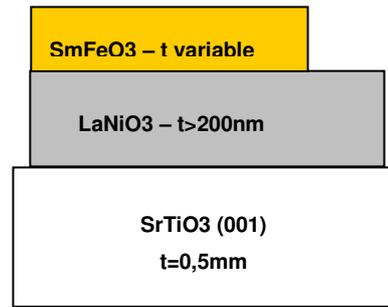


Fig. 5.4: Empilement (LaNiO<sub>3</sub>/SmFeO<sub>3</sub>) sur SrTiO<sub>3</sub> (001)

### V.1.1. Caractérisation *in situ* de l'empilement

Les différentes étapes de la croissance sont caractérisées *in situ* par RHEED et ellipsométrie spectroscopique. Les résultats sont reportés sur la figure 5.5.

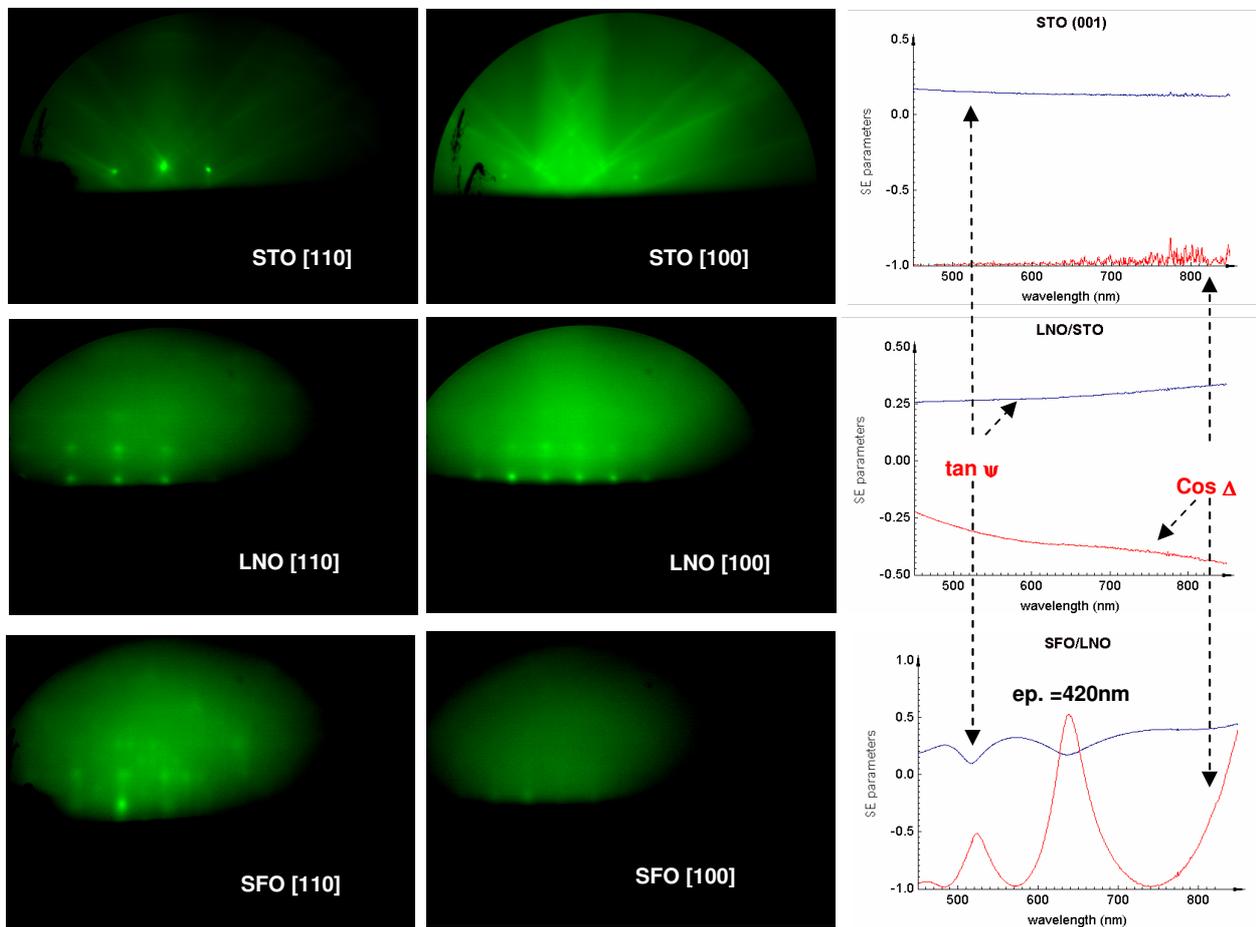


Fig.5.5: Caractérisation *in situ* par RHEED et ellipsométrie. L'épaisseur finale de la couche de SmFeO<sub>3</sub> est calculée suivant un modèle d'empilement de couches SFO/LNO/STO. Les indices optiques du SFO et LNO sont respectivement décrits par une relation de dispersion de Cauchy et de Drude-Lorentz.

L'allure des courbes ellipsométriques concernant le LNO permet rapidement de confirmer le caractère métallique de la future électrode. L'épaisseur de 420 nm du film de SFO est calculée en fin de dépôt à la température ambiante et correspond à un temps de dépôt d'une heure. Les indices

optiques sont, à l'instar des résultats obtenus sur silice, plus faibles que ceux du massif. Les épaisseurs des couches de SmFeO<sub>3</sub> des autres échantillons seront déduites de la première expérience à partir des temps de dépôt.

L'obtention de clichés RHEED est une preuve que la cristallisation est obtenue à chaque étape. L'épitaxie cube sur cube est confirmée pour le film de LNO sur STO et une épitaxie cube sur cube est également déterminée pour le film de SFO sur LNO.

### V.1.2. Caractérisation *ex situ* de l'empilement

#### *V.1.2.1 Morphologie de la surface du film de SmFeO<sub>3</sub>*

La morphologie de la couche supérieure de l'empilement e.g. SFO est observée par microscopie à force atomique (Fig. 5.6). Les images en mode tapping révèlent une surface rugueuse avec une rugosité RMS de 4 nm. Par comparaison, les rugosités des films LNO /STO et SFO/ STO sont respectivement de l'ordre de 5nm et inférieure à 1nm. La croissance du film SFO suit donc la topographie de la surface sur laquelle il repose.

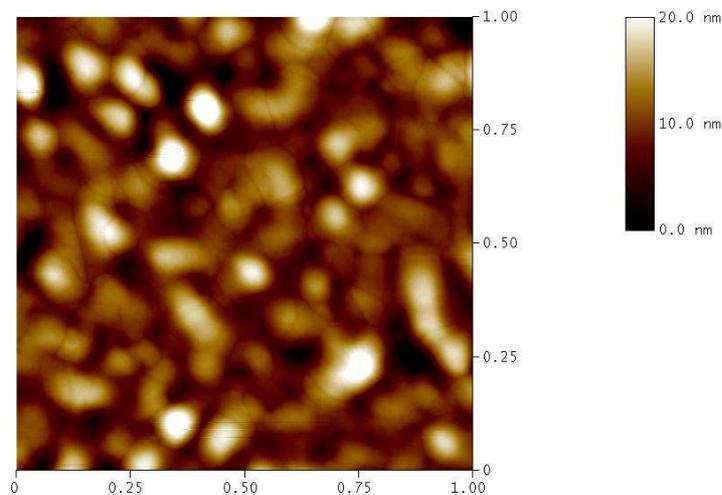


Fig. 5.6: Image AFM 1µm x 1µm de la surface de la couche SmFeO<sub>3</sub> déposée sur LaNiO<sub>3</sub>. Les grains blancs correspondent à des grains de taille supérieure à 20 nm.

#### *V.1.2.2 Mesures de transport*

Les mesures de transport<sup>1</sup> à température ambiante ont été réalisées par la méthode de Van der Pauw. Les données de résistance R(H) et de magnétorésistance MR(H) de l'ambiante 300K

---

<sup>1</sup> Dans cette partie, les mesures de transport ont été réalisées à l'Université de Porto (IFIMUP et Departamento de Fisica) en collaboration avec H. Sobreiro et Dr D.S. Schmol. [Sobr07]

jusqu'à 15K sont obtenues par la technique classique des "quatre pointes" en ligne. La figure 5.7 présente la variation thermique de la résistance électrique de la couche SFO sur LNO. Un comportement de type semiconducteur, c'est à dire une augmentation exponentielle de la résistance avec des températures décroissantes, est observé pour tous les échantillons. Les résistances mesurées à basses températures sont à mettre en relation avec l'épaisseur de la couche comme le montre la figure en encart. Des mesures de magnétorésistance ( $H=0,8T$ ) n'ont pas montré de changements significatifs du comportement. A partir de ces données, l'énergie d'activation peut être déduite de la conductivité par la relation suivante:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{E_A}{k_B T}\right)} \quad (5.2)$$

Avec  $\sigma = \frac{1}{\rho}$ ,  $\rho$  étant la résistivité en  $\Omega.cm$ .

