

Ingénierie des propriétés diélectriques d'oxydes pérovskites par nanostructuration jusqu'à l'échelle de la monocouche

Mohamed Elhachmi Bouras

▶ **To cite this version:**

Mohamed Elhachmi Bouras. Ingénierie des propriétés diélectriques d'oxydes pérovskites par nanostructuration jusqu'à l'échelle de la monocouche. Autre. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSEC033 . tel-02449763

HAL Id: tel-02449763
https://theses.hal.science/tel-02449763

Submitted on 22 Jan 2020

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.

N°d'ordre NNT : 2019LYSEC33

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de l'Ecole centrale de Lyon

Ecole Doctorale : Electronique Electrotechnique et Automatique

Spécialité de doctorat : Science des matériaux

Préparée à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL)

Soutenue publiquement le 12 Novembre 2019, par :

Bouras Mohamed Elhachmi

Ingénierie des propriétés diélectriques d'oxydes pérovskites par nanostructuration jusqu'à l'échelle de la monocouche

---

Devant le jury composé de :

Mme. M. P. Besland	Directrice de recherche (CNRS), IMN, Nantes	Présidente, Rapporteure
M. J. Zuniga-Perez	Chargé de recherche (CNRS), CRHEA, Valbonne	Rapporteur
Mme. S. Hébert	Directrice de recherche (CNRS), CRISMAT, Caen	Examinatrice
M. P. Genevet	Chargé de recherche (CNRS), CRHEA, Valbonne	Invité
M. R. Bachelet	Chargé de recherche (CNRS), INL, Lyon	Encadrant
M. S. Cueff	Chargé de recherche (CNRS), INL, Lyon	Encadrant
M. G. Saint-Girons	Directeur de recherche (CNRS), INL, Lyon	Directeur de thèse

Remerciements

Le présent manuscrit résume mes travaux de thèse, réalisés au sein de l'institut des nanotechnologies de Lyon (INL) de l'université de Lyon (site de l'école centrale de Lyon), et grâce au support financier du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique. Pour cela j'adresse mes meilleurs remerciements à la directrice de l'INL, Mme. Catherine Bru-Chevalier, de m'avoir accueilli dans son laboratoire, et au ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique pour avoir financé ma thèse.

En premier lieu, je souhaite remercier infiniment mon directeur de thèse, M. Guillaume Saint-Girons, chargé de recherche CNRS à l'institut des nanotechnologies de Lyon, pour m'avoir accueilli au sien de son équipe et d'avoir mis sa confiance en moi pour mener les travaux de recherche de cette thèse. Je lui suis également profondément reconnaissant pour tout le temps qu'il m'a accordé, ses qualités pédagogiques et scientifiques, ses critiques constructives, sa franchise et sa sympathie. Sincèrement, j'ai appris beaucoup de choses à son côté durant ces trois dernières années et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.

J'adresse également mes chaleureux remerciements et ma profonde gratitude à mes deux co-encadrants de thèse, M. Romain Bachelet et M. Sébastien Cueff, chargés de recherche à l'institut des nanotechnologies de Lyon, pour leur attention de tout instant sur mes travaux, pour leurs conseils avisés et leur écoute qui ont été, sans doute, prépondérants pour la réussite et le bon déroulement de cette thèse, et qui, durant laquelle, m'ont fait grandir en tant que chercheur. J'avais vraiment l'opportunité et le plaisir de travailler avec eux, et je leur suis sincèrement reconnaissant.

Mes remerciements distingués sont adressés aussi à tous les membres de jury, Mme. Marie-Paul Besland, directrice de recherche CNRS à l'institut de matériaux de Nantes, M. Jesus Zuniga-Perez, chargé de recherche CNRS au centre de recherche sur l'hétéro-épitaxie et ses applications de Valbonne, Mme. Sylvie Hébert, directrice de recherche CNRS au laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux de Caen, M. Patrice Genevet, chargé de recherche CNRS au centre de recherche sur l'hétéro-épitaxie et ses applications de Valbonne, d'avoir accepté d'évaluer les travaux de ma thèse et pour leurs questions et remarques pertinentes et aussi pour la discussion fructueuse qu'on avait eu pendant la soutenance.

Je tiens à remercier également toutes les personnes de l'INL que j'ai côtoyé durant ma thèse et notamment ceux qui m'ont aidé, soit de prêt ou de loin. Particulièrement, j'adresse mes vifs remerciements à toute l'équipe d'hétéro-épitaxie et nanostructures. C'était vraiment un grand plaisir de travailler au sein de cette équipe, et j'oublierais jamais le bon climat, l'entraide et la sympathie que j'ai vécu dans cette équipe. Un grand merci aussi aux responsables de la salle blanche, Philippe Regreny, Claude Botella et Jean-Baptiste Goure, grâce à eux le pôle d'épitaxie est toujours fonctionnel.

Ainsi, je voudrais adresser mes remerciements à tous mes collègues les doctorants/docteurs qui ont fini ou qui sont en train de préparer leur thèse (Dong, Marco, Ali, Jordan, Rémi, Baba, François, Louise, Jeanne, Hélène, Rahma, Benjamin, Marc, Masoumeh, Gabriel, …), avec qui j'ai partagé de bons moments pendant les trois années de ma thèse, et je leur souhaite bonne réussite et bonne continuation pour le reste de leur carrière.

Enfin, je remercie chaleureusement toute ma famille, mes parents, mes frères et sœurs, mes oncles,… pour m'avoir supporté et encouragé tout au long de mes études.

Sommaire

Introduction générale ... 4

I Chapitre 1 : contexte et généralités ... 7

I.1 Contexte ... 8

I.1.1 La diversification des fonctions et des matériaux pour le développement de la microélectronique ... 8

I.1.2 Les oxydes fonctionnels de la famille des pérovskites ... 10

I.1.2.1 Flexibilité chimique ... 10

I.1.2.2 Flexibilité structurale ... 12

I.1.2.3 Techniques de croissance utilisées pour les oxydes pérovskites, intérêt de l'épitaxie par jet moléculaire ... 13

I.1.3 Conclusion ... 15

I.2 : Matériaux diélectriques et plasmoniques : état de l'art et applications ... 16

I.2.1 Matériaux diélectriques et conducteurs : modèles de Lorentz et de Drude ... 16

I.2.1.1 Notions de base sur les diélectriques ... 16

I.2.1.2 Matériaux conducteurs et modèle de Drude ... 20

I.2.2 Les matériaux plasmoniques ... 21

I.2.3 Les matériaux hyperboliques ... 22

I.3. Positionnement et objectifs de la thèse ... 26

II Chapitre 2 : techniques expérimentales ... 29

II.1 L'épitaxie par jets moléculaires (MBE) ... 30

II.1.1 Introduction ... 30

II.1.2 Description du bâti d'épitaxie ... 31

II.2 Techniques de caractérisations structurales ... 34

II.2.1 Diffraction des rayons X ... 34

II.2.1.1 Loi de Bragg ... 34

II.2.1.2 Diffractomètre utilisé ... 35

II.2.1.3 Mesures « hors plan » : balayage 2θ/θ couplés ... 36

II.2.1.4 Mesure de la mosaïcité : balayage ω ou rocking curve ... 37

II.2.1.5 La cartographie du réseau réciproque ... 38

II.2.2 Diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) ... 40

II.2.2.1 Principe 40
II.2.2.2 Analyse de la qualité cristalline et de la morphologie de surface 41
II.2.2.3 Reconstructions de surface et contrôle de la stœchiométrie 43
II.2.2.4 Taux de couverture de surface et vitesse de croissance des films minces 44
II.3 L'ellipsométrie spectroscopique 46
II.3.1 Introduction 46
II.3.2 Principe de la technique 46
II.3.3 Ellipsomètre utilisé 48
II.3.4 Détermination de la dispersion de l'indice optique 49
II.3.4.1 Cas d'un milieu massif et isotrope (milieu semi-infini) 49
II.3.4.2 Cas d'une couche mince isotrope déposée sur un substrat isotrope 51
II.3.4.3 Cas d'une couche mince anisotrope déposée sur un substrat isotrope 53
II.3.4.4 Modèles d'oscillateurs utilisés pour la simulation de la permittivité diélectrique 54
II.4 Techniques de caractérisations électriques 56
II.4.1 Méthode à 4 pointes pour la mesure de la conductivité électrique 56
II.4.2 Effet Hall 57
III Chapitre 3 : solutions solides (La_xSr_{1-x})TiO_3 61
III.1 Introduction 62
III.1.1 Le Titanate de Strontium $SrTiO_3$ 62
III.1.1.1 Propriétés structurales 63
III.1.1.2 Propriétés électroniques et diélectriques 64
III.1.2 Solutions solides (La_xSr_{1-x})TiO_3 67
III.1.2.1 Propriétés électriques et optiques 68
III.1.2.2 Propriétés thermoélectriques 70
III.2 Croissance et propriétés structurales 72
III.2.1 Stratégie pour le contrôle de la composition des couches minces de LSTO 72
III.2.1.1 RHEED, XRD et RBS pour la calibration du STO et LTO (composés de référence pour le LSTO) 72
III.2.1.3 XRD et XPS pour le contrôle de la composition des couches de LSTO 76
III.2.2 Propriétés structurales en fonction du taux de La 78
III.3 Propriétés optiques, diélectriques et électriques 82
III.3.1 Mesures de transport 82
III.3.2 Mesures ellipsométriques 84
III.3.2.1 Substrat de STO 85
III.3.2.2 Couches minces de LSTO 87

III.4 Conclusion 92

IV Chapitre 4 : métamatériaux hyperboliques à base de superréseaux LSTO/STO 95

IV.1 Introduction 96

IV.2 Croissance et propriétés structurales 97

IV.2.1 Mesure de la période et de l'épaisseur des superréseaux par diffraction des rayons X 97

IV.2.2 Propriétés structurales 99

IV.3 Propriétés électriques et optiques 102

IV.3.1 Résultats de caractérisation 102

IV.3.1.1 Mesures ellipsométriques 102

IV.3.1.2 Mesures électriques 106

IV.3.2 Discussion 108

IV.4 Conclusion 113

V Chapitre 5 : phases Ruddlesden-Popper à base de $SrTiO_3$ ($Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$) 115

V.1 Introduction 116

V.2 Contrôle de la croissance des phases RP 118

V.3 Propriétés diélectriques des couches minces de phases RP-STO 127

V.4 Conclusion 133

VI Conclusion et perspectives 135

Introduction générale

Les progrès des technologies de la micro et de l'optoélectronique requièrent une diversification des fonctionnalités intégrées sur un même dispositif, ce qui nécessite le développement de matériaux fonctionnels intégrables sur le silicium, plateforme technologique de base.

Dans ce contexte, les oxydes pérovskites (formule générique ABO_3) suscitent un intérêt particulier. En effet, ces matériaux présentent plusieurs propriétés fonctionnelles remarquables : ferroélectricité, piézoélectricité, thermoélectricité, magnétisme, supraconductivité…, et un certain nombre d'avantages technologiques : stabilité chimique et thermique, non toxicité, intégrabilité sur Si par épitaxie grâce aux templates de $SrTiO_3$/Si, et surtout grande flexibilité chimique et structurale qui permet de largement ajuster leurs propriétés à la fonctionnalité visée. Ces matériaux ouvrent des perspectives d'applications dans de nombreux domaines, allant de la microélectronique aux capteurs, en passant par la spintronique ou la récupération d'énergie.

L'exploitation de cette flexibilité chimique et structurale à l'échelle nanométrique nécessite de développer des techniques de croissance adaptées. Dans ce contexte, l'épitaxie par jets moléculaires d'oxydes ouvre des perspectives inédites, par le contrôle de la croissance cristalline poussé qu'elle offre (évaporation des éléments individuels, contrôle de la croissance à l'échelle de la monocouche atomique). Cette technique doit permettre de dépasser les limitations des procédés de croissance plus classiques des oxydes (ablation laser, pulvérisation cathodique, sol-gel), et de réaliser des solutions solides, des hétérostructures et des superréseaux complexes présentant des propriétés nouvelles ou améliorées.

Dans ce contexte, les travaux menés pendant cette thèse ont été dédiés à l'ingénierie de la croissance des oxydes pérovskites par épitaxie par jets moléculaires pour adresser un domaine applicatif original pour ces matériaux, à savoir la photonique. Trois types de matériaux en couches minces ont été étudiés : 1) les composés $La_xSr_{1-x}TiO_3$ pour leurs propriétés plasmoniques, optiques et thermoélectriques, 2) les superréseaux $(SrTiO_3)_m/(La_xSr_{1-x}TiO_3)_n$ comme nouveaux métamatériaux hyperboliques et 3) les

phases Ruddlesden-Popper à base de $SrTiO_3$ dans le but d'explorer leur anisotropie optique.