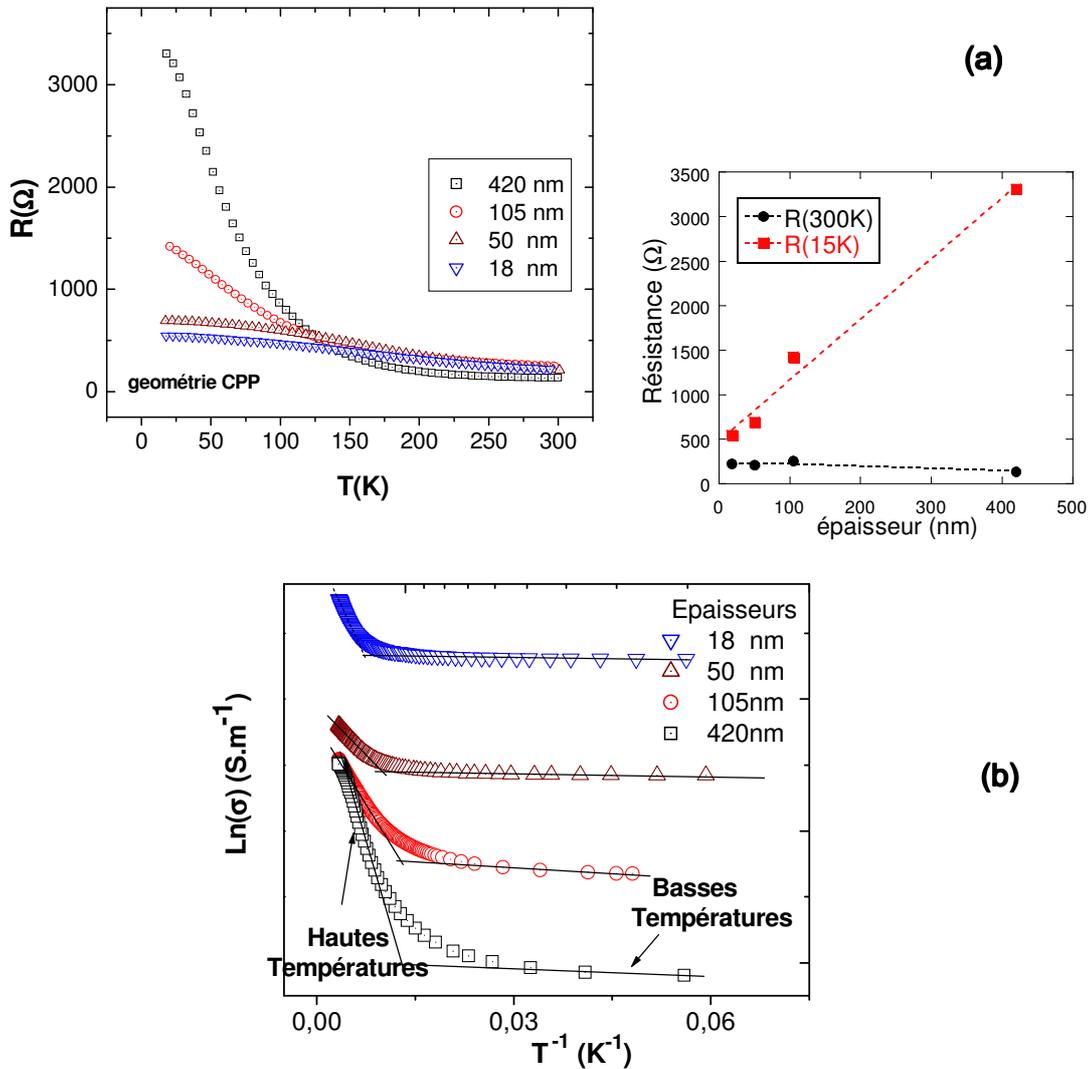


Fig. 5.7: (a) Variation thermique des résistances électriques des couches d'épaisseurs variables de SFO sur LNO. A droite sont tracées les résistances mesurées à 300 et 15K montrant ainsi l'effet de l'épaisseur. (b) Variation en échelle logarithmique de la conductivité en fonction de  $T^{-1}$ .

Deux régimes sont observés à haute et basse température conduisant respectivement à la détermination de deux énergies d'activations  $E_{a1}$  et  $E_{a2}$ . Les résultats d'ajustements sont reportés dans le tableau ci dessous (Tab. 5.1).

Epaisseur éch. (nm)	$E_{a1}$ (meV) 120-250 K	$E_{a2}$ (meV) 25-50 K
18	18.2	0.066
50	14	0.062
105	9.3	0.414
420	29.7	0.318

Tab. 5.1: Energies d'activation des couches de SFO d'épaisseurs variables

Les énergies d'activation mesurées dans la gamme [120-250K] de l'ordre de 10-30 meV sont très en-deça du gap optique du SFO, de l'ordre de 2-3eV selon les mesures d'absorbance (fig.3.12). Elles sont probablement reliées aux défauts d'oxygène qui participent à la conduction en tant que donneur d'électrons. A basse température, un mécanisme de conduction par saut (hopping) semble plus pertinent pour décrire le comportement. Nous observons un changement de comportement qui se distingue des comportements classiques des matériaux isolants. La résistance suit une loi de "Mott's variable range hopping" [Mott79] qui s'écrit sous la forme :

$$\rho = \rho_0 e^{\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}} \quad (5.3)$$

## V.2. Multicouches (LaNiO<sub>3</sub>/SmFeO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> avec n=2

Dans ce dernier volet, les multicouches (LaNiO<sub>3</sub>/SmFeO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> sont élaborées avec n=2. Les conditions de dépôt sont celles décrites dans le paragraphe précédent, seules les épaisseurs des couches diffèrent. La première couche de LNO (LNO1) sert d'électrode, son épaisseur importe alors peu. Concernant les deux couches de SFO, les épaisseurs de SFO1 (~75nm) et SFO2 (~30nm) sont approximativement identiques pour chaque échantillon. Dans cette série, le paramètre variable est l'épaisseur de la seconde couche de LNO (LNO2). A nouveau, l'utilisation d'un cache a permis d'obtenir la géométrie de l'empilement présentée Fig. 5.8.

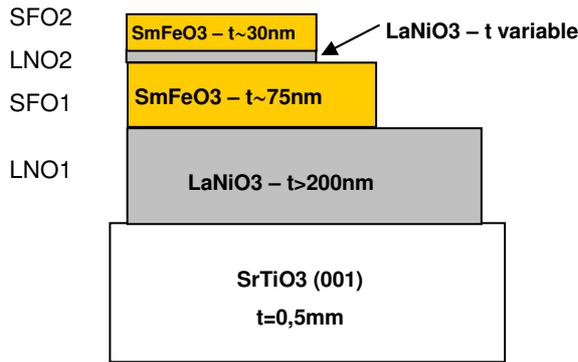


Fig.5.8: Empilement  $(\text{LaNiO}_3/\text{SmFeO}_3)_2$  sur  $\text{SrTiO}_3$  (001)

### V.2.1. Détermination des épaisseurs des couches dans l'empilement

Une des difficultés rencontrées lors de l'élaboration d'un tel système est la limite de l'utilisation de l'ellipsométrie *in situ*. La figure 5.9.a montre les résultats d'ajustements (à droite sur la figure) en utilisant un modèle simple d'empilement de SFO (présenté sur la gauche), avec les indices de la couche SFO (485nm) sur silice (cf.§.III.4.1-fig.3.13) et de LNO dont les indices sont directement obtenus des mesures des paramètres ellipsométriques en considérant le milieu comme semi infini.

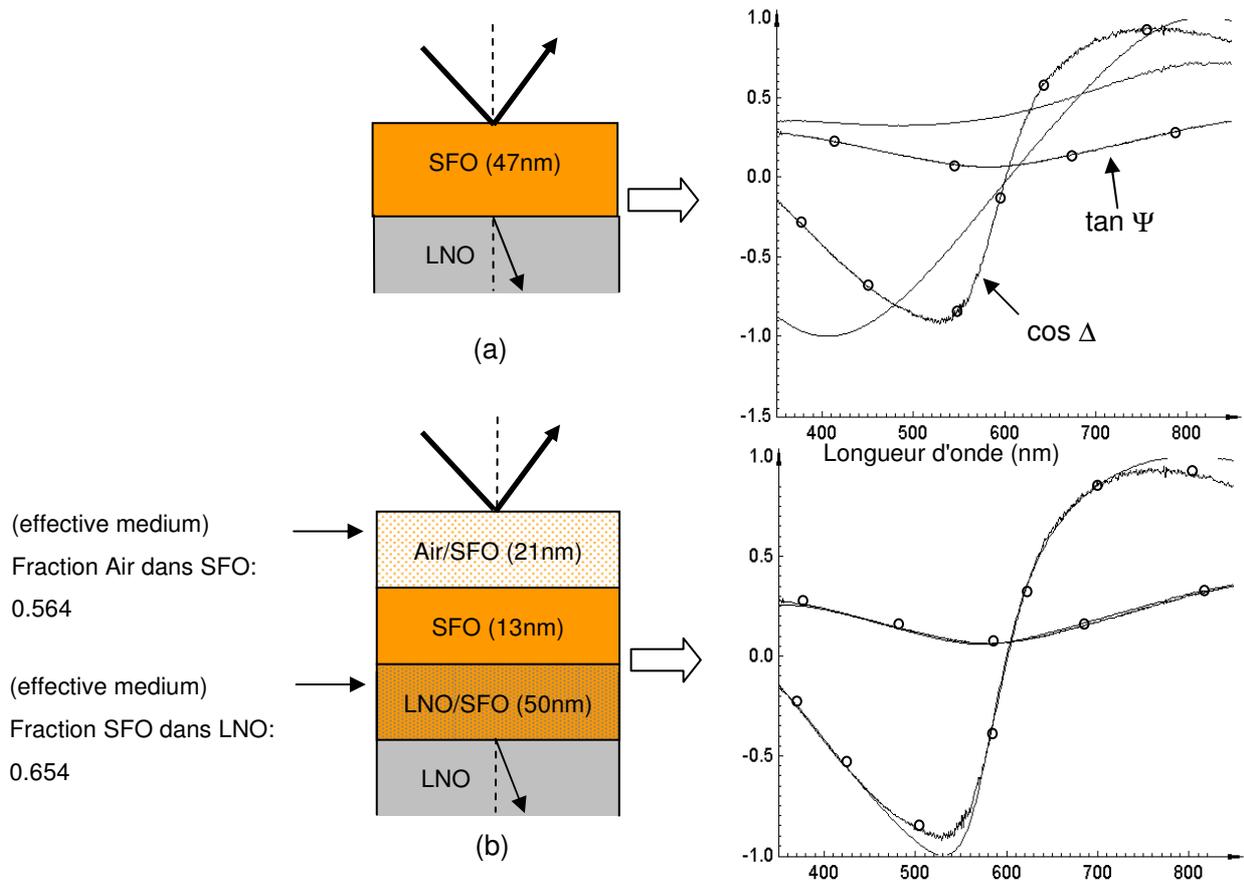


Fig. 5.9: (a) Résultats de l'ajustement des paramètres ellipsométriques à partir d'un modèle simple de SFO (indices SFO 485nm cf:fig.3.13) sur LNO (considéré comme milieu semi infini). (b) Ajustement avec un modèle prenant en compte les effets de rugosité traduits par des couches intermédiaires définies par comme des milieux effectifs en utilisant les approximations de Maxwell Garnett.

On voit ainsi que le modèle ne correspond plus à la réalité car la qualité de l'ajustement est mauvaise et l'épaisseur calculée (46nm) est bien inférieure à l'épaisseur réelle (75nm), mesurée par SIMS et décrite ci après. Dans le cas présent, la couche est déposée non plus sur STO mais sur LNO.

La forte rugosité des couches, comme l'indique les images AFM (Fig. 5.10), doit être prise en compte dans notre modèle. Pour ce faire, la rugosité de la couche peut être modélisé par un milieu effectif avec une approximation de type Maxwell-Garnet bien adaptée pour modéliser les effets de rugosité. Ainsi, le milieu effectif est composé, dans le cas de l'interface SFO/LNO, d'un mélange de SFO dans LNO (les indices sont ceux utilisés dans l'ajustement précédent), et d'un mélange d'air dans SFO pour décrire la rugosité de surface. L'ajustement ne se fait alors que sur les fractions des mélanges et sur les épaisseurs des trois couches (voir modèle fig.5.9b). On voit qu'une amélioration simple du modèle permet d'obtenir un ajustement bien meilleur. Les mesures AFM ont révélé des tailles de grains de l'ordre de 20 nm ce qui est cohérent avec notre résultat. L'épaisseur totale ajustée se rapproche de l'épaisseur réelle de la bicouche. Une amélioration de l'ajustement consiste à calculer simultanément les indices optiques de la couche de SmFeO<sub>3</sub>, l'inconvénient devient alors le nombre de paramètres ajustables.

Le modèle devenant plus complexe, le temps d'ajustement devient quant à lui, plus long, ce qui n'est plus compatible avec nos temps de dépôt (<7min).