I Chapitre 1 : contexte et généralités

I.1 Contexte 8
I.1.1 La diversification des fonctions et des matériaux pour le développement de la microélectronique 8
I.1.2 Les oxydes fonctionnels de la famille des pérovskites 10
I.1.2.1 Flexibilité chimique 10
I.1.2.2 Flexibilité structurale 12
I.1.2.3 Techniques de croissance utilisées pour les oxydes pérovskites, intérêt de l'épitaxie par jet moléculaire 13
I.1.3 Conclusion 15
I.2 : Matériaux diélectriques et plasmoniques : état de l'art et applications 16
I.2.1 Matériaux diélectriques et conducteurs : modèles de Lorentz et de Drude 16
I.2.1.1 Notions de base sur les diélectriques 16
I.2.1.2 Matériaux conducteurs et modèle de Drude 20
I.2.2 Les matériaux plasmoniques 21
I.2.3 Les matériaux hyperboliques 22
I.3. Positionnement et objectifs de la thèse 26

I.1 Contexte

I.1.1 La diversification des fonctions et des matériaux pour le développement de la microélectronique

Le développement de la microélectronique reposait, jusqu'à il y a quelques années encore, sur la miniaturisation des composants unitaires et notamment des transistors, et sur la densification de ces composants dans les systèmes, en suivant la stratégie dite « More Moore ». Du point de vue des matériaux, cette stratégie de densification reposait essentiellement sur l'utilisation du silicium, de son oxyde la silice, de contacts métalliques et éventuellement de germanium ou de SiGe, pour réaliser de l'ingénierie de la mobilité des porteurs dans le canal des transistors, ou des fonctions de détection optique. On connait les limites de cette stratégie depuis le début des années 2000 : la taille des composants est devenue si faible que des effets physiques spécifiques de ces échelles nanométriques empêchent leur bon fonctionnement. Un exemple emblématique est la problématique des fuites par effet tunnel à travers la grille, classiquement réalisée en SiO_2, des transistors CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor), qui a conduit Intel à introduire en 2007 le HfO_2 de forte constante diélectrique dans son processus CMOS [1]. La survenue de ces limites a conduit les acteurs de cette filière à définir une nouvelle stratégie de développement, non plus basée sur la réduction des dimensions des composants, mais sur la diversification des fonctions intégrées sur une même puce (More than Moore). Le développement de circuits photoniques en silicium, et leur intégration avec les systèmes CMOS [2], est peut-être la première manifestation de cette tendance. Cette diversification des fonctions intégrées sur une même puce, dont la base reste jusqu'à aujourd'hui le silicium du fait du fort niveau de développement technologique de cette filière et des investissements industriels importants dont elle a été l'objet, nécessite d'envisager d'intégrer, sur plateforme Si donc, d'autres matériaux que ceux utilisés dans les systèmes classiques, matériaux avec de nouvelles et intéressantes propriétés fonctionnelles (photoniques, ferroélectriques, thermoélectriques, …). L'exemple du HfO_2 a déjà été mentionné ci-dessus, et les efforts faits pour intégrer, par croissance épitaxiale ou par collage, des matériaux III-V sur substrat de Si pour réaliser des

fonctions optiques sur CMOS résultent également de cette nécessité de diversification [3,4].

L'intégration de « nouveaux » matériaux dans les filières silicium constitue un défi technologique majeur, non seulement car ces matériaux doivent être compatibles avec les processus de la technologie silicium (problématique de la contamination, budget thermique, etc…), mais aussi car elle doit être réalisée de manière aussi efficace que possible du point de vue des coûts et des performances, c'est-à-dire en particulier de manière aussi compacte que possible, la densité des composants étant un levier majeur pour la performance des dispositifs.

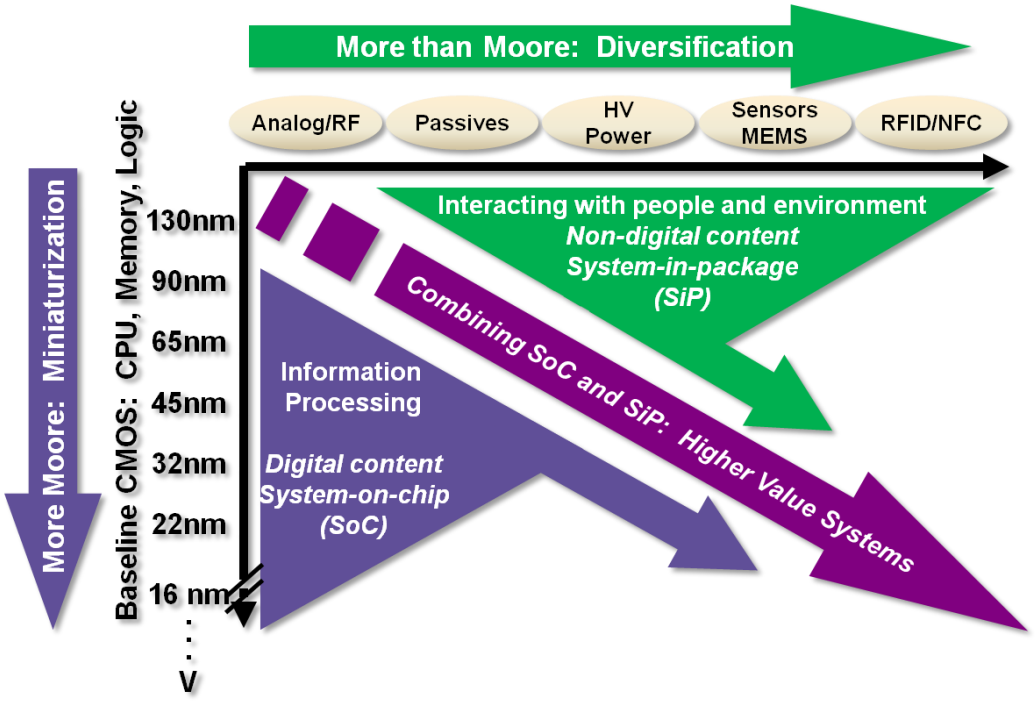


Figure I.1 : stratégies entreprises pour le développement de la filière microélectronique. Source : « International Technology Roadmap for Semiconductors ».

Il existe deux principales manières d'intégrer des matériaux sur Si : le report par collage et l'intégration monolithique. Le collage, proposé au début des années 80, est applicable à un grand nombre de matériaux. Par contre, il implique des procédés technologiques complexes et coûteux, et n'est pas compatible avec de fortes densités d'intégration. L'intégration monolithique de matériaux monocristallins par épitaxie présente des difficultés liées à l'hétérogénéité physico-chimique matériau/substrat, mais cette méthode semble idéale en terme de coûts (comparativement avec la méthode de

collage), de densité d'intégration et de performance des hétérostructures obtenues, comme l'indique par exemple les prospects d'Intel [5].

I.1.2 Les oxydes fonctionnels de la famille des pérovskites

Parmi les matériaux « diversifiés » d'intérêt, les oxydes dits fonctionnels, et notamment ceux de la famille des pérovskites, sont particulièrement prometteurs. Ces oxydes ont pris le nom du minéralogiste russe Lev Perovski, le premier à décrire leur structure en observant le titanate de calcium $CaTiO_3$ en 1856 [6]. Leur formule chimique générale est ABO_3, et leur structure cristalline est présentée sur la figure I.2

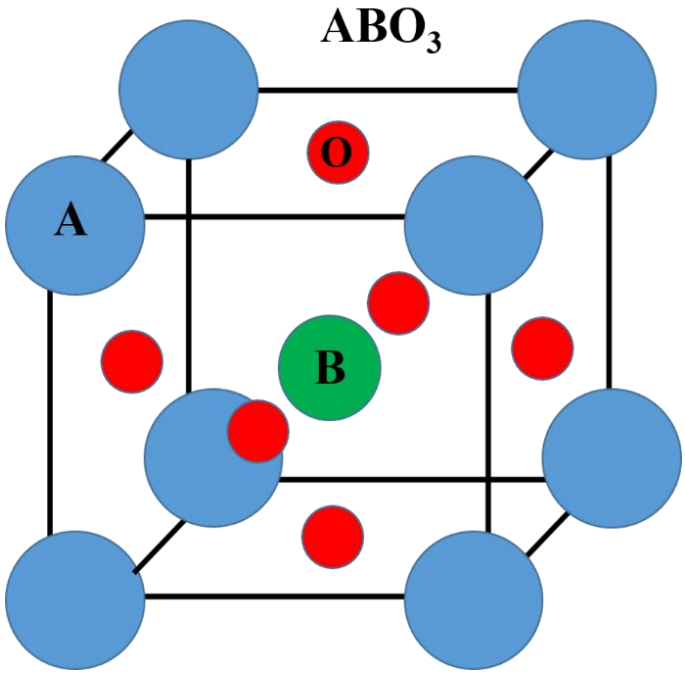


Figure I.2 : Maille cristalline des oxydes pérovskites. Les ions de type A, B occupent, respectivement, les coordonnées (0, 0, 0), (0.5, 0.5, 0.5) de la maille, pendant que les ions d'oxygène occupent les coordonnées (0.5, 0.5, 0), (0.5, 0, 0.5), (0, 0.5, 0.5).

I.1.2.1 Flexibilité chimique

La flexibilité chimique est une caractéristique de cette structure [7] : les sites A et B peuvent accueillir une grande variété d'atomes (alcalins, terres rares, métaux…etc.), à condition que le facteur de tolérance dit de Goldschmidt défini par

$$t = \frac{R_A + R_O}{(R_B + R_O).\sqrt{2}}, \qquad (I.1)$$

(où R_A est le rayon de Bohr de l'atome A, R_B celui de l'atome B et R_O celui de l'oxygène) soit compris entre 0.8 et 1.1 environ. En dehors de cette gamme, le cristal n'adopte pas une phase de structure pérovskite [8].

L'ensemble des atomes pouvant occuper les sites A et B de la structure sont donnés sur la figure I.3:

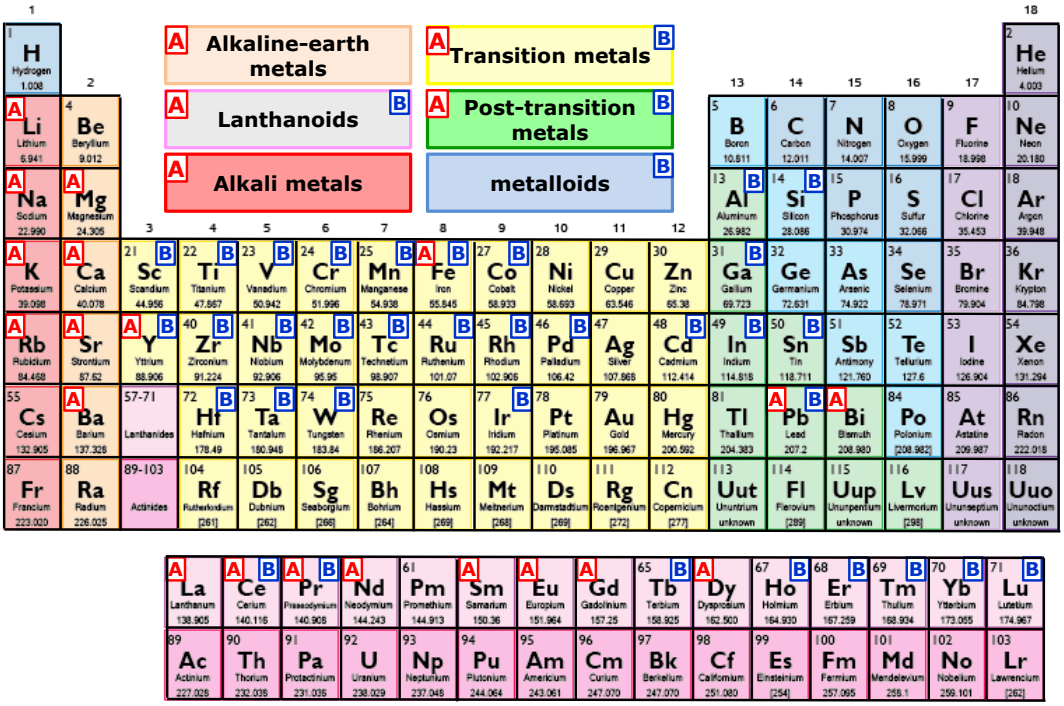


Figure I.3 : tableau périodique d'atomes pouvant être accueillis sur les sites A et B de la maille pérovskite.

Cette flexibilité chimique est extrêmement intéressante, car elle permet aux oxydes de cette famille de présenter une grande diversité de propriétés fonctionnelles en fonction de leur composition (ferroélectricité, piézoélectricité, thermoélectricité, magnétisme, supraconductivité…,), tout en partageant la même structure cristalline et des paramètres de maille assez proches (figure I.4). Ils peuvent donc être employés pour un grand nombre d'applications (capteurs [9,10], bio-détecteurs [11], piles à combustible [12], catalyse [13], mémoires non volatiles [14], composants photoniques agiles [15], supraconductivité [16], récupération d'énergie thermique [17] voire solaire [18], ...), et peuvent aussi être combinés entre eux par épitaxie pour réaliser des hétérostructures

multifonctionnelles, combinant ces différentes fonctionnalités. Ceci constitue un avantage majeur dans le cadre de la stratégie de diversification décrite plus haut. Cette flexibilité chimique se traduit également par la possibilité de fabriquer de nombreuses solutions solides par substitution de cations sur les sites A ou B, permettant de contrôler les propriétés fonctionnelles de ces matériaux (contrôle de la température de Curie dans $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ [19], contrôle des propriétés thermoélectriques des composés $(La_xSr_{1-x})TiO_3$ [20]…).

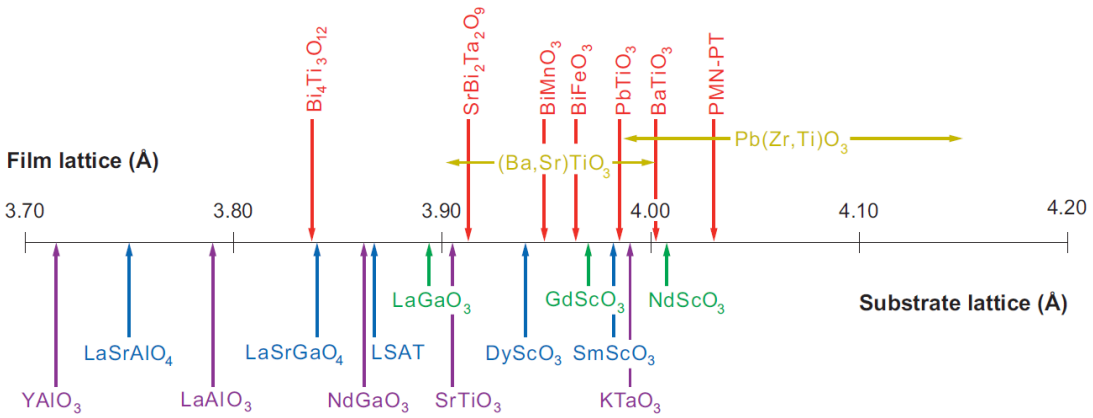


Figure I.4 : paramètre de maille de différents oxydes pérovskites (en bas : substrats, en haut : films minces) [21].

I.1.2.2 Flexibilité structurale

A cette flexibilité chimique s'ajoute une grande flexibilité structurale du réseau pérovskite, liée en partie à sa morphologie en « feuillets » atomiques AO/BO_2 le long de la direction (001). Cette caractéristique permet de réaliser de nouvelles phases stables par insertion périodique, le long de cette direction, de plans supplémentaires AO ou de plans d'autres éléments, comme illustré sur la figure I.5.

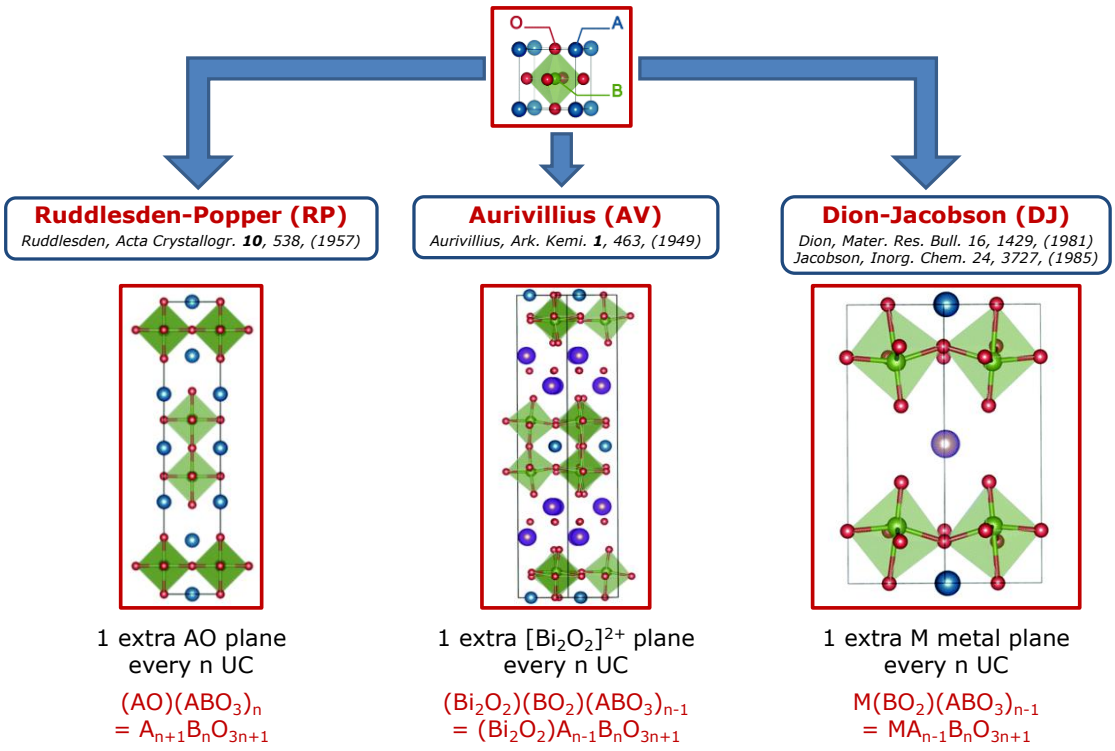


Figure I.5 : Phases dérivées du réseau pérovskite par insertion périodique de plans « (00l) ».

Les phases dites de Ruddlesden-Popper (RP), obtenues par insertion périodique de plans supplémentaires AO, sont particulièrement intéressantes. Des propriétés remarquables ont été déjà prédites théoriquement pour ces phases (dispersion hyperbolique de la fonction diélectrique [22], magnétorésistance géante [23], forte activité catalytique [24], ferroélectricité ajustable [25]). D'autres propriétés ont été aussi démontrées expérimentalement (matériaux diélectriques accordables et présentant de faibles pertes dans le domaine des microondes [26], ferroélectricité artificielle et ajustable [27], faible conductivité thermique pour les applications thermoélectriques [28] (ce dernier point concerne des phases de type Magneli, obtenues de manière similaire aux phases RP en insérant des plans BO supplémentaires)).

I.1.2.3 Techniques de croissance utilisées pour les oxydes pérovskites, intérêt de l'épitaxie par jets moléculaires

Cette souplesse à la fois chimique et structurale confère donc aux oxydes pérovskites un intérêt majeur pour l'ingénierie de leurs propriétés fonctionnelles, et ce d'autant plus

qu'on peut contrôler finement leur composition et leur structure. C'est la raison pour laquelle l'épitaxie (notamment sur substrat de $SrTiO_3$) est le plus souvent employée pour la croissance de ces matériaux. Les techniques de croissance classiques pour ces matériaux sont la pulvérisation cathodique [29], l'ablation laser (PLD) [30] et la méthode sol-gel [31]. Ces techniques permettent d'obtenir des couches minces d'excellente qualité, notamment en ce qui concerne la PLD et la pulvérisation cathodique « off-axis » [32], mais sont limitées pour le contrôle de la composition et de la structure de ces matériaux, notamment car elles ne permettent pas d'évaporer les éléments de manière individuelle pendant la croissance. L'épitaxie par jets moléculaires (MBE : molecular beam epitaxy) moins mature pour la croissance des oxydes que les techniques évoquées précédemment, présente des avantages importants pour le contrôle de leur composition, de leur structure, et donc de leur propriétés fonctionnelles : flexibilité chimique grâce à l'utilisation de sources élémentaires, bonne qualité du vide (UHV : Ultra High Vacuum) et contrôle de la croissance à l'échelle de la monocouche permettant notamment de réaliser de l'ingénierie des surfaces et interfaces, en s'appuyant sur la diffraction électronique de surface in-situ (reflection high energy electron diffraction : RHEED) [33,34,35,36]. Par ailleurs, comme indiqué plus haut, intégrer des oxydes fonctionnels sur Si est indispensable du point de vue applicatif. De ce point de vue, la MBE présente un avantage de taille puisqu'elle est à l'heure actuelle la seule technique permettant la croissance de $SrTiO_3$ monocristallin sur Si [37](voir aussi figure I.6) et même sur GaAs [38]. Ceci est particulièrement intéressant car le $SrTiO_3$ est le substrat le plus utilisé pour la croissance des oxydes pérovskites fonctionnels, et les plateformes STO/Si (et STO/GaAs) ouvre la voie à l'intégration de ces matériaux sur Si (et sur GaAs) [39,40,41,42]. L'INL est l'un des rares spécialistes de la croissance de $SrTiO_3$/Si [43,44,45] et STO/GaAs [46,47] dans le monde.

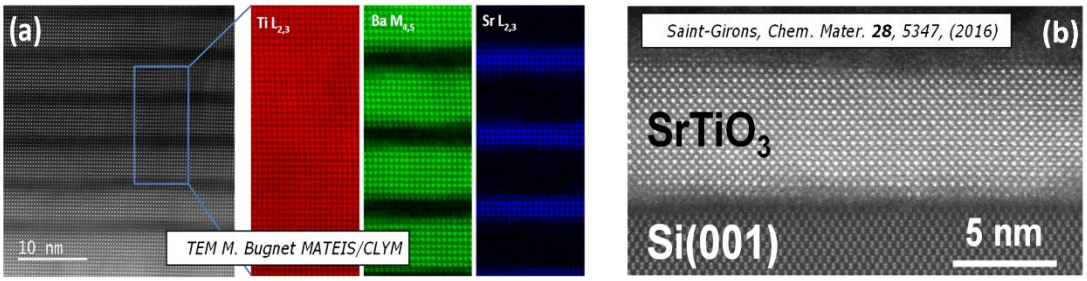


Figure I.6 : Films minces d'oxydes pérovskites élaborés par MBE. Images TEM obtenues pour : a) des superréseaux $BaTiO_3/SrTiO_3$ intégrés sur Si et b) une couche mince de $SrTiO_3$ épitaxiée sur un substrat Si [44].

I.1.3 Conclusion

Large gamme de propriétés fonctionnelles, flexibilité chimique et structurale auxquelles s'ajoute une intégrabilité sur des substrats semiconducteurs comme le Si et GaAs, les oxydes pérovskites possèdent un grand potentiel et réunissent toutes les propriétés utiles pour faire évoluer la filière microélectronique. L'MBE est par ailleurs la technique de croissance idéale pour mettre en œuvre ce potentiel. Dans ce contexte, les travaux menés durant cette thèse visent à développer et étudier de nouveaux matériaux à base d'oxydes pérovskites intégrables sur Si pour des applications en photonique.

I.2 : Matériaux diélectriques et plasmoniques : état de l'art et applications

I.2.1 Matériaux diélectriques et conducteurs : modèles de Lorentz et de Drude

I.2.1.1 Notions de base sur les diélectriques

Un diélectrique est un isolant électrique dans lequel le courant électrique ne circule pas en présence d'un champ électrique externe. L'application d'un tel champ conduit à un réarrangement des charges au niveau microscopique : les nuages électroniques des atomes, chargés négativement, se déplacent dans le sens opposé au sens de déplacement des noyaux, chargés positivement (Figure I.7). Ce phénomène conduit à l'apparition d'une polarisation orientée selon la direction du champ appliqué. Ce comportement permet notamment de former des structures capacitives.

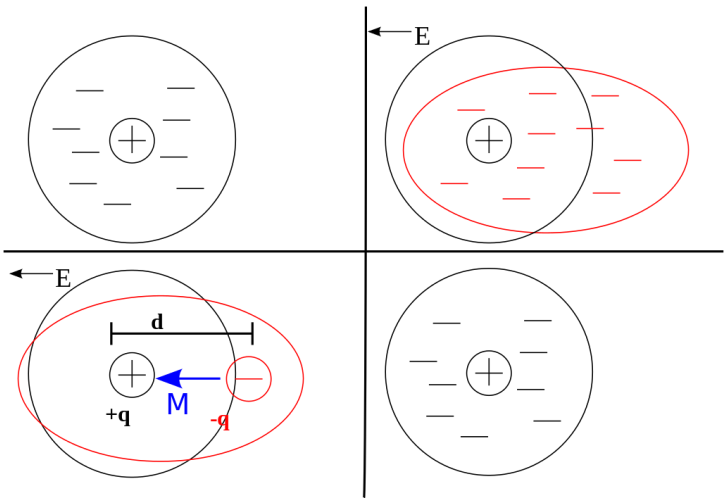


Figure I.7 : description schématique de l'interaction d'un champ électrique avec les charges atomiques dans le cas d'un matériau diélectrique.

La propension d'un diélectrique à former une polarisation interne en réponse à un champ électrique externe est caractérisée par sa permittivité, souvent improprement

désignée sous le nom de constante diélectrique (ce paramètre n'est en effet pas constant, et dépend en particulier de la fréquence du champ électrique). L'équation (I.2) décrit ce comportement:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 . \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 . \vec{E} + \varepsilon_0 . \chi . \vec{E} = \varepsilon_0 . \varepsilon_r . \vec{E} = \varepsilon . \vec{E} \qquad (I.2)$$

Où $\vec{D}$ est le vecteur du déplacement électrique, $\vec{E}$ vecteur du champ électrique, χ susceptibilité électrique, ε_0 permittivité du vide, ε_r permittivité relative du diélectrique et ε permittivité du diélectrique.

Dans le cas du vide, considéré comme un milieu diélectrique de permittivité relative valant 1, la permittivité est indépendante de la fréquence du champ électrique appliqué. Pour tous les autres matériaux elle dépend de la fréquence du champ électrique, comme signalé plus haut. En effet, la nature des dipôles excités dépend de la fréquence du champ électrique, comme illustré sur la figure I.8.

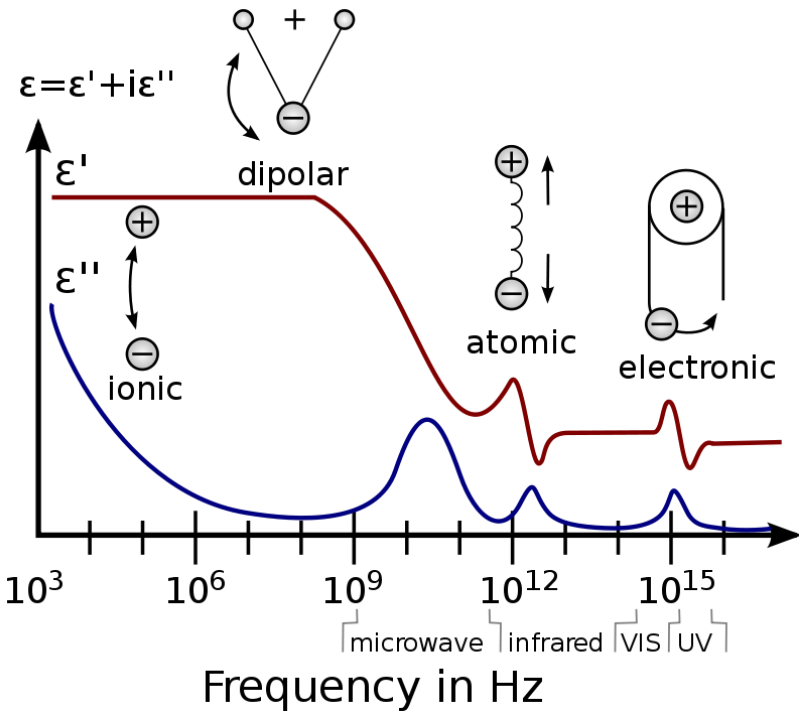


Figure I.8 : permittivité complexe d'un matériau diélectrique en fonction de la fréquence (Hz), avec les différents dipôles excités dans chaque gamme de fréquence [48].

La permittivité relative est représentée par une fonction complexe $\varepsilon(\omega)=\varepsilon_1(\omega)+i.\varepsilon_2(\omega)$, où la partie imaginaire reflète l'absorption optique. Dans le modèle de Lorentz on considère le diélectrique comme un ensemble de N dipôles atomiques, oscillant sous

l'influence d'un champ électrique E sinusoïdal. Chaque dipôle est constitué d'un noyau atomique (chargé positivement) et un nuage électronique (chargé négativement), avec une masse réduite m, une force de rappel k et une fréquence d'oscillation propre ω_0 (fréquence de résonance) (figure I.9).