Les épaisseurs de 3 échantillons ont été mesurées à partir d'analyse SIMS, en suivant la méthode décrite dans l'annexe 2. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Ech.	Tps de dépôt LNO 1	Epais. (nm)	Tps de dépôt SFO 1	Epais. (nm)	Tps de dépôt LNO 2	Epais. (nm)	Tps de dépôt SFO 2	Epais. (nm)
<b>1</b>	60	701	6'45"	<b>76</b>	2'	<b>23</b>	2'45"	<b>31</b>
2	60	~ 700	6'45"	~ 75	4'	~ 45	2'45"	~ 30
<b>3</b>	30	322	6'45"	<b>68</b>	1'	<b>11</b>	2'45"	<b>27</b>
4	30	~ 300	6'45"	~ 75	30"	~ 5.5	2'45"	~ 30
<b>5</b>	30	277	6'45"	<b>75</b>	15"	<b>2.6</b>	2'45"	<b>30</b>

Tab. 5.2: Temps de dépôt et épaisseurs des différentes couches des échantillons de la série (LaNiO<sub>3</sub>/SmFeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. En gras sont reportées les valeurs mesurées au SIMS. Le caractère "~" indique qu'il s'agit d'une estimation.

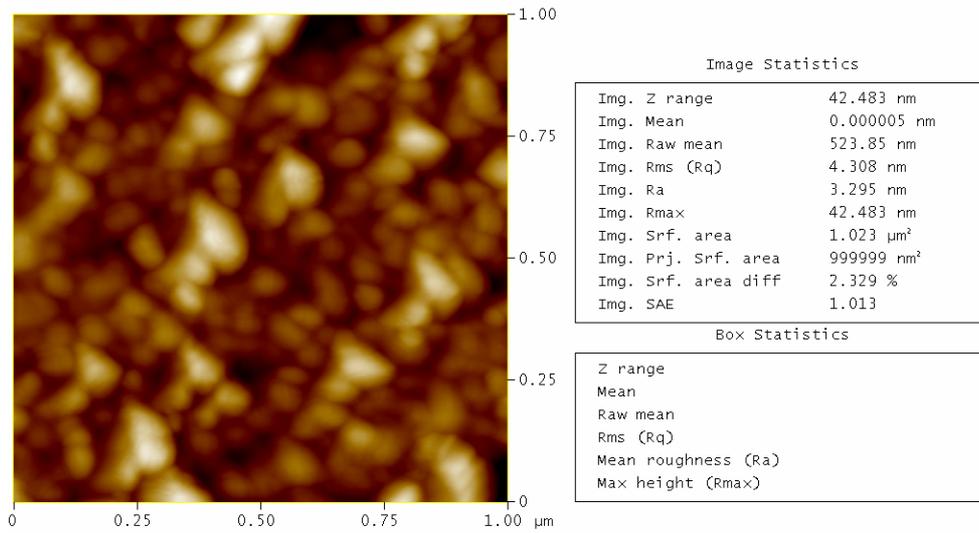
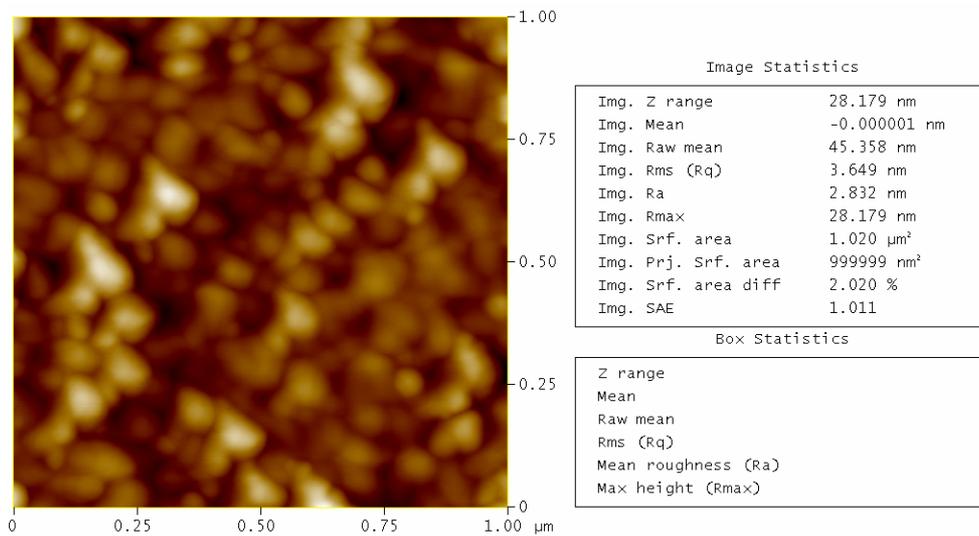
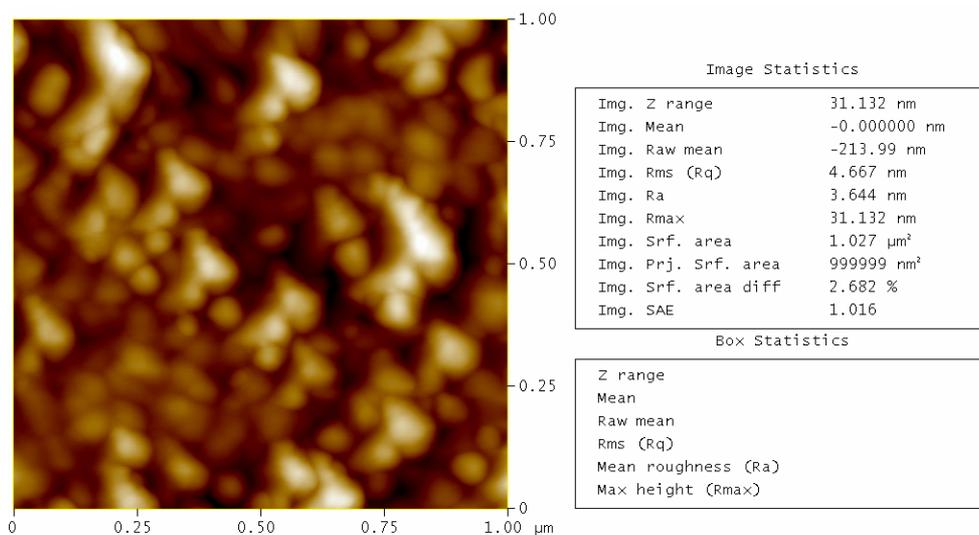
**LNO1****SFO 1****SFO 2**

Fig.5.10: Images AFM de l'échantillon 3 (d'après Tab.5.2) sur chaque surface accessible de l'empilement. La forte rugosité de la première couche LNO1 (RMS=4.3nm) joue sur la rugosité des couches suivantes de SFO (RMS=3.6nm et 4.7 nm).

### V.2.2. Etude du couplage: interaction RKKY ?

Les mesures de transport en géométrie CPP (perpendiculaire au plan de la couche) ont été effectuées sur ces empilements (Fig.5.11). Tous les échantillons de cette série présentent un comportement de type semiconducteur ( $dp/dT < 0$ ). On observe ainsi un changement de comportement de la résistance en dessous de [150-200K] pour des épaisseurs de la couche de LNO2 supérieures à 5.5nm.

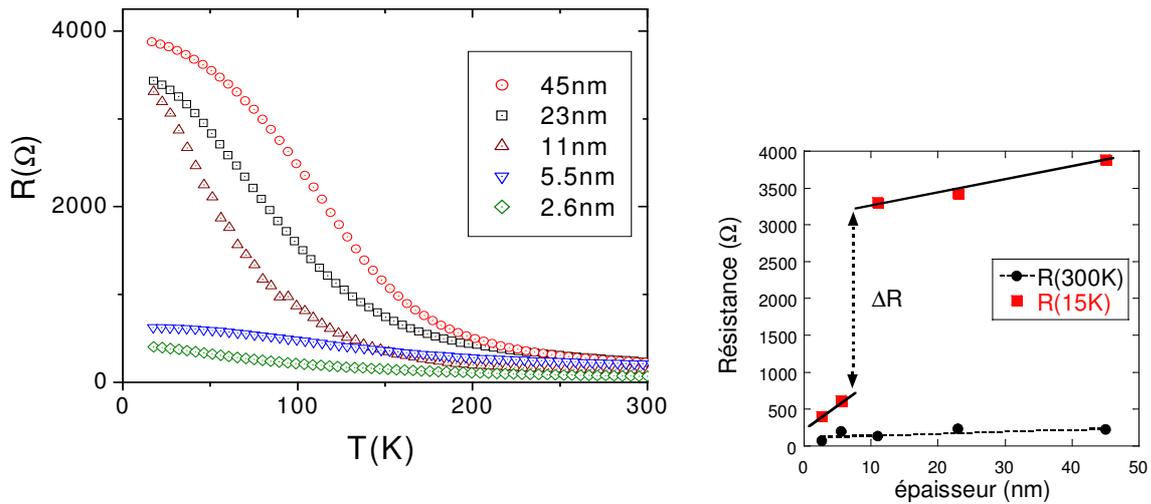


Fig. 5.11: Variation thermique des résistances électriques des multicouches avec une couche métallique (LNO) d'épaisseur variable prise en sandwich entre deux couches magnétiques. A droite sont tracées les résistances mesurées à 300 et 15K montrant ainsi l'effet d'une faible épaisseur  $< 5.5$  nm.

La figure présentée à droite est une autre manière d'exprimer cette influence de l'épaisseur de la couche conductrice sur les propriétés de transport avec un changement de comportement bien marqué dont la frontière se situe entre 5.5 et 11 nm d'épaisseur de LNO2. Dans le cas des empilements avec  $t_{\text{LNO}_2}$  importante, on pourrait suspecter un alignement antiparallèle des moments magnétiques des couches de SFO, observable par une résistance élevée à basse température. A contrario, pour des faibles épaisseurs de LNO2 ( $t_{\text{LNO}_2} \leq 5.5$ nm), la résistance reste relativement faible. Il semblerait qu'un couplage de type FM soit prépondérant. Afin de vérifier l'hypothèse d'un couplage RKKY, des mesures sous champ sont nécessaires. Mais le champ maximum accessible de 0.8T lors des expériences à l'Université de Porto est très inférieur au champ coercitif du  $\text{SmFeO}_3$  de l'ordre de 1.65T.

### V.3. Conclusion du chapitre V

Dans la première partie de l'étude, nous avons réalisé la croissance épitaxiale (de type cube sur cube) du  $\text{SmFeO}_3$  sur  $\text{LaNiO}_3$ . Les films présentent des propriétés électriques de type

semiconducteur. Les mesures de résistivités en température font apparaître deux régimes à haute (120-250K) et à basse (25-50K) température. Dans le premier régime, la conduction semble être assurée par la présence de défaut d'oxygène tandis que le second régime est vraisemblablement régi par un mécanisme de conduction par saut. De plus, l'épaisseur de la couche de SFO a un effet marqué sur les valeurs de résistivité obtenues à basse température.

Dans la seconde partie, une multicouche est obtenue par empilement alterné de films de LNO et SFO dans le but d'étudier l'influence de l'épaisseur d'une couche conductrice (LNO) entre deux couches magnétiques (SFO). On a montré que la détermination des épaisseurs par ellipsométrie nécessite une amélioration du modèle d'ajustement. Dans ce cas, la technique SIMS s'avère particulièrement performante pour mesurer des épaisseurs très minces dans des structures "sandwich". Enfin, bien qu'incomplètes, les premières mesures de transport ont mis en évidence un effet réel de l'épaisseur de la couche conductrice sur la conductivité de l'empilement. Un couplage RKKY pourrait expliquer les différences dans les résistivités mesurées.