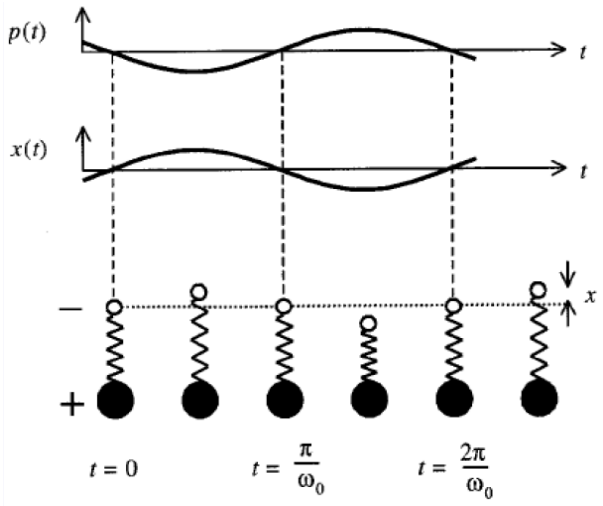


Figure I.9 : principe d'un dipôle oscillant assimilé à un ressort de masse réduite m et se déplaçant selon la direction x [source : cours de spectrométrie_université d'Amiens, master MNSI].

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_n} \qquad (I.3)$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \qquad (I.4)$$

Avec m_e est la masse électronique et m_n la masse du noyau.

Si l'on considère l'équation du mouvement d'un seul dipôle atomique oscillant sous l'effet d'une force électrique F_e = -e.E(t) sinusoïdale, on obtient la relation dynamique suivante:

$$m.\frac{d^2x}{dt^2} = -m.\omega_0.x - m.\Gamma.\frac{dx}{dt} - e.E(t) \qquad (I.5)$$

avec Γ : coefficient de frottement, e : charge électronique, E(t) : champ électrique sinusoïdal appliqué.

En passant de l'espace temporel à l'espace des fréquences en effectuant une transformée de Fourier, l'équation (I.5) devient :

$$m.(-\omega^2 - i.\Gamma.\omega + \omega_0^2).x(\omega) = -e.E(\omega) \qquad (I.6)$$

La polarisation induite P_i totale correspondant à N dipôles atomiques (de polarisation p) vaut :

$$P_i = N.p = -N.e.x(\omega) = \frac{N.e^2}{m.(-\omega^2 - i.\Gamma.\omega + \omega_0^2)t}.E(\omega) \qquad (I.7)$$

Finalement, en s'appuyant sur l'expression de la relation (I.2) :

$$\vec{D} = \varepsilon_0.\vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0.\vec{E} + \varepsilon_0.\chi.\vec{E} = \varepsilon_0.\varepsilon_r.\vec{E} = \varepsilon.\vec{E} \qquad (I.2)$$

la permittivité relative complexe d'après le modèle de Lorentz est donnée par :

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 - i.\Gamma.\omega + \omega_0^2} \qquad (I.8)$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N.e^2}{\varepsilon_0.m}} \qquad (I.9)$$

$$\Gamma = \frac{N \times e^2}{\sigma} \qquad (I.10)$$

Où ω_p est la fréquence plasma et σ est la conductivité électronique.

Dans la figure I.10 est présentée la dispersion typique de la partie réelle et imaginaire de la permittivité, obtenue dans le cas d'un oscillateur de Lorentz. Pour des fréquences loin de ω_0 la partie imaginaire de la permittivité est nulle (pas d'absorption optique), alors que la partie réelle tend vers des valeurs non-nulles. Autour de la fréquence de résonance, la partie imaginaire admet un maximum. A cette fréquence (ω_0) la partie réelle de la permittivité, avec un comportement représentant la dérivée de la partie imaginaire, varie rapidement et est négative dans certaines gammes de fréquence.

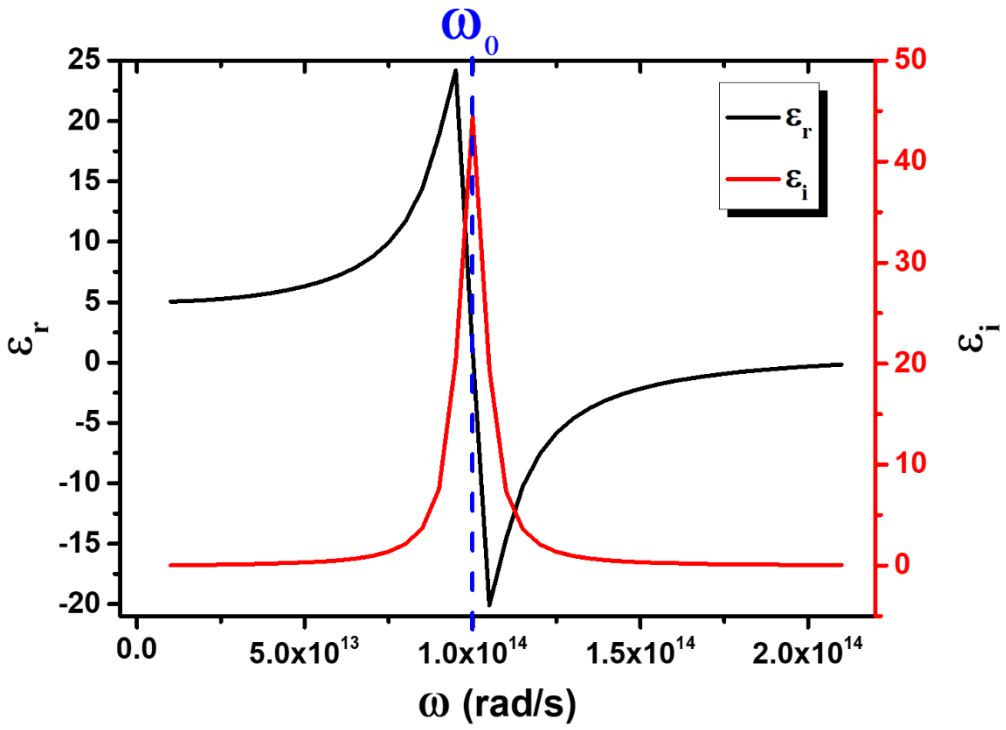


Figure I.10 : dispersion de la partie réelle ε_r (courbe noire) et imaginaire ε_i (courbe rouge) de la permittivité dans le cas d'un oscillateur de Lorentz.

I.2.1.2 Matériaux conducteurs et modèle de Drude

Les matériaux conducteurs contiennent des porteurs de charges libres (électrons ou trous) qui se déplacent pour créer un courant électrique lors de l'application d'un champ électrique. Ceci impacte leurs propriétés optiques. D'après la théorie de Drude, dans un métal l'ensemble des porteurs de charges libres forment un gaz électronique présentant des oscillations collectives avec une fréquence d'oscillations dite fréquence plasma. Cette fréquence plasma est donnée par l'Eq. I.9.

Pour un matériau conducteur, la permittivité relative est donnée par l'équation I.8, en considérant que la force de rappel liant les porteurs de charge aux noyaux est nulle (les porteurs de charges sont libres de se déplacer) : $\omega_0 = 0$. La permittivité relative devient :

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i.\omega.\gamma} \qquad \text{(I.11)}$$

La figure I.11 montre l'évolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe typique d'un matériau métallique :

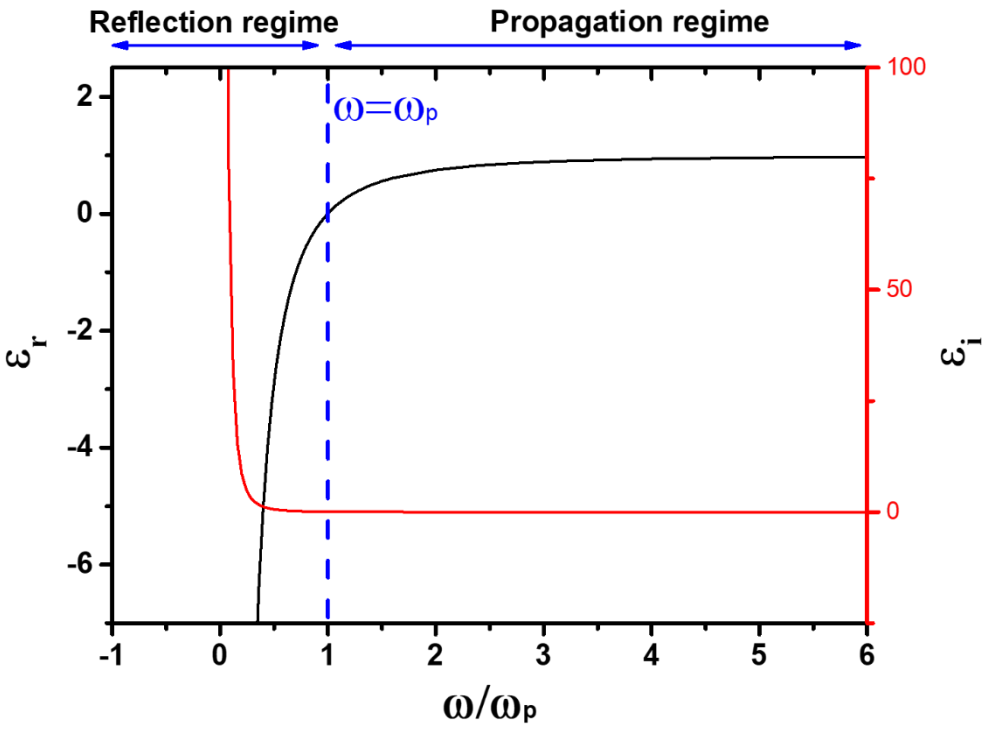


Figure 1.11 : dispersion de la permittivité complexe typique d'un matériau métallique. Les deux courbes noire et rouge sont respectivement la partie réelle ε_r et imaginaire ε_i de la fonction diélectrique, tracées en fonction de la fréquence normalisée à la fréquence plasma.

La fréquence plasma est la fréquence pour laquelle la permittivité est nulle. Pour des fréquences supérieures à la fréquence plasma, la partie réelle est presque constante et adopte une valeur proche de 1, et la partie imaginaire est nulle (pas d'absorption optique). Pour des fréquences inférieures à la fréquence plasma, la partie réelle décroit brutalement pour devenir négative et la partie imaginaire de la fonction diélectrique augmente fortement. Une onde incidente ayant une fréquence inférieure à la fréquence plasma sera réfléchie par le métal, au contraire d'une onde de fréquence supérieure à la fréquence plasma, qui se propagera dans le métal.

I.2.2 Les matériaux plasmoniques

Comme expliqué au I.2.1.2, dans le volume et à la surface des métaux, il existe des oscillations collectives des porteurs de charge, appelées encore ondes de plasma ou plus

communément plasmons (quanta associés à ces ondes) dont la fréquence de résonance est la fréquence plasma et qui correspondent aux oscillations des nuages électroniques. Les plasmons confèrent aux métaux des propriétés prometteuses pour des applications en photonique [49]. Ils permettent en effet de manipuler la lumière à l'échelle nanométrique [50]. Les matériaux plasmoniques suscitent un intérêt croissant dans les domaines de la nanophotonique et de l'optoélectronique [51]. Leurs propriétés ont été mises à profit dans une vaste gamme d'applications, comme la fabrication des guides d'onde nanométriques [52,53,54], la conception de systèmes optiques capables de confiner la lumière à des échelles sub-longueur d'onde [55,56,57], la réalisation de nano-antennes optiques [58,59], etc.... L'une des applications les plus prometteuses des matériaux plasmoniques est leur utilisation dans des métamatériaux hyperboliques [60,61,62,63,64] dont les propriétés sont commentées dans la section suivante.

Aux matériaux plasmoniques classiques que sont les métaux comme Ag, Au,…, s'ajoutent des matériaux plasmoniques « émergeants » représentés par les semi-conducteurs dopés, tels que les oxydes transparents-conducteurs comme l'ITO (TCO pour transparent conductive oxides), le ZnO dopé Al et Ga [65,66,67,68], les nitrures des métaux de transition [69,70], les semi-conducteurs III-V [66,71]…etc. Les métaux comme l'or et l'argent sont très performants dans le domaine UV-Visible. Par contre, leur forte absorption optique dans l'infrarouge les rend inutilisables dans cette gamme de longueur d'onde [72]. En comparaison, les semiconducteurs dopés à l'instar des oxydes transparents-conducteurs, du ZnO dopé Al ou Ga et les systèmes III-V dopés présentent de grands avantages comparativement aux métaux classiques : faible absorption optique dans l'infrarouge, propriétés plasmoniques contrôlables avec le dopage, intégrabilité sur la plateforme CMOS,…etc.

I.2.3 Les matériaux hyperboliques

Les matériaux hyperboliques (MHs) présentent une anisotropie optique uniaxiale, telle que les composantes ordinaire ε_o et extraordinaire ε_e du tenseur diélectrique sont de signes opposés (I.12). On distingue deux types de MHs : type-I quand ε_e est négative et type-II quand ε_o est négative. Dans l'espace des vecteurs d'onde, la dispersion

optique de ces matériaux est représentée par une hyperboloïde (relation I.13 et figure I.12) [73,74].

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_o & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_o & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_e \end{pmatrix} \qquad \text{(I.12)}$$

$$\frac{k_x^2+k_y^2}{\varepsilon_e} + \frac{k_z^2}{\varepsilon_o} = \frac{\omega^2}{c^2}, \qquad \text{(I.13)}$$

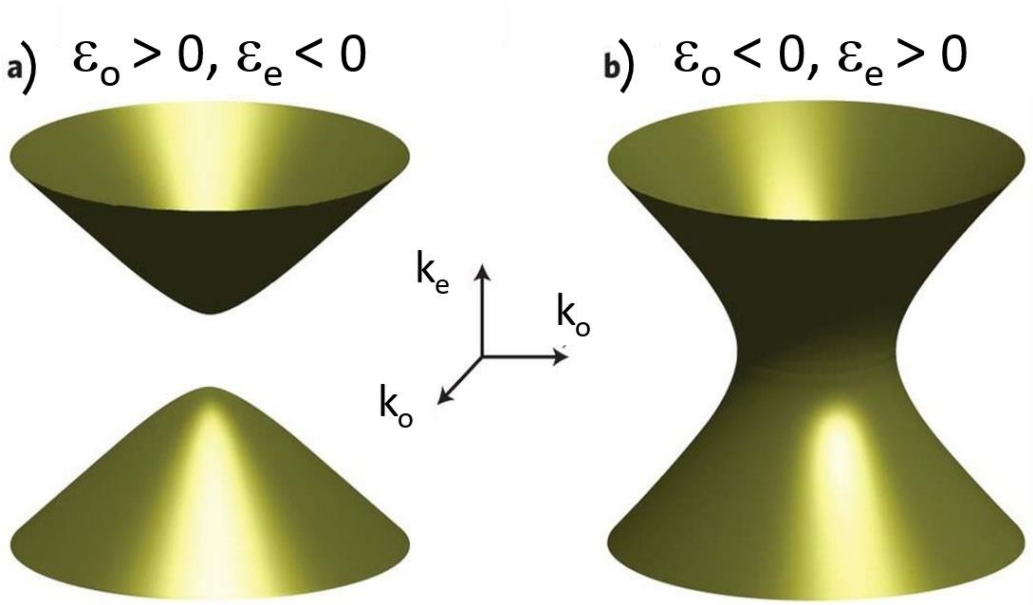


Figure I.12 : contours isofréquences des MHs représentés dans l'espace des vecteurs d'onde. a) cas où la composante extraordinaire de la permittivité est de signe négatif (type-I), et b) cas où la composante ordinaire de la permittivité est de signe négatif (type-II). Les symboles o et e désignent respectivement la direction perpendiculaire (ordinaire) et parallèle (extraordinaire) à l'axe optique [60].

Du point de vue des applications, les MHs sont très intéressants car ils supportent des modes propagatifs de grands vecteurs d'onde k (très courte longueur d'onde), modes évanescents dans les matériaux usuels. Grâce à cette propriété, les MHs ouvrent des perspectives particulièrement intéressantes dans le domaine de la nanophotonique. Ils ouvrent ainsi la voie à l'exploitation des phénomènes de réfraction négative [75,76,77] permettant de réaliser des hyperlentilles [78,79,80] capables d'imager des objets de taille nanométrique, au-delà de la limite de diffraction [81], ou de focaliser la lumière à des dimensions nanométriques [80,82,83,84], avec d'importants débouchés dans le domaine de la lithographie optique, par exemple. Les MHs ouvrent également la voie à

de nouvelles stratégies pour le contrôle de l'émission spontanée dans des cavités optiques [85,86,87], l'ingénierie de l'émission thermique [88],…etc.

Il existe deux types de MHs : les matériaux hyperboliques naturels (MHNs) comme le graphite [22,89,90], et les métamatériaux hyperboliques artificiels (MMHs). Les MHNs sont relativement rares, et les MMHs sont d'utilisation bien plus largement répandue. Il existe deux principales voies pour les réaliser : soit en fabriquant des superréseaux alternant couches métalliques et diélectriques [62], soit en encapsulant des nanofils métalliques dans une matrice diélectrique [63] (Figure I.13).

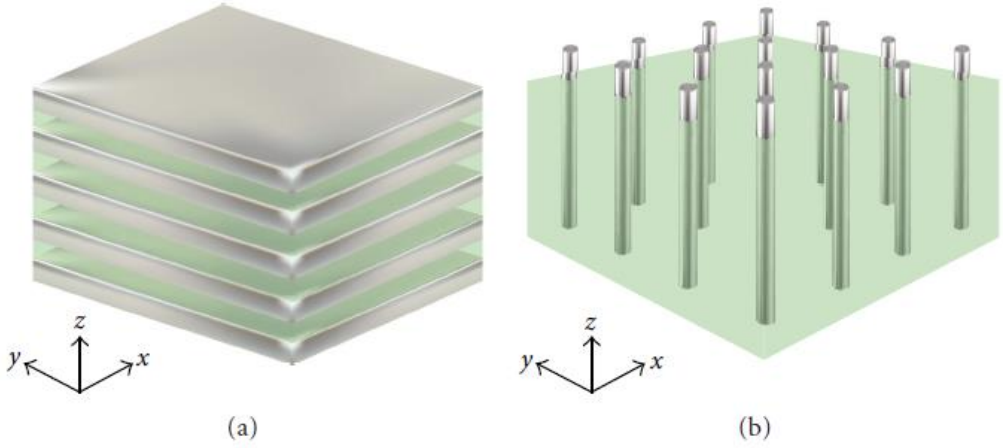


Figure I.13 : schéma descriptif des deux types de MMHs : a) MMHs à base de structures à multicouches diélectriques et métalliques alternées, et b) MMHs à base de nanofils métalliques encapsulés dans une matrice diélectrique [91].

Dans certains cas, la réponse diélectrique globale d'un MMH artificiel peut être estimée, si la fonction diélectrique et les fractions volumiques correspondant au métal et au diélectrique constituant le superréseau sont connues [92]. Par exemple, si la transition de la permittivité diélectrique est abrupte entre les couches métalliques et diélectriques du superréseau, la fonction diélectrique effective d'un MMH est donnée par :

$$\frac{1}{\varepsilon_e} = \frac{\alpha_m}{\varepsilon_m} + \frac{\alpha_d}{\varepsilon_d} \qquad \text{(I.14)}$$

$$\varepsilon_o = \alpha_m * \varepsilon_m + \alpha_d * \varepsilon_d \qquad \text{(I.15)}$$

Avec α_m la fraction du métal, α_m fraction du diélectrique, ε_m permittivité du métal et ε_m la permittivité du diélectrique.

L'un des intérêts des MMHs est qu'ils offrent la possibilité d'ajuster leur permittivité et donc d'accorder leur domaine d'hyperbolicité, en jouant sur les deux paramètres : la fonction diélectrique du couple métal/diélectrique constituant le MMH (ou la nature des deux matériaux) et les épaisseurs/fractions relatives du métal et du diélectrique. Les MMHs les plus étudiés sont constitués de superréseaux Ag/TiO_2 [93] (hyperbolicité optique dans l'UV) et Ag/Al_2O_3 [77] (hyperbolicité optique dans le visible). Ces MMHs sont performants dans l'UV-visible, mais pas dans l'IR à cause des pertes optiques des métaux. Trouver de nouveaux MMHs performants dans l'IR, basés sur des TCO et des semiconducteurs dopés, est un enjeu important. D'excellents résultats ont été obtenus avec des superréseaux à base de : Al:ZnO/ZnO et Ga:ZnO/ZnO (proche infrarouge) [71], InGaAs/AlInAs (infrarouge lointain) [76], ITO/TiN (proche infrarouge) et (Al:Sc)N/TiN (visible) [94].

I.3. Positionnement et objectifs de la thèse

Dans le contexte décrit ci-dessus, l'idée générale de cette thèse est d'exploiter le contrôle de la croissance des oxydes offert par la MBE pour démontrer des fonctionnalités nouvelles ou améliorées, pour des applications en photonique. Du point de vue des matériaux, la thèse est centrée sur l'étude de couches minces de $La_xSr_{1-x}TiO_3$, de superréseaux à courte période STO/LSTO et de composés Ruddlesden-Popper à base de STO. Il s'agit de montrer comment la « structuration » de l'oxyde de base STO, par substitution et fabrication de superréseaux structurés jusqu'à l'échelle du plan atomique (pour les phases RP) peut être contrôlée grâce à la MBE, et peut déboucher sur la mise en évidence de propriétés nouvelles et prometteuses.

Nous montrons notamment que le LSTO est un matériau plasmonique nouveau, dont les performances surpassent l'état de l'art dans le proche-moyen IR. Nous démontrons également une nouvelle famille de MHs à base de superréseaux STO/LSTO présentant des figures de mérite inégalées dans cette gamme de longueur d'onde. Nous présentons enfin une étude préliminaire semblant indiquer que les phases RP à base de STO présentent une anisotropie optique record, ouvrant la voie à leur utilisation pour la conception de composants photoniques ultraperformants.

Le présent manuscrit de thèse est partagé en 4 chapitres, en plus du présent chapitre introductif

Chapitre 2: les différentes techniques expérimentales incluant les méthodes développées pour la croissance et les outils de caractérisation, sont détaillées dans ce chapitre.

Chapitre 3: une étude détaillée sur les oxydes $La_xSr_{1-x}TiO_3$ est présentée dans ce chapitre. En premier lieu on aborde les propriétés structurales et les aspects liés à la croissance de ces composés, et on rapporte ensuite les études menées sur leurs propriétés électriques et optiques.

Chapitre 4: ce chapitre est consacré à l'étude des superréseaux $(SrTiO_3)_m/(La_xSr_{1-x}TiO_3)_n$, dont nous montrons qu'ils constituent de nouveaux métamatériaux hyperboliques..

Chapitre 5: Ce chapitre rapporte nos études de la croissance et des propriétés structurales et optiques de couches minces de phases Ruddlesden-Popper à base de $SrTiO_3$.

II Chapitre 2 : techniques expérimentales

II.1 L'épitaxie par jets moléculaires (MBE) 30
II.1.1 Introduction 30
II.1.2 Description du bâti d'épitaxie 31
II.2 Techniques de caractérisations structurales 34
II.2.1 Diffraction des rayons X 34
II.2.1.1 Loi de Bragg 34
II.2.1.2 Diffractomètre utilisé 35
II.2.1.3 Mesures « hors plan » : balayage 2θ/θ couplés 36
II.2.1.4 Mesure de la mosaïcité : balayage ω ou rocking curve 37
II.2.1.5 La cartographie du réseau réciproque 38
II.2.2 Diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) 40
II.2.2.1 Principe 40
II.2.2.2 Analyse de la qualité cristalline et de la morphologie de surface 41
II.2.2.3 Reconstructions de surface et contrôle de la stœchiométrie 43
II.2.2.4 Taux de couverture de surface et vitesse de croissance des films minces 44
II.3 L'ellipsométrie spectroscopique 46
II.3.1 Introduction 46
II.3.2 Principe de la technique 46
II.3.3 Ellipsomètre utilisé 48
II.3.4 Détermination de la dispersion de l'indice optique 49
II.3.4.1 Cas d'un milieu massif et isotrope (milieu semi-infini) 49
II.3.4.2 Cas d'une couche mince isotrope déposée sur un substrat isotrope 51
II.3.4.3 Cas d'une couche mince anisotrope déposée sur un substrat isotrope 53
II.3.4.4 Modèles d'oscillateurs utilisés pour la simulation de la permittivité diélectrique 54
II.4 Techniques de caractérisations électriques 56
II.4.1 Méthode à 4 pointes pour la mesure de la conductivité électrique 56
II.4.2 Effet Hall 57

II.1 L'épitaxie par jets moléculaires (MBE)

II.1.1 Introduction

L'épitaxie par jet moléculaire (MBE) est une technique de croissance inventée au début des années 1970 par A. Cho et J. Arthur, au sein du laboratoire Bell [95,96]. Cette technique a d'abord été développée pour faire croitre des couches minces monocristallines de semi-conducteurs III-V. Son champ d'application s'est ensuite diversifié, et elle est ainsi, depuis une quinzaine d'années environ, utilisée pour la croissance d'oxydes fonctionnels [97,7]. Malgré sa moindre maturité que la PLD et la pulvérisation cathodique pour la croissance des oxydes, la MBE est outil de croissance très performant et présente plusieurs avantages :

- Une très bonne qualité de vide (ultravide) au sein de la chambre de croissance, ce qui assure une pureté inégalée des couches minces et permet de gérer des surfaces très réactives de semiconducteurs telles que celle du Si (001).
- Un contrôle ultime de la croissance à l'échelle de la monocouche atomique, permettant la mise en œuvre de stratégies d'ingénierie de surface et d'interface (passivation, contrôle de la terminaison de surface, etc…) et la réalisation contrôlée d'hétérostructures complexes structurées jusqu'à l'échelle du plan atomique.
- Une grande flexibilité dans le contrôle de la composition chimique des couches minces déposées, grâce à l'évaporation individuelle des éléments simples constituant les alliages/solutions solides, offrant la possibilité de contrôler finement leur composition et leur éventuel dopage.
- Une maitrise et un suivi de la croissance en temps réel à l'aide d'outils de caractérisations structurales in-situ comme le RHEED (voir détails par la suite).

La MBE est une technique bien adaptée pour faire de l'ingénierie de la croissance, à composition variable et contrôlable au niveau de l'échelle atomique ultime, notamment pour faire croître des hétérostructures possédant des propriétés physiques nouvelles ou améliorées. Elle est également l'une des seules techniques permettant de réaliser des couches épitaxiées d'oxydes de structure pérovskite en contact direct avec des

semiconducteurs (*e.g.* $SrTiO_3$/Si(001), $SrTiO_3$/GaAs(001), $BaTiO_3$/Ge(001),…) [98]. La MBE est donc une technique de choix pour la croissance épitaxiale d'hétérostructures et de solutions solides complexes à base d'oxydes fonctionnels

II.1.2 Description du bâti d'épitaxie

Dans le cadre de cette thèse, tous les échantillons ont été élaborés par épitaxie par jet moléculaire. La croissance des oxydes nécessite l'injection de l'élément oxygène dans le réacteur, ce qui implique d'adopter des précautions afin d'éviter notamment l'oxydation des éléments chauffés comme les filaments, les charges des éléments métalliques…etc.

Le bâti d'épitaxie utilisé pendant cette thèse est un réacteur de type Compact 21 de la société Riber, schématisé sur les Figures II.1 et II.2.

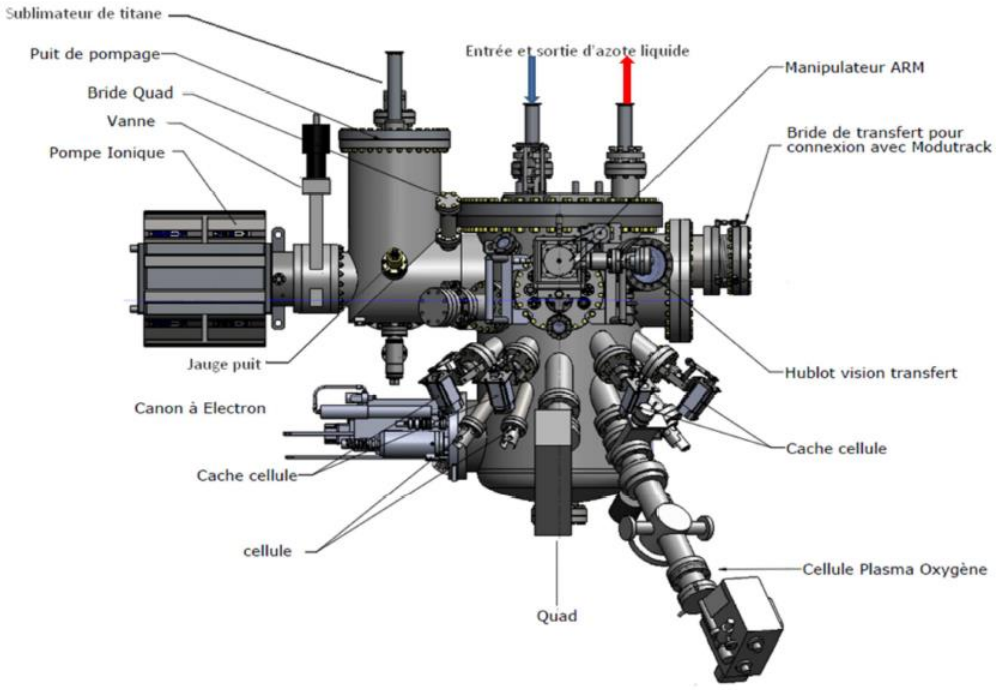


Figure II.1 : vue latérale du réacteur d'épitaxie pour les oxydes, Compact 21 (Riber).