Cette étude a souligné l'importance d'avoir une surface la moins rugueuse possible. Le LNO, utilisé comme électrode en première couche, induit une rugosité élevée sur les couches suivantes. Cette rugosité est non négligeable à mesure que les couches déposées sont de plus en plus minces. Bien que la rugosité obtenue soit comparable à celle obtenue par d'autres groupe (cf.§. IV), elle reste trop importante pour ce type d'application. Notre perspective est donc d'améliorer la rugosité du LNO.

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Cette thèse s'est inscrite dans le développement instrumental d'un bâti d'ablation réceptionné en novembre 2001 dans le groupe Oxydes Magnétiques en Basse Dimension de l'ex- Laboratoire de Magnétisme et d'Optique de Versailles (nouvellement MSN/GEMaC). Elle est présentée ici sous la forme d'une étude de deux matériaux ayant en commun une structure de type perovskite. Le premier système est l'orthoferrite de Samarium  $\text{SmFeO}_3$  (SFO) qui présente des propriétés magnétiques permettant d'entrevoir des études de couplage entre deux couches séparées soit par une couche isolante soit par une couche conductrice. Le second système est le nickelate de lanthane  $\text{LaNiO}_3$  (LNO) qui possède les propriétés électriques d'un métal. Son application en tant qu'électrode revêt une importance technologique de premier ordre pour toutes les études de transport à venir sur les multicouches "tout oxyde". Cette thèse avait donc le double objectif d'étudier la croissance de ces deux systèmes tout en développant en parallèle les outils nécessaires à l'application future d'une méthodologie de type chimie combinatoire. Ainsi, le squelette du programme d'automatisation du processus de dépôt a été réalisé sous Labwindows/CVI6 (National Instruments). Une partie des instruments (jauges, thermocouples, débitmètres, moteurs) a été interfacée et des programmes ont été écrits afin de contrôler le chauffage/ refroidissement de la chaufferette, le choix des cibles et le déplacement du cache. A terme, la prise de commande du laser permettra l'ablation par alternance de deux ou plusieurs cibles dans l'objectif de fabriquer de nouveaux matériaux par empilement de couches ultra-minces e.g d'épaisseurs de l'ordre d'une à quelques mailles atomiques. Aussi, pour mieux comprendre la formation de nos matériaux, la mise en place d'outils de caractérisation *in situ* a été une étape importante. La chambre de dépôt est équipée ainsi d'un spectromètre d'émission permettant l'étude de la composition de la plume, d'un ellipsomètre pour la détermination des épaisseurs et des indices optiques et d'un RHEED pour la caractérisation de la cristallisation des couches. Toutes ces techniques sont maintenant pleinement opérationnelles. Dans le futur, la mise en place d'une méthodologie de type chimie combinatoire, et par corollaire la diminution de la taille des échantillons, doit s'accompagner d'un développement ou de l'adaptation des techniques de caractérisation qu'elles soient *in situ* ou *ex situ*.

Les études réalisées sur les différents systèmes nous ont permis d'aboutir aux résultats présentés au fil de ce manuscrit de thèse mais également de soulever quelques points d'interrogations. Ces derniers devront être approfondis ultérieurement. Dans tous les cas, les perspectives sont nombreuses et sont exposées conjointement aux conclusions déjà acquises.

- Etude du SmFeO<sub>3</sub>

Une étude préliminaire des conditions de dépôt du SFO sur silice amorphe a montré l'importance des paramètres "température" et "pression d'oxygène" lors de la croissance des films. Ainsi, nous avons mis en évidence que les conditions de chauffage sont très dépendantes du type de pelle utilisé pour notre système. Une pelle évidée permet d'obtenir des températures de dépôt bien plus basses qu'avec une pelle non évidée afin d'obtenir la cristallisation. Une étude précédente du SmFeO<sub>3</sub> déposé dans notre seconde enceinte avait conclu à une cristallisation pour des températures plus élevées avec des fluences nettement supérieures (on notera qu'il s'agissait, dans ce cas, d'un laser Nd:YAG). Autrement dit, un chauffage par rayonnement permettrait d'obtenir des températures de surface plus élevées qu'un chauffage par conduction. L'homogénéité du chauffage a été contrôlée à l'aide d'une caméra IR.

La pression d'oxygène semble jouer un rôle plus spécifique sur la cristallisation du SFO. Nous avons ainsi observé qu'une faible pression d'oxygène, de l'ordre de 15  $\mu$ bar, tend à texturer le matériau suivant la direction [001] lors du dépôt sur un substrat de silice amorphe. Cet effet permettrait d'abaisser davantage la température de dépôt du SFO sur SrTiO<sub>3</sub> (001).

L'étude sur silice amorphe a permis également les premières mesures d'ellipsométrie spectroscopique *in situ*. L'objectif initial de suivre les épaisseurs en cours de dépôt a pu être atteint avec une précision de l'ordre de 5%, ce qui permettra par la suite de pouvoir travailler à épaisseur constante dans une série d'échantillons. Nous avons confirmé également que les indices optiques subissent les effets de basse dimensionnalité. A faibles épaisseurs, les indices du SFO sont systématiquement inférieurs à ceux du massif. Mais le résultat le plus marquant a été obtenu lors du suivi du refroidissement des films par ellipsométrie *in situ*. Nous avons ainsi mis en évidence une inflexion franche dans l'évolution thermique de l'indice de réfraction autour de 600°C. Une seconde inflexion moins marquée est présente aux alentours de 300°C. L'analyse des données de diffraction des Rayons X à haute température fait apparaître également un changement dans la variation thermique des paramètres de maille à deux températures, proches de 280°C et 540°C. L'explication proposée est en relation avec le comportement magnétique du composé. Le SFO présente, du point de vue du magnétisme, deux températures distinctes qui sont la température de Curie (674K soit 401°C) et la température de réorientation de spin (457-465K soit 184-192°C). L'ellipsométrie spectroscopique *in situ* ouvre maintenant une nouvelle voie d'investigation des phénomènes de transition de phase et doit s'accompagner d'une mesure de surface de la température des films.

Enfin, l'épitaxie du SFO sur STO (001) a été obtenue avec les conditions de dépôt suivantes: [800°C/40 $\mu$ bar/1.7 J.cm<sup>-2</sup>]. La croissance du film de type cube sur cube a été déduite des

observations par RHEED *in situ*. Néanmoins, nous avons constaté que l'épitaxie ne permet pas la réorientation de spin attendue pour ce composé, phénomène qui est sans doute à l'origine des fissures observées dans les films déposés sur silice amorphe. D'après les cycles d'hystérésis mesurés par SQUID, l'axe de facile aimantation semble simplement incliné par rapport à l'axe c. Ces cycles présentent un comportement complexe qui est justifié par la présence d'interactions de type Dzyaloshinsky-Moriya. Cette observation ouvre la voie à des études futures de ce type d'interaction en fonction de l'épaisseur du film ou des contraintes imposées par le substrat.

- Etude du LaNiO<sub>3</sub>

Cette étude a bénéficié d'une attention toute particulière. En effet, l'utilisation de ce matériau comme électrode implique qu'il sera intégré dans bon nombre d'hétérostructures de type "tout oxyde". Dans un premier temps, nous avons déterminé les conditions de croissance sur SrTiO<sub>3</sub> (001). La température de substrat et la pression d'oxygène sont optimales dans les gammes, respectivement, de [650-700°C] et [300-400 μbar] pour une fluence de 1.3 J.cm<sup>-2</sup> et une cadence de 2Hz. Encore une fois, la croissance est épitaxiale de type cube sur cube (RHEED, DRX).

Le comportement métallique du LNO ne permet pas de déterminer l'épaisseur au-delà d'une épaisseur critique. En effet, l'épaisseur de peau d'un tel matériau est faible, de l'ordre de 50 nm dans le visible. Cet inconvénient a été transformé en avantage car une forte épaisseur (3 à 4 fois l'épaisseur de peau) permet maintenant de considérer le film comme un milieu semi infini. Dans ce cas, il est possible de remonter de façon univoque aux indices optiques par le biais d'une simple expression analytique reliant les paramètres ellipsométriques et l'angle d'incidence aux constantes optiques. On évite alors un ajustement complexe qui ne conduit jamais à une solution univoque mais à une solution correspondant à un minimum local de la fonction erreur. Malgré tout, l'utilisation d'un modèle d'empilement avec une relation de dispersion de type Drude Lorentz pour décrire la couche de LNO autorise, d'une part, le calcul des indices optiques en bon accord avec les indices obtenus avec un modèle de milieu semi infini et d'autre part, de remonter *in situ* et sans contact, à la résistivité "optique" des films, avec une bonne corrélation avec les mesures de résistivité électrique DC *ex situ*. L'étude des indices en fonction de la température fait apparaître un changement de pente dans le comportement linéaire des constantes optiques n et k aux alentours de 200-300°C qui pourrait être attribué selon l'analyse des paramètres du modèle de Drude Lorentz (1 oscillateur) à une modification du comportement des porteurs de charges. C'est également dans cette gamme de température que se situent les phénomènes de ré-oxygénation. Les échantillons ont été soumis à une réduction dans la chambre de dépôt par chauffage sous vide. Dans nos conditions

de vitesse de montée en température, la réduction a lieu à haute température (690°C). Cette réduction s'exprime par une augmentation de l'indice de réfraction et une diminution du coefficient d'extinction dont l'amplitude est fonction de la longueur de d'onde. Cette modification des paramètres ellipsométriques et donc des indices optiques résulte d'une transition métal-isolant. La disparition des oxygènes dans les plans de lanthanes conduit à un changement de coordination des ions Nickel de  $Ni^{3+}$  (en géométrie octaédrique) à  $Ni^{2+}$  (en géométrie planaire). La caractérisation par spectrométrie de photoélectrons (XPS) semble aller dans ce sens mais les mesures, de surface, ont été fortement perturbées par la très forte hygroscopicité du LNO.

L'étude de la cinétique de ré-oxygénation par ellipsométrie *in situ* a permis de déboucher sur un modèle d'adsorption-diffusion de l'oxygène dans le matériau. L'ajustement qui considère une barrière d'adsorption et un milieu effectif, mélange de LNO et de LNO réduit, a conduit à la détermination du coefficient de diffusion dont l'ordre de grandeur se situe aux alentours des valeurs obtenues pour YBCO. Le coefficient de diffusion augmente avec la température croissante. Une forte pression d'oxygène tend à accroître la vitesse de ré-oxygénation mais il est possible de contrôler le degré d'oxygénation par utilisation d'une vanne pulsée qui permet d'envoyer une quantité bien définie d'oxygène sous la forme d'un "paquet de gaz". Nous montrons ainsi que nous sommes capables de maîtriser la transition métal isolant réversible.