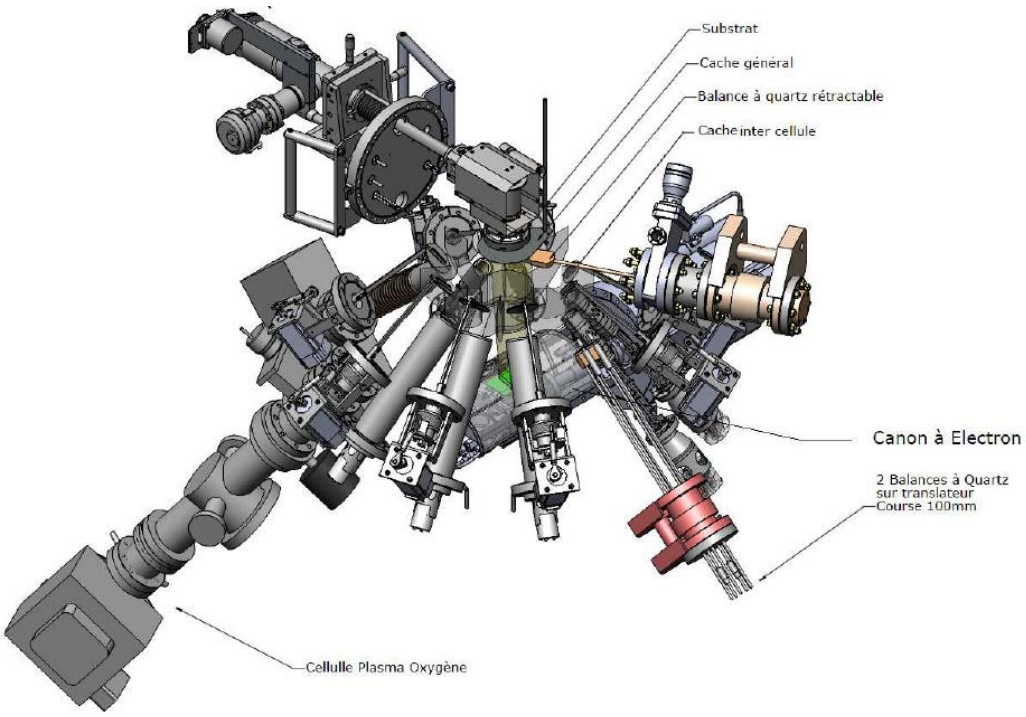


Figure II.2 : vue éclatée du réacteur d'épitaxie pour les oxydes, Compact 21 (Riber).

Le bâti d'épitaxie comporte trois parties principales : 1) un sas d'introduction dans lequel le vide est de l'ordre de 10^{-7} torr, 2) un module de transfert (Modutrack) avec un vide de quelques 10^{-9} torr, et 3) une chambre de croissance maintenue sous ultravide entre les croissances ($\approx 10^{-10}$ torr). Le bâti est connecté sous vide à un autre bâti d'épitaxie dédié aux matériaux semiconducteurs III-V et à une chambre d'analyse pour spectroscopie de photoémission (XPS). La chambre d'introduction est équipée d'une canne qui sert à transférer le porte échantillon entre le sas et le modutrack. Ensuite le porte échantillon peut être ramené vers et depuis la chambre de croissance grâce à un chariot, coulissant sur des rails. Une fois que le chariot est positionné en face de l'entrée de la chambre de croissance, une deuxième canne installée à cet endroit permet d'introduire et sortir le porte échantillon de la chambre d'épitaxie. Les trois compartiments principaux du bâti d'épitaxie sont séparés par des vannes et sont pompés indépendamment les uns des autres. La chambre comporte différent systèmes de pompage : pompe turbomoléculaire, pompe ionique, sublimateur de titane, pompe cryogénique (piégeage des molécules par une distribution d'azote liquide sur les parois du réacteur).

Afin de réaliser la croissance, la chambre d'épitaxie MBE comporte les éléments suivants: 1) des cellules à effusion contenant les différentes éléments à déposer (Sr, Ba, Ti, La, Cr et Al), chauffées à l'aide des filaments par effet joule, 2) des dispositifs de mesure des flux : jauge Bayard-Alpert, balance à quartz et spectromètre de masse, 3) un RHEED pour l'analyse et le suivi de la croissance in-situ (voir plus loin), 4) un porte échantillon tournant, équipé d'un four, 5) une source fournissant l'oxygène moléculaire dans le réacteur, reliée à un générateur de plasma RF utilisé pour produire de l'oxygène atomique, 6) un canon à électrons comportant 4 creusets, dont l'utilité est d'évaporer des éléments réfractaires (Si, Ti, HfO_2, $LaAlO_3$). Toutes les composantes du réacteur sont pilotées par le logiciel CrystalXE de la société RIBER, assisté de routines Labview développées en interne.

Pendant la croissance les cellules sont chauffées jusqu'aux températures souhaitées, et l'oxygène est injecté dans la chambre (uniquement sous forme d'oxygène moléculaire O_2 dans le cadre de cette thèse). La géométrie du réacteur est conçue de façon à ce que les flux atomiques, émanant des cellules, convergent sur le substrat situé au centre de l'enceinte d'épitaxie. Les différents éléments réagissent entre eux à la surface du substrat, chauffé à la température de croissance, pour former le composé souhaité. Typiquement, les pressions partielles équivalentes dans les flux atomiques sont de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-8} Torr, ce qui correspond à des vitesses de dépôt relativement faibles ($\approx$ 1-2 monocouches/minute). Pour la croissance des oxydes la pression partielle optimale d'oxygène est aux alentours de 10^{-7} Torr. Cette pression est généralement trop faible pour permettre une bonne oxydation des couches minces qui doivent être recuites après croissance sous atmosphère oxydante, mais permet de limiter l'oxydation des charges dans les cellules et de maintenir une relative stabilité des flux évaporés. Le porte échantillon ainsi que toutes les cellules sont dotés d'un cache amovible, permettant de contrôler les éléments à déposer durant la croissance. Dans le but de corriger leur éventuelle dérive, les flux atomiques sont mesurés et calibrés tous les matins, voire avant chaque croissance.

II.2 Techniques de caractérisations structurales

II.2.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (XRD) est l'une des techniques les plus utilisées durant cette thèse, pour l'analyse structurale des films minces cristallins. Cette technique procure plusieurs informations essentielles concernant la structure des échantillons : qualité cristalline, nature de la phase cristalline, paramètres de maille dans et hors plan, état de contrainte, défaut structuraux, présence de phases parasites…etc. La XRD est indispensable pour les caractérisations structurales des échantillons élaborés et l'optimisation de leurs conditions de croissance. Dans la suite de cette section les méthodes de caractérisation basées sur la XRD utilisées pendant cette thèse seront présentées.

II.2.1.1 Loi de Bragg

La XRD est basée sur l'interaction du rayonnement avec la matière, et comme la longueur d'onde des rayons X est du même ordre de gardeur que les distances interatomiques (quelques Å), les propriétés structurales à cette échelle sont sondées. Le principe de la XRD consiste à illuminer le matériau analysé par des rayons X (RX) monochromatiques, tel que le faisceau incident forme un angle θ avec l'une des familles de plans réticulaires (hkl) du réseau cristallin (voir figure II.3). Ainsi, chaque plan atomique de cette famille (hkl) va réfléchir les RX avec le même angle d'incidence θ. Si la différence de marche σ parcourue entre deux rayons réfléchis sur deux plans réticulaires (hkl) successifs est un multiple de la longueur d'onde incidente, la condition de Bragg est vérifiée et la diffraction a lieu (interférences constructives). (Voir figure II.3).

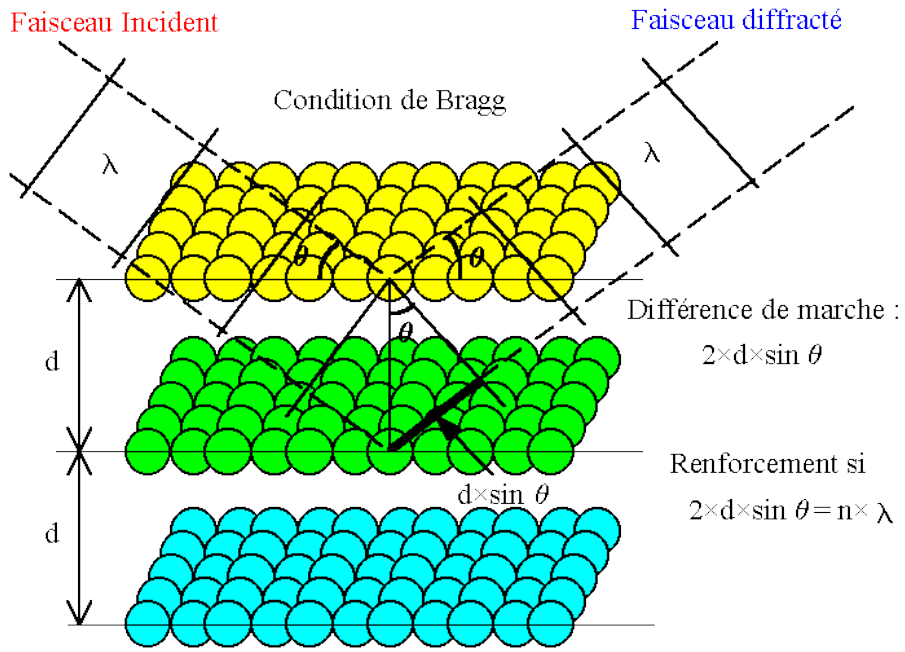


Figure II.3 : principe de la diffraction des rayons X par un cristal [source : Atelier de Physique Expérimentale_Lycée Hoche].

D'après la loi de Bragg, la condition pour qu'une famille de plans (hkl) diffracte est ainsi donnée par la relation (II.1), reliant l'angle de diffraction θ, la distance inter-réticulaire, la longueur d'onde des RX et l'ordre de diffraction.

$$\sigma = 2.d_{hkl}.\sin(\theta) = n.\lambda \qquad \text{(II.1)}$$

Avec σ : différence de marche, d_{hkl} : distance inter-réticulaire de la famille de plans (hkl) diffractant, λ : longueur d'onde des RX, n : ordre de diffraction (entier naturel non nul), θ : angle de diffraction.

La relation de Bragg permet de déterminer la distance interatomique d_{hkl} dans la direction cristalline perpendiculaire aux plans (hkl) en mesurant l'angle de diffraction θ (et en connaissant la longueur d'onde des RX).

II.2.1.2 Diffractomètre utilisé

Dans le cadre de cette thèse les caractérisations par XRD ont été réalisées en utilisant un diffractomètre Smartlab-Rigaku. Les RX sont générés par une anode tournante de haute brillance, dont la raie d'émission est Cu-kα_1 (λ=1.5418 Å). Cet appareil peut

réaliser des mesures de haute résolution grâce à un monochromateur (double cristal Ge(004) ou Ge(220)) installé entre la source des RX et le porte échantillon. Avec un goniomètre permettant des mouvements de rotation pour la source des RX et le détecteur et des mouvements de rotation et déplacements pour le porte échantillon (figure II.4), ce diffractomètre offre les degrés de libertés nécessaires pour sonder la structure cristalline de l'échantillon dans et hors plan. Cette machine est bien adaptée pour l'analyse des films minces, mais aussi pour plusieurs autres types d'échantillons : matériaux massifs, poudres, hétérostructures complexes.

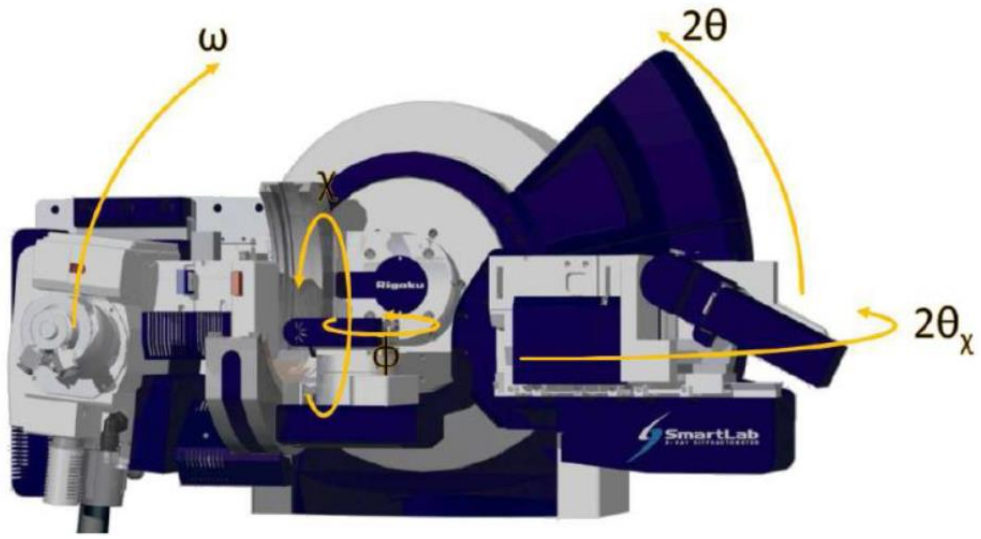


Figure II.4 : diffractomètre à 4 cercles SmartLab-Rigaku.

II.2.1.3 Mesures « hors plan » : balayage 2θ/θ couplés

Dans ce type de balayage (ou « scan ») les différentes familles de plans (hkl) parallèles à la surface de la structure analysée peuvent être mises en condition de diffraction en faisant varier θ (Fig. II.3) et en positionnant le détecteur pour qu'il reçoive le faisceau diffracté, c'est-à-dire en le maintenant sur un axe faisant un angle de 2θ avec le faisceau incident.

La sphère d'Ewald (figure II.5) peut être utilisée pour comprendre ce type de mesure. Le rayon de cette sphère est le vecteur d'onde incident $2\pi/\lambda$ (avec λ longueur d'onde des rayons X), et son centre coïncide avec l'origine du réseau réciproque de l'échantillon considéré. Pour que la diffraction ait lieu, il faut qu'un nœud du réseau

réciproque (représentant une famille de plans (hkl)) intercepte la sphère. Cette condition est une représentation graphique de la loi de Bragg.

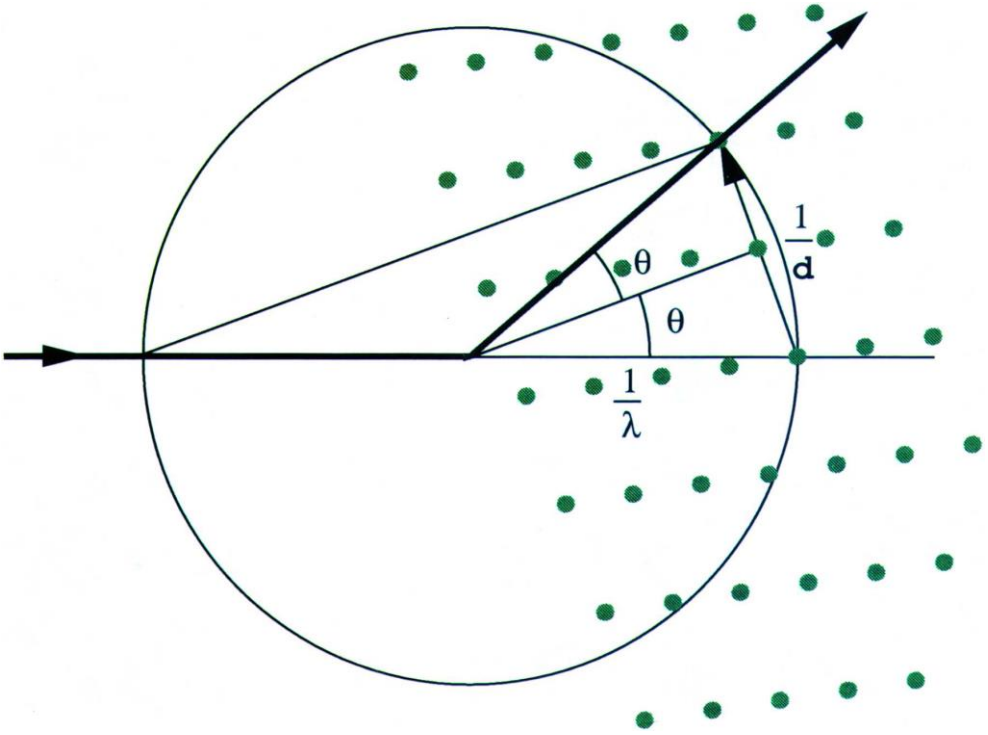


Figure II.5 : La sphère d'Ewald [99].

II.2.1.4 Mesure de la mosaïcité : balayage ω ou rocking curve

Tout matériau comporte un désordre cristallin dû à la désorientation, même très faible, des différentes cristallites constituant le réseau (figure II.6-a). Par conséquent, pour une famille (hkl) donnée les plans atomiques ne sont pas parfaitement parallèles. Ce type de désordre est appelé mosaïcité, et sa mesure rend compte de la qualité cristalline de l'échantillon.

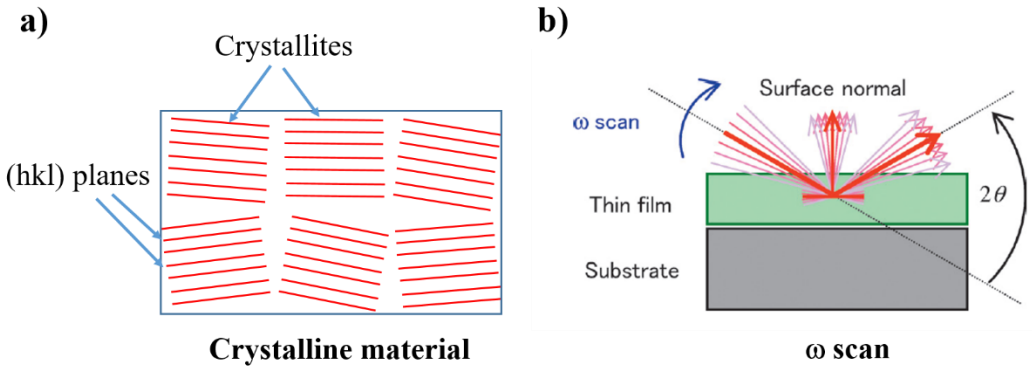


Figure II.6 : a) Mosaïcité d'un matériau cristallin. b) géométrie d'analyse XRD en mode balayage ω (rocking curve) schématisée dans le cas d'un film mince déposé sur un substrat.

Un « balayage en ω », classiquement appelé rocking curve, permet de mesurer la mosaïcité. On place d'abord le diffractomètre en condition de diffraction pour une famille de plans (hkl). La rocking curve est ensuite effectuée en tournant l'échantillon comme indiqué sur la figure II.6-b. Ce déplacement du moteur ω permet d'amener les plans (hkl) des cristallites désorientées en condition de Bragg. La largeur à mi-hauteur (FWHM) des courbes intensité diffactée = f(ω) est une mesure de la mosaïcité.

II.2.1.5 La cartographie du réseau réciproque

La cartographie du réseau réciproque est un moyen de diagnostic structural utile pour l'analyse de la structure cristalline des films minces épitaxiés. Cette technique permet de remonter à plusieurs informations et notamment aux paramètres de maille dans et hors plan, et donc à l'état de contrainte des films déposés notamment. Au contraire de la configuration du balayage symétrique θ/2θ où le réseau réciproque est parcouru dans une seule dimension, la cartographie en XRD consiste à sonder le réseau réciproque dans deux dimensions en effectuant des balayages couplés 2θ/ω (détecteur/échantillon) et ω (échantillon) (voir figure II.7).

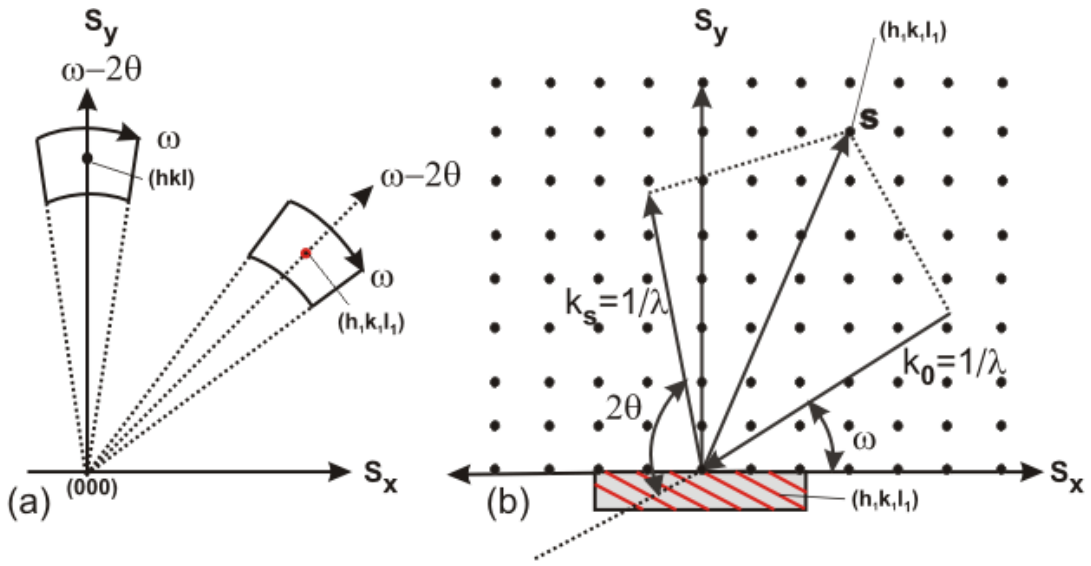


Figure II.7 : principe de la cartographie de l'espace réciproque en DRX [100].

Si on considère le cas d'une couche mince déposée sur un substrat, tel que Q_x et Q_y correspondent respectivement aux vecteurs de diffraction dans les directions perpendiculaire et parallèle à l'axe de croissance, on peut passer des coordonnées (θ,ω) vers celles du réseau réciproque (Q_x,Q_y) grâce aux relations suivantes (II.2 et II.3) :

$$Q_x = \frac{2}{\lambda}.\sin(\theta).\sin(\theta - \omega) \qquad \text{(II.2)}$$

$$Q_y = \frac{2}{\lambda}.\sin(\theta).\cos(\theta - \omega) \qquad \text{(II.3)}$$

Avec :

$$Q_x = \frac{h}{a} \qquad \text{(II.4)}$$

$$Q_y = \frac{l}{c} \qquad \text{(II.5)}$$

Où a et c sont respectivement les paramètres de maille selon la direction cristalline x et y (ou bien suivant la direction dans et hors plan selon le schéma de la figure II.7).

II.2.2 Diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED)

II.2.2.1 Principe

Le RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) est un outil très intéressant pour la caractérisation structurale des couches minces, utilisé notamment pour l'analyse de la qualité cristalline et la morphologie des surfaces. Il permet de suivre la croissance en temps réel lorsqu'il est connecté *in-situ* au bâti d'épitaxie. Le principe de cette technique est basé sur l'interaction électrons-matière, où l'échantillon est bombardé avec un faisceau d'électrons hautement accélérés à l'aide d'une importante différence de potentiel (entre 15-30 keV). L'angle d'incidence des électrons est très faible (1-5°), et malgré leur grande vitesse la pénétration du faisceau est restreinte à quelques couches atomiques seulement. Les électrons sont donc diffractés par les couches supérieures (surface) de l'échantillon, et projetés ensuite sur un écran fluorescent servant à visualiser le réseau réciproque de la surface (figure II.8).

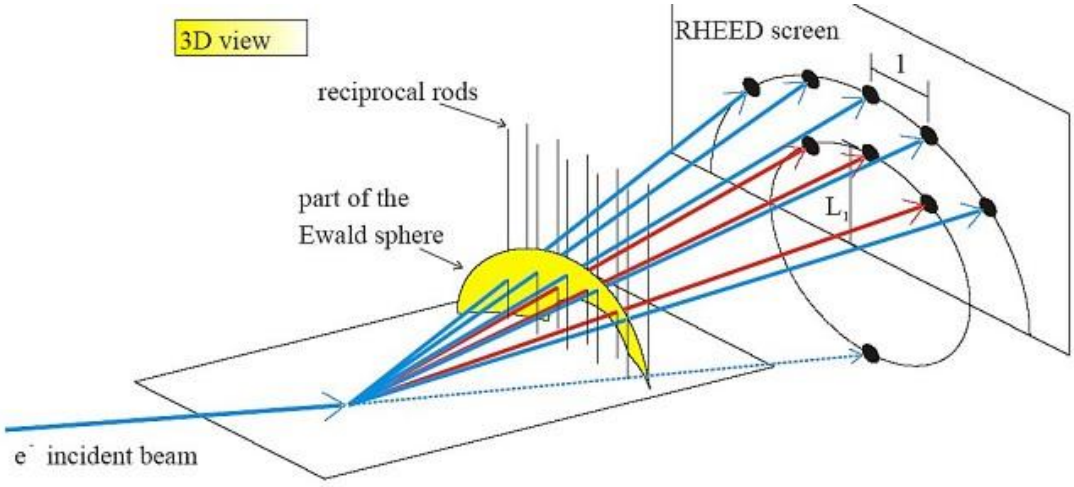


Figure II.8 : principe du RHEED. [101]

Comme les épaisseurs sondées par la technique RHEED sont très faibles, elles se comportent du point de vue de la diffraction comme des structures cristallines

bidimensionnelles. Dans l'espace réciproque un cristal dont l'une des trois dimensions est réduite par rapport aux deux autres, correspond à un réseau 2D de tiges infiniment allongées dans la direction perpendiculaire au plan et espacées entre eux dans le plan avec un paramètre de maille $a^*=2\pi/a$ (voir figure II.8) où a est le paramètre de maille dans le réseau réel de la structure bidimensionnelle analysée (on suppose un réseau carré). Ainsi, la diffraction dans ce cas peut être présentée par l'intersection des tiges, représentant le réseau réciproque, avec la sphère d'Ewald. Ceci résulte en des taches de diffraction projetées sur l'écran fluorescent (figure II.8). Les taches de diffraction sont distribuées d'une manière ordonnée sur des cercles concentriques (cercles de Laue), de telle sorte que chacune correspond à un ordre de diffraction. En mesurant la distance séparant deux taches successives sur le même cercle de Laue et la distance entre l'échantillon et l'écran fluorescent, le paramètre de maille dans le plan peut être déduit en utilisant la relation :

$$a = \frac{D.\lambda}{l} \qquad \text{(II.6)}$$

Avec D est la distance séparant l'échantillon de l'écran fluorescent, l est la distance entre deux taches de diffraction sur le même cercle de Laue et λ est la longueur d'onde des électrons.

En analysant la forme et la variation d'intensité des taches de diffraction RHEED, on peut tirer plusieurs informations sur la qualité de la surface: qualité cristalline, mode de croissance, vitesse de croissance (lorsque mode couche par couche), reconstructions de surface, stœchiométrie, taux de couverture de la surface…. Dans les paragraphes suivants quelques exemples d'applications de la technique RHEED sont présentés.