- Etude des empilements  $(LaNiO_3/SmFeO_3)_n$

Le dernier chapitre a été consacré à l'étude des propriétés de transport des multicouches  $(LaNiO_3/SmFeO_3)_n$  avec  $n=1$  et  $n=2$ . Ces empilements représentent une application directe de l'utilisation des couches de LNO et SFO précédemment étudiées. L'objectif était de vérifier la présence d'interactions de type RKKY en faisant varier l'épaisseur de la couche conductrice. Dans un premier temps, la croissance de SFO sur LNO ( $n=1$ ) a été réalisée en considérant les conditions de dépôt de LNO et SFO obtenus respectivement sur STO (001). Nous avons ainsi obtenu une croissance épitaxiale de type cube sur cube (RHEED). Le bon contraste d'indice optique entre LNO et SFO autorise l'ajustement en épaisseur des films de SFO mais il apparaît que la rugosité du SFO, très faible quand il s'agit de la croissance sur STO, est plus élevée sur LNO (de l'ordre de grandeur des rugosités de LNO sur STO). D'un point de vue des propriétés électriques, les films de SFO présentent un comportement de type semi conducteur quelles que soient les épaisseurs. Le comportement en température présente deux régimes: une conduction dans la gamme [150-300K] dont l'origine est probablement liée aux défauts d'oxygène créés, avec une énergie d'activation

faible (10-30 meV) bien en-deçà du gap optique, suivi à basse température, d'une conduction par saut (hopping).

Dans l'empilement où  $n=2$ , l'étude a porté sur l'influence de l'épaisseur de la couche conductrice (2.6nm à 23 nm). La détermination des épaisseurs d'un système multicouches a été effectuée à partir d'analyses SIMS. Les mesures de transport nous ont montré des différences de comportement de la résistivité pour des épaisseurs inférieures ou égales à 5.5nm et supérieures à 5.5nm. Une explication pourrait être une manifestation des interactions RKKY. D'autres mesures, en particulier de transport sous champ, sont actuellement en cours pour vérifier cette hypothèse. Néanmoins, cette étude a montré que la rugosité de l'électrode est un frein à la qualité de l'empilement. Une orientation vers un nouveau type de substrat,  $\text{LaAlO}_3$  ou  $\text{SrTiO}_3$  avec une couche tampon pour diminuer le désaccord de mailles, est à envisager.



## ANNEXE I:

**SPECTROMETRIE DE MASSE D'IONS SECONDAIRES****Détermination des épaisseurs dans des structures multicouches.**

La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry) est une technique permettant la détermination de la concentration d'un élément présent dans un échantillon à l'état de trace (ppm/ppb). La détermination de cette concentration nécessite l'utilisation d'un échantillon étalon contenant l'élément à doser en concentration connue.

Il est possible de réaliser des profils de concentration avec une bonne résolution en profondeur (nm). La technique présente également un pouvoir de résolution latérale important qui autorise l'accès à une imagerie chimique de répartition ( $\mu\text{m}$ ).

**A.1. Principe et appareillage (IMS 4f)**

Le principe de la technique SIMS consiste à bombarder un échantillon par un faisceau d'ions primaires. L'énergie de ce faisceau primaire est transmise à l'échantillon par une cascade de collisions qui permet la pulvérisation des atomes constitutifs de celui-ci, ainsi que leur ionisation partielle. (Fig. A.1.).

La taille de sonde est de l'ordre quelques microns. Un balayage est alors appliqué pour couvrir une surface de forme carrée de côté  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  et jusqu'à  $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ . Le rendement de pulvérisation, S (A.1), varie en fonction de la nature des ions primaires ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ga}^+$ ), de leurs énergies (500eV à 30 keV), de l'angle d'incidence et évidemment de la nature du matériau pulvérisé :

$$S = \frac{\text{“quantité” de matière pulvérisée}}{\text{nombre d'ions incidents}} \quad (0.5-20) \quad (\text{A.1})$$

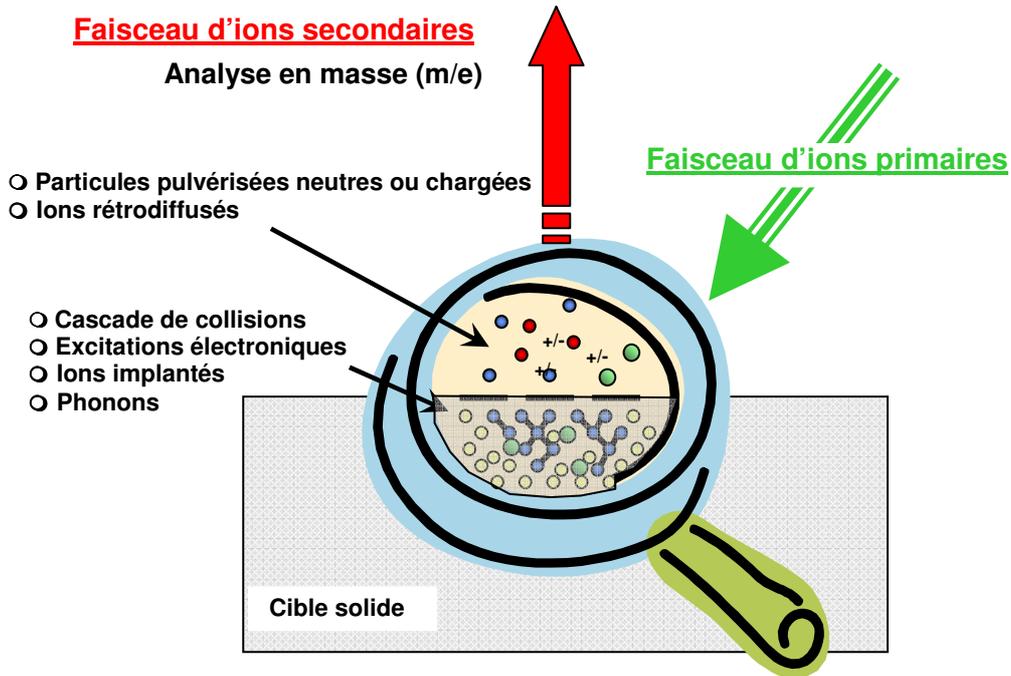


Fig. A.1: Schéma de pulvérisation par faisceau d'ions primaires

La vitesse de pulvérisation,  $v$ , est définie par la relation :

$$v = \frac{100 \cdot M \cdot J_p \cdot S}{\rho} \quad (\text{en nm/s}) \quad (\text{A.2})$$

$M$  = masse atomique de la cible en g/mol.

$S$  = rendement de pulvérisation

$\rho$  = densité de la cible ( $\text{g/cm}^3$ )

Avec  $J_p$  = densité d'ions primaires ( $\text{A/cm}^2$ )

$$J_p = \frac{I_p (\text{courant primaire})}{\text{surface érodée}} \quad (\text{A.3})$$

L'évacuation des charges électriques en surface est possible si le matériau est conducteur. A défaut, des techniques de métallisation ou de bombardement d'électrons autorisent l'analyse de matériau isolant.

Dans le cas d'un spectromètre à secteur magnétique (Fig. A.2) utilisé au GEMaC, les ions secondaires produits sont filtrés en énergie dans un secteur électrostatique (9), puis séparés en masse dans un secteur électromagnétique (12). Le comptage des ions s'effectue par le biais d'une cage de Faraday (19) ou d'un multiplicateur d'électrons (20).

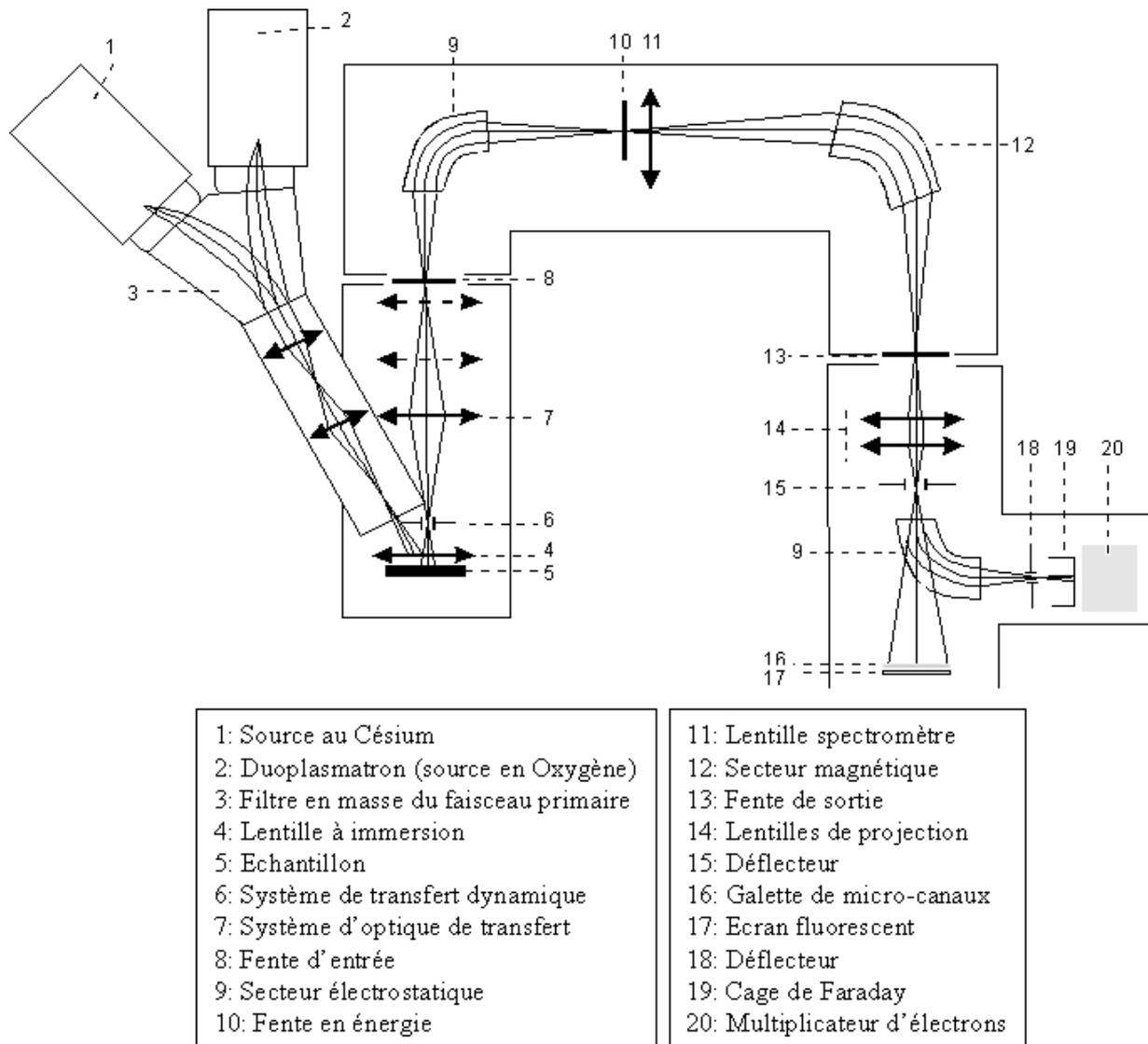


Fig. A.2: Schéma de l'analyseur ionique CAMECA IMS4f [4]

## A.2. Détermination des épaisseurs

Les profils de concentration des différentes espèces sont obtenus quasi simultanément pendant l'expérience. La profondeur du cratère est mesurée par profilométrie (cf. §II.3.3) et permet la conversion de l'échelle de temps en échelle de profondeur. Sur la figure A.3, l'empilement de la couche est superposé au profil en concentration. Cette visualisation permet de rendre compte des différentes méthodes de détermination des épaisseurs détaillées par la suite.

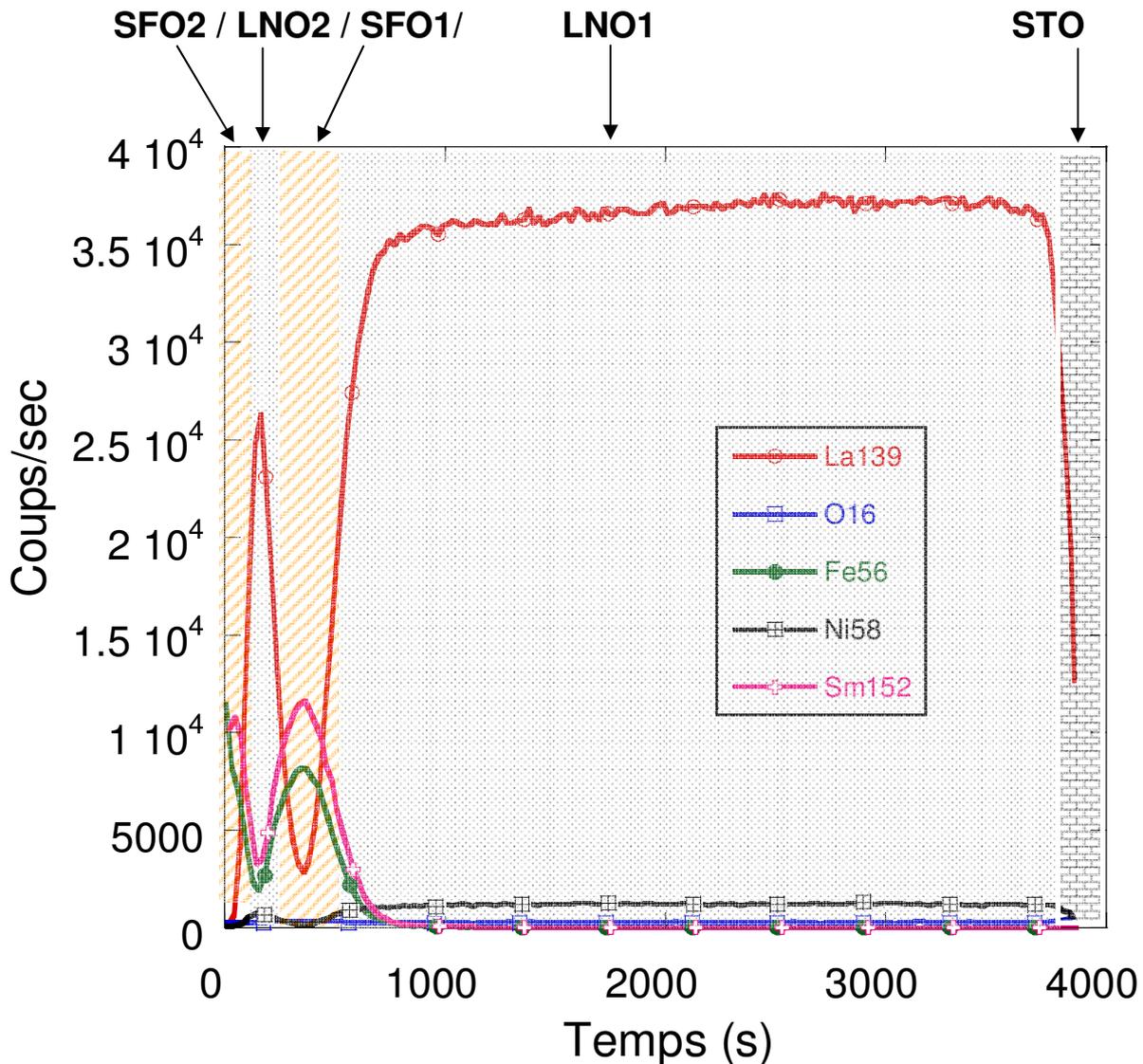


Fig.A.3: Profil de concentration d'un empilement SFO/LNO/SFO/LNO d'épaisseurs respectives : 31/23/76/701(nm).

#### A.2.1. Méthode du profil interrompu

Comme son nom l'indique, la méthode du profil interrompu consiste à interrompre la pulvérisation de l'échantillon à l'interface de deux couches. Notre critère d'estimation de la position de l'interface correspond à la diminution d'un facteur 2 de l'intensité du signal maximum (Fig. A.4.a). Le cratère est ensuite mesuré par profilométrie. Cette méthode fournit directement l'épaisseur de la couche. Pour des empilements, il faudra appliquer la méthode autant de fois qu'il y a de couches à mesurer en se décalant pour chaque cratère. Les épaisseurs seront déduites comme indiqué Fig A.4.b. L'homogénéité en épaisseur de l'échantillon est alors une condition essentielle à la validité de la méthode.

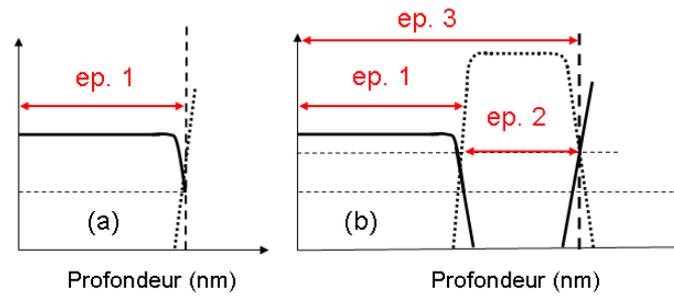


Fig. A.4: (a) Mesure de l'épaisseur d'une couche par la méthode du profil interrompu. (b) Dans le cas d'une bicouche, l'épaisseur de la couche 2 est déduite suivant la relation:  $ep_2 = ep_3 - ep_1$ .

### A.2.2. Calcul des épaisseurs à partir des vitesses d'abrasion.

Dans le cas de la méthode précédente, il n'est pas toujours possible de parvenir à déterminer avec précision la position de l'interface. Ceci est d'autant plus vrai que l'épaisseur de la couche est faible et que la rugosité initiale de la surface est grande. Si on ajoute la possibilité d'une faible ou très faible interdiffusion, l'incertitude de la méthode du profil interrompu augmente à mesure que l'épaisseur diminue. De plus, dans le cas d'empilement ayant un nombre  $n$  important de couches, il devient fastidieux de répéter  $n$  fois la méthode du profil interrompu.

Une seconde méthode consiste alors à calculer l'épaisseur des couches directement à partir de la détermination des vitesses d'abrasion des différents matériaux. Ainsi pour deux matériaux A et B, la profondeur totale du cratère de pulvérisation peut être définie par :

$$Z_{\text{tot.}} = v_A \cdot t_A + v_B \cdot t_B \quad (\text{A.4})$$

$t_A$  et  $t_B$  sont respectivement les temps d'abrasion des couches mesurés lors du profil de concentration.

$v_A$  et  $v_B$  sont mesurées sur des couches minces « épaisses » de chacun des matériaux traversés.

Dans le cas de notre système (uniquement des oxydes de composition similaire), nous avons expérimentalement constaté que les vitesses de pulvérisation des différentes couches étaient sensiblement égales ( $\sim 2.1 \text{ \AA/s}$  dans nos conditions expérimentales). Ceci a permis de simplifier grandement l'exploitation des profils en utilisant une seule et même vitesse de pulvérisation.

Enfin, dans le cas d'une couche très mince prise en sandwich, et dans la mesure où la résolution en profondeur de la technique est limitée, la détermination de l'épaisseur de la couche la plus fine a été estimée selon la procédure proposée par Hofmann [5] : (Fig.A.5)

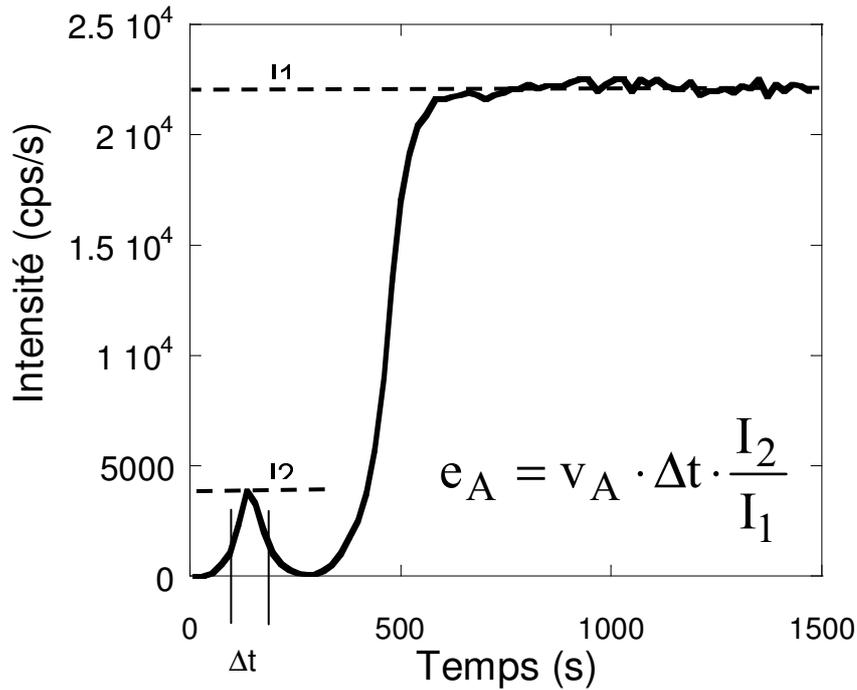


Fig. A.5: Détermination des épaisseurs à partir de la vitesses d'abrasion. Cas d'une couche très mince.

1. J.C. Vickerman, A. Brown, N.M. Reed, Secondary Ion Mass Spectrometry – Principles and Applications. Oxford Science Publications (1989)
2. <http://www.probion.fr/fr/tutorial/prestations.php>
3. Cours "SIMS" – F. Jomard (GeMAC)
4. <http://www-geoazur.unice.fr/PERSO/verati/SONDE.html>
5. S. Hofmann, in Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Vacuum Congress and 3<sup>rd</sup> International Conference on Solid Surfaces, Vienna, 1977, p. 2613

## BIBLIOGRAPHIE

- [Abba02] M. Abbate, G. Zampieri, F. Prado, A.Caneiro, J.M. Gonzales-Calbet and M. Vallet-Regi, Phys. Rev. B, **65**, 155101 (2002)
- [AFM98] Scanning Probe Microscopy Training Book v\_3.0, Digital Instruments (1998)
- [Ande63] P.W. Anderson, in: G.T. Rado, H.H. Shul (Eds.), Magnetism, Academic Press, new York (1963)
- [Ande93] M. T. Anderson, J.T. Vaughey and K.R. Poeppelmeier, Chem. Mater., **5**, 151-165 (1993)
- [Anis99] V.I. Anisimov, D. Bukhvalov et T.M. Rice, Phys. Rev. B **59**,12 (1999) 7901
- [Apne73] D.E. Apnes, J. Opt. Soc. Am. **64** (1973) 639
- [Arim95] T. Arima et Y. Tokura, J. of Phys. Soc. Japn, **64**, 7 (1995) 2488
- [Azza77] R.M.A Azzam et N.M. Bashara, Ellipsometry and polarized light, Elsevier North-Holland (1977).
- [Baib88] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich et J. Chazelas, Phys. Rev. Letters, **61** (198) 2472
- [Beec62] F. Beech, L. Cross, Appl. Spectosc. **16** (1962) 59.
- [Belo87] K.P. Belov, A.K. Zvezdin, A.M. Kadomtseva, Sov. Sci. Rev. **9** (1987) 117
- [Berd86] Berdnoz und Müller, Z.Physik B64 (1986) 189
- [Beri07] B.Berini, W. Noun, Y. Dumont, E. Popova et N. Keller, J. of Appl. Phys. **101**, (2007) 023529
- [Bina89] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn, Phys. Rev. B, **39** (1989) 4828
- [Binn82] G. Binning, H. Roher, C. Gerber, C. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 57
- [Binn86] G. Binning, C.F. Quate, C. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 930
- [Born75] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press (1975) 162
- [Bric95] Briceno G., Chang H., Sun X., Schultz P.G., Xiang X.D., Science, **270** (1995) 273-275
- [Chao99] Mat. Chem. Phys. **59** (1999) 114
- [Chen99] P. Chen, S.Y. Xu, W.Z. Zhou, C.K. Ong, D.F. Cui, J. Appl. Phys., **85**, 5 (1999) 3000
- [Chri04] H.M. Christen, I. Ohkubo, C.M. Rouleau, G.E. Jellison Jr, A.A. Puretzky, D.B. Geohegan et D.H. Lowndes, Meas. Sci. Technol. **16** (2005) 21-31

- [Chri94] Pulsed Laser Deposition of Thin Films, D.B. Chrisey, G.K. Hubler, Wiley Interscience, New York, 1994.
- [Cill96] J.F.M. Cillessen, M.J. de Jong and X. Croize, *Rev. Sci. Instrum.* **67** (1996)
- [Cres83] M. Crespin, P. Levitz and L. Gataineau. *J.Chem.Soc., Faraday Trans. 2*, 79, 1181-1203 (1983)
- [Cruz00] M.M. Cruz, M.D. Carvalho, A. Wattiaux, J.M. Bassat, A. Casaca, G.Bonfait, F.M.A. Costa, M. Godinho, *Physica B* **248-288** (2000) 1477
- [Daho04a] P.R. Dahoo, A. Girard, Y. Dumond, M. Tessier, N. Keller, M. Guyot, *Appl. Phys.* **A00** (2004) 1-5
- [Daho04b] P.R. Dahoo, B. Bérini, N. Keller, M. Guyot. *Phase transition of SmFeO3 thin films evidenced by spectroscopic ellipsometry*. Communication ECAMP 2004 - Rennes.
- [DeLi96] D. de Ligny and P. Richet, *Phys. Rev. B*, **53** (1996) 3013
- [Dijk87] D. Dijkamp, T.Venkatesan, X.D. Wu, S.A. Shaheen, N. Jisrawi, Y.H Min-Lee, W.L. McLean, M.Croft, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 619.
- [Diu95] B.Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, *Physique statistique*, Hermann (1995) 666-687
- [Doug94] Doughty, A.T.Findikoglu and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett* **66**, 10 (1994) 1276
- [Drud87] P.Drude, *Ann. Phys.***32**, 584 (1887)
- [Dumo02] Y. Dumont, M. Vedpathak, N. Keller, M. Tessier, A. Tromson-Carli, M.Guyot, *J. of Crystal Growth*, Vol. 244 (2002) 274-280
- [Dumo04] Y.Dumont, D. Isnard, N. Keller, M.C. Brianso, unpublished
- [Dumo07] Y. Dumont, N. Keller, E. Popova, D.S. Schmool, M. Tessier, S. Bhattacharya, B. Stahl, R.M.C. da Silva et M. Guyot, *Phys. Rev. B*, **76** (2007) 104413
- [Dzya58] I.E. Dzyaloshinsky, *J. Phys. Chem. Solids*, 4 (1958) 241
- [Ecol96] Ecole thématique du CNRS sur l'ablation Laser, Garchy 16-20 septembre 1996.
- [Foga88] Fogarassy E, Fuchs C, Siffert P, Perriere J, Wang XZ, Rochet F, *Solid State Communications* 67 (1988), 975
- [Fowl68] G. R. Fowles , *Introduction to modern optics*, Dover (1968)
- [Fran06] N. Franco, E. Alves et N. P. Barradas, *Mat. Sci. For.* 514-516 (2006) 1678
- [Fret04] C. Fretigny, *Les nanosciences nanotechnologies et nanophysique*, Ed. belin (2004) 94
- [Garc92] J.L. Garcia-Muñoz and J. Rodrigues-Carjaval, *Phys. Rev. B*, **46**, 8 (1992) 4414
- [Gaya98] N. Gayathri, A.K. Raychaudhuri, X.Q. Xu, J.L. Peng and R.L. Greene, *J. Phys. Condens. Matter* 10 (1998) 1323

- [Gell56] S. Geller and E.A. Wood, *Acta Cryst.* **9** (1956) 563
- [Gerv02] F. Gervais, *Materials Science and Engineering* **R39** (2002) 29
- [Glaz72] A.M. Glazer, *Acta Crystallogr.* **B28** (1972) 3384
- [Glaz75] A.M. Glazer, *Acta Crystallogr.* **A31** (1975) 756
- [Gold28] V.M. Goldshmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elementen VII, VIII* (1927/1928)
- [Gome96] *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 1787
- [Gonz89] J.M. Gonzalez-Calbet, M.J. S Ayagues and M.Vallet-Regi, *Solid state Ionics* **32/33** (1989) 721
- [Good04] J.B. Goodenough, *Rep.Prog.Phys.* **67** (2004) 1915
- [Good65] J.B. Goodenough and P.M Raccah, *J.A.P.*, **36** (1965) 1031
- [Good70] J.B. Goodenough et J.Longo, *Crystallographic and magnetic properties of perovskite and perovskite-related compounds*, Landolt et Borstein III/4a. Springer et Verlag (1970)
- [Grim95] *Analyse de surface des solides par spectroscopies électroniques et ioniques*, Ed. Masson, J. Grimblot (1995) 26
- [Haen01] J.H. Haeni, C.D. Theis, D.G. Schlom, W. Tian, X.Q. Pan, H. Chang, I. Takeuchi et X. D. Xiang, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 215(2001) 3292
- [Haen02] J. H. Haeni, a Thesis in Materials (2002)
- [Hama93] N. Hamada, *J. Phys. Chem. Solids* **54** (1993) 1157
- [Hou02] F. Hou, Y. Qin, T. Xu, M.Xu, *Journal of Electroceramics*, 8 (2002) 243-247
- [Hu03] Z. Hu, X. Meng, Z. Huang, G. Wang, Q. Zhao et J. Chu, *Jpn. J. Appl. Phys. Vol.* **42** (2003) 7045
- [Hu04] Z.G. Hu, Z.M. Huang, Y.N. Wu, Q. Zhao, G.S. Wang, J.H. Chu, *J. Appl. Phys.*, **95** (2004) 4036
- [Igle05] M.Iglesias, A. Rodriguez, P.Blaha, V. Pardo, D. Baldomir, M. Pereiro, J. Botana, J.E. Arias et K. Schwarz, *J.of Magnetism and Magnetic Materials* **290-291** (2005) 396
- [Jahn37] Jahn, H. A.; Teller, E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences* (1937), **161**, 220-235.
- [Joyc95] Bruce A. Joyce, *Reflection High-Energy Electron Diffraction as a diagnostic Technique in Thin Film Growth Studies*, Handbook of Thin Film Process Technology, IOP (1995)

- [Jull75] M. Julliere, Phys. Rev. A **54** (1975) 225
- [Kahn69] F.J. Kahn, P.S. Pershan, J.P. Remeika, Physical review, **186** (1969) 891
- [Kawa94] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto et H. Koinuma, Science, **266** (1994) 1540
- [Kell98] N. Keller, M. Guyot, A. Das, M. Porte, R. Krishnan, Solid State Comm. **105** (1998) 333
- [Kell01] N. Keller, J. Mistrik, S. Visnovsky, D.S. Schmool, Y. Dumont, P. Renaudin, M. Guyot et R. Krishnan, Eur. Phys. J.B **21** (2001) 67
- [Kell05] N. Keller, Habilitation à Diriger les Recherches (2005)
- [Kemp90] J.P Kemp and P.A. Cox, Solid State Comm., Vol 75 (1990) 731
- [Kris95] R. Krishnan, A. Lisfi, M. Guyot, V. Cagan, J. Magn. Magn. Mat. 147 (1995)L221
- [Laco91] P. Lacorre, J.B. Torrance, J.Pannetier, A.I. Nazzal, P.W. Wang et T.C Huang, J. Solid State Chem. **91** (1991) 225
- [Lee05] H.Y. Lee, C.H. Hsu, Y.W. Hsieh, Y.H. Chen, Y.C. Liang, T.B. Wu, L.J. Chou, Materials Chemistry and Physics 92 (2005) 585
- [Loma00] I.D. Lomako et V.P. Popov, Crystallography Reports, vol.**45**, n°2 (2000) 300
- [Lyub99] I.S. Lyubutin, T.V. Dimitrieva, and A.S. Stepin, Sov. Phys. JETP **88** (1999) 590
- [Mare70] M.Marezio, J.P. Remeika, P.D. Dernier, Acta Cryst. **B26** (1970) 2008
- [Masl96] E.N. Maslen, V.A. Strelstov and N. Ishiwa, Acta Cryst. **B52** (1996) 412
- [Math04] S. Mathur, M. Veith, R. Rapalaviciute, H. Shen, G. F. Goya, W. L.Martins Filho, T. S. Berquo, Chem. Mater. 16 (2004) 1906-1913
- [Meda97] M.L. Medarde, J. Phys : Condens. Matter.**9** (1997) 1679
- [Mich98] A. Michaelis, E.A. Irene, O. Auciello, A.R. Krauss, J. of Appl. Phys., **83** (1998) 7736
- [Mick06] S. Mickevicius, S. Grebinskij, V. Bondarenka, B. Vengalis, K. Sliuziene, B.A. Orlowski, V. Osinniy, W. Drube, Journal of Alloys and Compounds 423 (2006) 107
- [Mist02] J. Mistrik, Thèse de doctorat (2002)
- [Mist05] J. Mistrik, T. Yamaguchi, D. Franta, I. Ohlidal, G. J. Hu, N. Dai, Appl. Surf. Sci. 244 (2005) 431
- [Mori95a] A. Morimoto and T. Shimizu, Handbook of Thin Film Process Technology. **A.1.5.**(1995) 1-11
- [Mori95b] Toshihiro Moriga, Osamu Usaka, Ichiro Nakabayashi, Tsuneo Kinouchi, Shinichi Kikkawa and Fumikazu Kanamaru. Solid States Ionics 79, (1995) 252-255
- [Negu03] B. Negulescu, thèse de doctorat (2003)

- [Nort04] D. P. Norton, *Materials Science and Engineering* **R 43** (2004) 139
- [Noun07] W. Noun, B. Berini, Y. Dumont, P.R. Dahoo et N. Keller, *J. of Appl. Phys.* **102** (2007) 063709
- [Olow93] J.O. Olowofale, R.E. Jones, Jr, A.C. Campbell, R. I. Hedge and C. J. Mogab, *J. Appl. Phys.* **73**, 1764 (1993)
- [Popo01] E. Popova, Thèse d'état (2001)
- [Pras93] K.V.R. Prasad, K.B.R. Varma, A.R. Raju, K.M. Satyalakshmi, R.M. Mallya, M.S. Hedge, *Appl. Phys. Lett.* **63** (14) 1898
- [Rame94] R.Ramesh , B. Dutta, T.S. Ravi, J. Lee, T. Sands, V.G. Keramidas, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1588 (1994)
- [Roth45] A.Rothen, *Rev. Sci. Instrum.* **16**,26 (1945)
- [Rudd58] S.N. Ruddlesden, P.Popper, *Acta Crystallogr.* **11** (1958) 54
- [Rude54] M.A. Ruderman and C. Kittel, *Phys. Rev.* **96** (1954) 99
- [Sanc00] F.Sanchez, C. Ferrater, C. Guerrero, M.V. Garcia-Cuenca et M. Varela, *Appl. Phys.* **A 71**, (2000) 59
- [Sanc01] F. Sanchez, C. Ferrater, X. Alcobé, J. Bassa, M.V. Garcia-Cuenca, M. Varela, *Thin Solid Films* **384** (2001) 2001
- [Sanc02] F. Sanchez, V. Garcia-Cuenca, N. Domingo, C. Ferrater, M. M. Varela, *Vacuum* **64** (2002) 337
- [Sanc96] R.D. Sanchez et al. *Physical Review B*, vol.54, number 23, 16574 (1996)
- [Saty92] K.M. Satyalakshmi, R.M. Mallya, K.V. Ramanathan, X.D. Wu, B.Brainard, D.C. Gautier, N.Y. Vasanthacharya et M.S. Hedge, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 11 (1993) 1233
- [Saya94] M.J. Sayagues, M. Vallet-Regi, A. Caneiro, and J.M. Gonzalez\_Calbet, *J. of Solid State Chemistry* **110**, 295-304 (1994)
- [Schm99a] D.S. Schmool, N. Keller, M.Guyot, R. Krishnan et M. Tessier, *J. Appl. Phys.*, **86**,10 (1999) 5712
- [Schm99b] D.S. Schmool, N. Keller, M.Guyot, R. Krishnan et M. Tessier, *J. Magn. and Magn. Mat.*, **195** (1999) 291-298
- [Schn61] S.J. Schneider, R.S. Roth et J.L. Warin, *Solid state reactions involving oxides of trivalent cations*, *J. Res. Natl. Bur. Stand* **65A** (1961) 345-45
- [Scho64] J.F. Schooley, W. R. Hosler et M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **12** (1964) 474
- [Schu96] M.Schubert, B.Rheinlnder, J.A. Woolam, B. Johs and C.M. Herzinger, *J.Opt.Soc. Am.* **A13** (1996) 857
- [Seo96] D.K. Seo, W. Liang, M.H. Whangbo, Z.Zhang et M. Greenblatt, *Inorg. Chem.* **35**

- (1996) 6396
- [Shan68] R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Acta Cryst.* **B25** (1969) 925
- [Shan76] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751
- [Shre92] K. Shreedhar, J.M. Honig, M. Darwin, M. Mc Elfresh, P.M. Shand, J. Xu, B.C. Crooker and J. Spalek, *Phys. Rev. B*, **46**, 10 (1992) 6382
- [Sing90] R.K. Singh and J. Narayan, *Phys. Rev. B*, **41** (1990) 8843
- [Smit65] H. M. Smith, A. F. Turner, *Appl. Opt.* **4** (1965) 147.
- [Sobr07] H. Sobreiro, B. Berini, N. Keller et D.S Schmool, *Materials Science Forum* (2007) à paraître
- [Sun 05] G.Z. Sun, P.H. Wu, Y. Feng, Z.M. Ji, S.Z. Yang, M. Wang, W.W. Xu et L. Kang, *Thin Solid Films* **471** (2005) 248
- [Sun03] G.Z. Sun, P.H. Wu, Y. Feng, S.X. Fan, Z.M. Ji, S.Z. Yang, M. Wang, W.W. Xu et L. Kang, *Supercond. Sci. Technol.* **16** (2003) 897
- [Torr91] J.B. Torrance, P. Lacorro, C. Asavaroengchai et R.M. Metzger, *J. of Solid State Chem.* **90** (1991) 168
- [Torr92] J.B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzal, E. J. Ansaldo, Ch. Niedermayer, *Phys. Rev.* **B 45**, 8209 (1992)
- [Tsui07] F. Tsui, B.A. Collins, L.He, A. Mellnik, Y. Zhong, S. Vogt, Y.S. Chu, *Applied Surface Science* (2007) à paraître
- [Tu89] K.N. Tu, N.C. Yeh, S.I. Park and C.C. Tsuei, *Phys. Rev. B*, **39** (1989) 304
- [Tuft67] O.N. Tuftet P.W. Chapman, *Phys. Rev.* **155**,3 (1967) 796
- [Veni02] A. Venimadhav, I. Chaitanya Lekshmi, M;S. Hedge, *Mat. Res. Bull.* **37** (2002) 201
- [Wang92] X.L. Wang , C. Stassis, D.C. Johnston, T.C. Leung, J. Ye, B.N. Harmon, G.H. Lander, A.J. Schultz, C.K Loong et J.M. Honig, *Phys. Rev. B.* **45**,10 (1992)5645
- [Wang97] Z. Wang, These de doctorat (1997)
- [Wata07] M. Watanabe, T. Kita, T. Fukumura, A. Ohtomo, K. Ueno, M. Kawasaki, *Applied Surface Science* (2007) à paraître
- [Whit69] R.L. White, *J. Appl. Phys.*, **40**,3 (1969) 1061
- [Will00] P.R. Willmott and J.R. Huber, *Reviews of Modern Phys.*, Vol **72**(2000), 315
- [Wu98] W. Wu, K.H. Wong et P.W. Chan, *Physica C* **297** (1998) 247
- [Xian95] Xiang X.D., Sun X., Briceno G., Lou Y., Wang K., Chang H., Wallace-Freedman W.G., Chen S-W, Schultz P.G., *Science*, **268** (1995) 1738-1740
- [Yann87] L. N. Yannopoulos, *Sensors and Actuators*, Volume 12, Issue 3, (1987) 263-273
- [Yosi57] K. Yosida, *Phys. Rev.*, **106** (1957) 893

- 
- [Yu96] T. Yu, Y.F. Chen, Z.G. Liu, W.Y. Chen, L. Sun, N.B. Ming, L.J. Shi, *Materials Letters* **26** (1996) 73
- [Zaan85] J. Zaanen, G.A. Sawatzky, J.W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**,4 (1985) 418
- [Zhan95] Z. Zhang et M. Greenblatt, *Journal of solid state chemistry* **117** (1995) 236
- [Zhao05] Q. Zhao, Z.M. Huang, Z.G. Hu, J.H. Chu, *Surf. Coat. Tech.* **192** (2005) 336
- [Zhou00] J-S. Zhou, J.B. Goodenough, B. Dabrowski, P.W. Klamut and Z. Bukowski, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 526
- [Zhou03] J-S. Zhou, J.B. Goodenough, B. Dabrowski, *Phys. Rev. B.* **67** (2003) 020404
- [Zhu05] Y. Zhu, H. Wang, P. Liu, W. Yao, L. Cao, *Thin Solid Films* **471** (2005) 48
- [Zink04] M. Zinkevich, F. Aldinger, *J. Alloys Compounds* **375**, 147 (2004)

## Résumé :

Ce mémoire présente une étude de la préparation de couches minces du  $\text{SmFeO}_3$  (SFO) et du  $\text{LaNiO}_3$  (LNO) par ablation laser.

L'étude s'est d'abord focalisée sur la croissance du SFO sur silice amorphe afin de déterminer les conditions de croissance. Les épaisseurs sont mesurées *in situ* pendant la croissance par ellipsométrie spectroscopique. La variation thermique des indices optiques ainsi que les paramètres de maille présentent deux transitions qui semblent être corrélées aux températures de Curie ( $T_c$ ) et de réorientation de spin ( $T_{RS}$ ). Une croissance épitaxiale du SFO (cube sur cube) sur STO (001) a été aussi obtenue. Les mesures magnétiques à l'ambiante (SQUID) montrent que les moments magnétiques pointent dans la direction perpendiculaire au film, c'est à dire suivant  $c$ , axe de facile aimantation à haute température ( $T > T_{RS}$ ) contrairement aux prévisions (axe  $a$ ).

Une optimisation des températures de substrat et de pression d'oxygène a été ensuite réalisée lors de la croissance épitaxiale (cube sur cube) du LNO sur STO (001). La variation thermique des indices optiques, linéaire, présente un changement de pente dans la gamme [200-300°C]. L'ellipsométrie permet également la détection des transitions métal-isolant associées à la réduction et ré-oxygénation des films. La cinétique de la ré-oxygénation est détaillée ainsi que le contrôle de l'état d'oxydation.

Enfin, nous avons étudié les hétérostructures SFO/LNO/STO et SFOII/LNOII/SFOI/LNOI /STO. Nous avons montré que SFO croît de manière épitaxiale (cube sur cube) sur LNO. L'influence des épaisseurs de SFO et de LNOII sur les propriétés de transport à basse température des empilements est finalement démontrée.

---

## Elaboration of $\text{SmFeO}_3$ and $\text{LaNiO}_3$ thin films by Pulsed Laser Deposition and associated high temperature transition studies by *in situ* spectroscopic ellipsometry.

### Summary:

This work presents the growth of  $\text{SmFeO}_3$  (SFO) and  $\text{LaNiO}_3$  (LNO) thin films by pulsed laser deposition.

First, we have focused on deposition conditions of SFO growth on fused quartz substrate. Thicknesses have been calculated from *in situ* ellipsometric measurements during the growth. Furthermore, optical indexes and lattice parameters show two transition temperatures in correlation with the Curie ( $T_c$ ) and spin reorientation ( $T_{RS}$ ) temperatures. Epitaxial cube on cube growth has been obtained on  $\text{SrTiO}_3$  (STO) (001). In this case, the easy magnetization axis, as measured by SQUID magnetometry, is perpendicular to the film plane at room temperature whereas it is expected to be along the  $a$  direction .

Second, substrate temperatures and oxygen pressures have been varied to determine the optimal deposition conditions for epitaxial cube on cube growth of LNO films on STO (001) substrate. The thermal variation of optical indexes is linear with a change in the slope around [200-300°]. *In situ* spectroscopic ellipsometry is used, as well, for the detection of the metal-insulator transition associated with the reduction and re-oxygenation of thin films. The kinetics of this last transformation are detailed and we show that it's possible to tune of the oxidation state.

Finally, SFO/LNO/STO and SFOII/LNOII/SFOI/LNOI/STO heterostructures have been made. Again, the growth of SFO on LNO is epitaxial (cube on cube). Transport measurements have revealed an effect of both SFO and LNOII thicknesses at low temperature and are discussed here.