II.2.2.2 Analyse de la qualité cristalline et de la morphologie de surface

Les motifs obtenus par l'analyse RHEED présentant la distribution et la forme des taches de diffraction, sont très sensibles à la qualité cristalline et la morphologie de surface. Dans la figure II.9 sont illustrés les quatre cas de figures qui peuvent être rencontrés en fonction de l'état de surface.

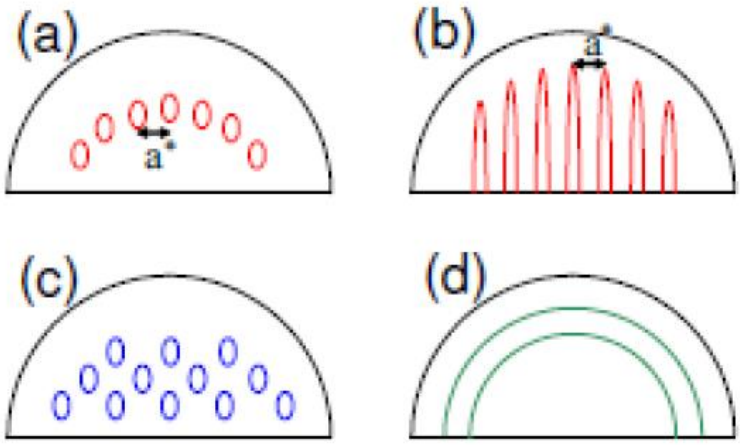


Figure II.9 : motifs de RHEED obtenus en fonction de l'état de surface : a) surface parfaitement lisse, b) surface lisse avec un peu de désordre, c) surface rugueuse, d) surface polycristalline [102].

- Si l'échantillon présente une surface parfaitement lisse et une qualité monocristalline idéale, le réseau réciproque correspond à des tiges ordonnées infiniment fines normales à la surface. Par conséquent, l'intersection du réseau avec la sphère d'Ewald donne des taches de diffraction fines sur le(s) cercle(s) de Laue (figure II.9-a).
- Quand il s'agit d'une surface lisse mais avec un peu de désordre cristallin (mosaïcité ou distribution de paramètre de mailles par exemple, cas de la plupart des surfaces réelles), le réseau réciproque est constitué de tiges plus larges. Ainsi, l'intersection de ces tiges avec la sphère d'Ewald résulte en des taches RHEED plus larges et allongées (figure II.9-b).
- Dans le cas où la surface de l'échantillon présente une rugosité, à l'instar de la présence d'îlots dus à une croissance 3D, du fait de la diffraction en transmission à travers les cristaux 3D de surface, le RHEED présente des tâches comme un cliché de diffraction en microscopie électronique en transmission (TEM) (figure II.9-c).
- Dans le cas d'une surface polycristalline, les tiges sont continument désorientées et forment des arcs de cercles (cercles de Laue) par intersection avec la sphère d'Ewald. Les motifs RHEED obtenus dans ce cas ne présentent plus de taches de diffraction, mais des anneaux continus (figure II.9-d).

II.2.2.3 Reconstructions de surface et contrôle de la stœchiométrie

Dans la plupart des matériaux cristallins l'arrangement des atomes de surface est différent de celui trouvé dans le volume, en raison de la rupture de symétrie liée à la surface. Les atomes se réorganisent en surface, donnant lieu à des reconstructions de surface.

Dans les structures ioniques comme les oxydes pérovskites ABO_3, et en particulier pour le $SrTiO_3$, les reconstructions de surface dépendent de la composition de surface (terminaison chimique, SrO et TiO_2 dans le cas de $SrTiO_3$(001) par exemple), et en fonction du type cationique en excès ces dernières sont différentes (figure II.10). S'il s'agit d'un composé ABO_3 riche en cation A, dans la direction cristalline [110] les atomes de surface présentent une périodicité double par rapport au volume (figure II.10-a). Pour les composés ABO_3 riche en cation B, les reconstructions de surface génèrent une double périodicité cristalline suivant la direction [100] (figure II.10-b). Sur les images RHEED correspondantes, le changement de périodicité cristalline due aux réarrangements de surface, se traduit par l'apparition de raies de surstructure

Ainsi, pendant la croissance des couches minces ABO_3 la stœchiométrie peut être contrôlée et corrigée en temps réel en utilisant la technique RHEED in-situ.

A noter que ce type de reconstruction, parfaitement visible dans le cas du $SrTiO_3$, ne l'est pas pour tous les composés.

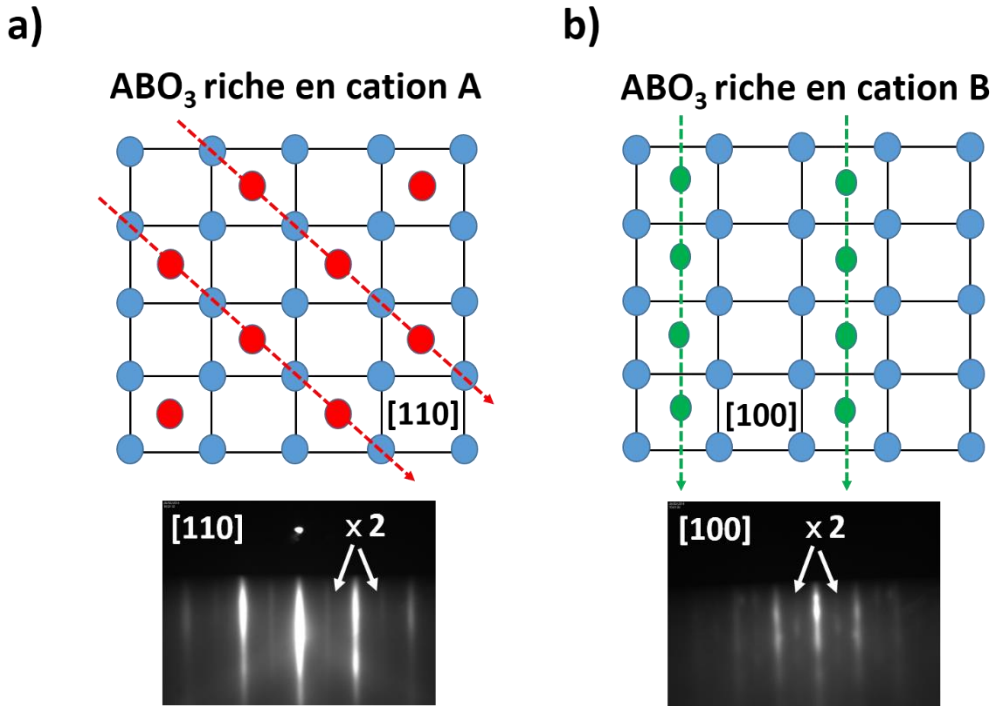


Figure II.10 : reconstructions de surface en fonction de la stœchiométrie dans les composés ABO_3 : a) excès en cation A, b) excès en cation B.

II.2.2.4 Taux de couverture de surface et vitesse de croissance des films minces

L'intensité RHEED dépend de la morphologie de la surface de l'échantillon à l'échelle atomique. Un maximum de l'intensité diffractée est atteint quand la surface est parfaitement lisse. Par contre, quand la surface présente une rugosité l'intensité réfléchie est diminuée à cause de la diffusion des électrons. Au cours d'une croissance couche par couche de films minces la morphologie de surface de l'échantillon passe par deux points extrêmes : un état complètement lisse quand la surface est totalement couverte, et un état très rugueux quand le taux de couverture de surface est à 50%. Ainsi, si on mesure l'intensité RHEED diffractée durant la croissance d'une couche mince (figure II.11), un maximum est enregistré quand la surface est entièrement couverte, ensuite l'intensité continue de diminuer au fur et à mesure que la couche suivante est partiellement déposée, jusqu'à atteindre un minimum quand la surface est à moitié couverte. L'intensité diffractée augmente de nouveau pendant que le taux de remplissage revient progressivement à 1. On obtient des oscillations périodiques de l'intensité, chaque période correspondant à une couche atomique. Ceci permet de

mesurer la vitesse de croissance et de contrôler la croissance cristalline à l'échelle de la monocouche atomique.

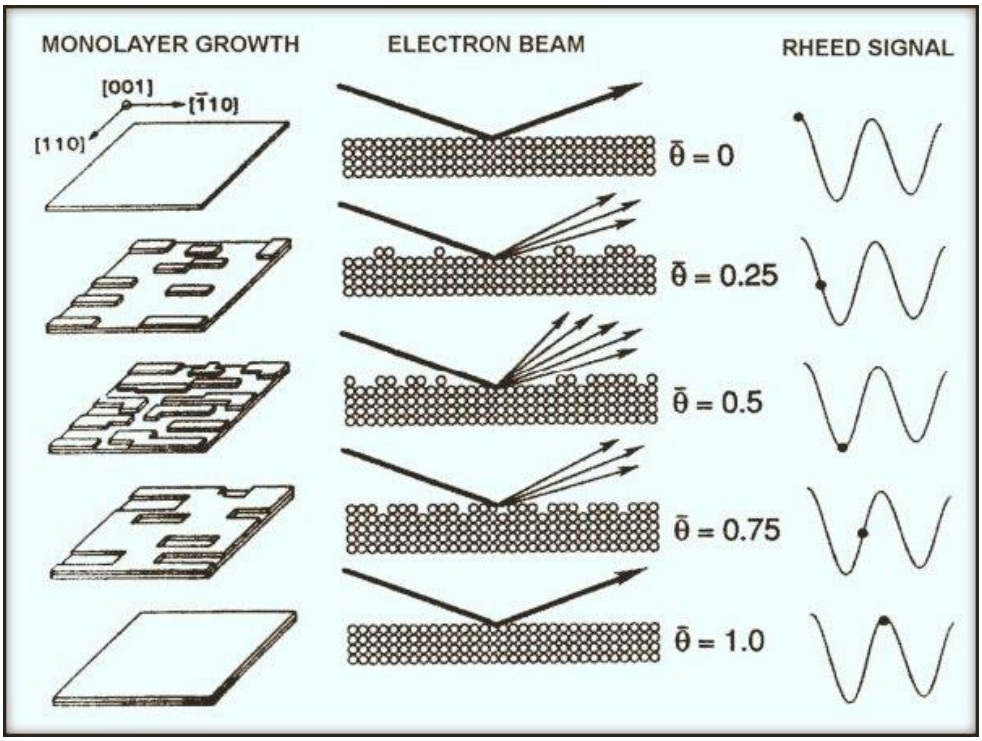


Figure II.11 : intensité RHEED diffractée en fonction du taux de remplissage de la surface pendant la croissance des couches minces [103], (1983).

II.3 L'ellipsométrie spectroscopique

II.3.1 Introduction

L'ellipsométrie est un outil servant à sonder les propriétés optiques des matériaux. Cette technique, basée sur l'interaction d'un rayonnement (UV-Visible-IR) avec la matière, est non-destructive, rapide, et procure diverses informations utiles sur la structure étudiée : dispersion de l'indice optique, gap, structure de bande, éventuelle anisotropie optique …etc.

II.3.2 Principe de la technique

L'ellipsométrie est basée sur l'étude du changement que la polarisation de la lumière subit après interaction avec la matière. La mesure consiste à illuminer l'échantillon avec une onde monochromatique et selon un certain angle d'incidence. Le faisceau réfléchi par l'échantillon est détecté et analysé (figure II.12). La polarisation de la lumière incidente peut être décrite comme étant la somme de deux composantes: 1) l'une, notée E_p pour laquelle le champ électrique est parallèle au plan d'incidence, formé par le vecteur d'onde de la lumière et la normale de la surface de l'échantillon, et l'autre notée E_s, pour laquelle le champ électrique est perpendiculaire à ce plan, et parallèle à la surface de l'échantillon (figure II.12).

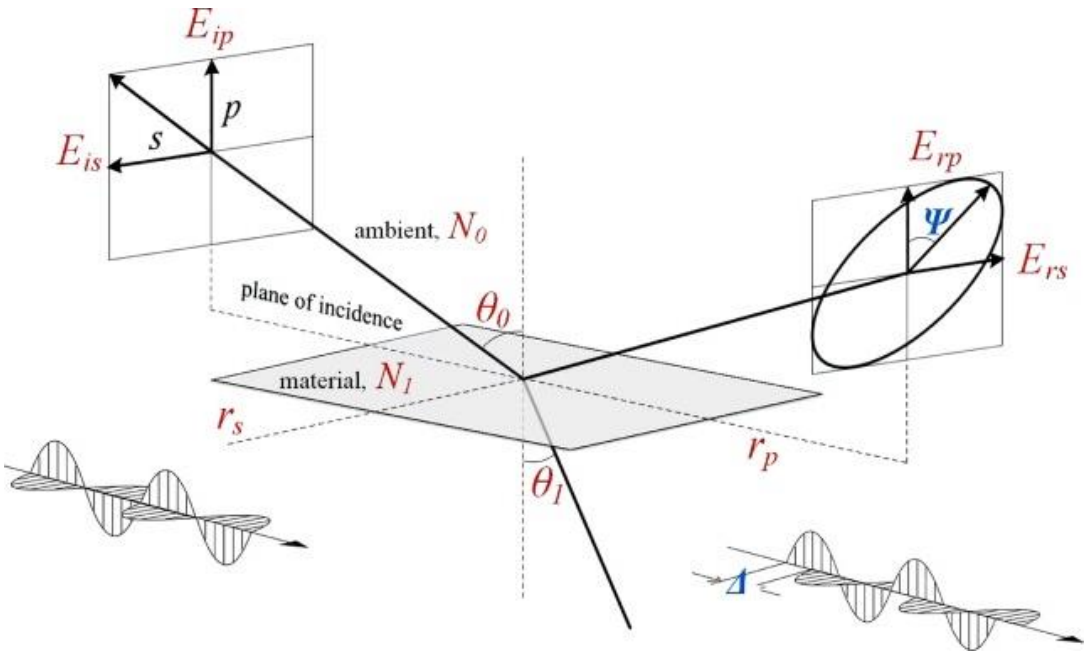


Figure II.12 : principe de l'ellipsométrie [104].

En ellipsométrie on mesure les deux paramètres Δ (II.11) et ψ (II.12) qui décrivent la variation de polarisation de la lumière lors de sa réflexion sur l'échantillon. Δ et ψ sont respectivement le déphasage entre les deux composantes E_s et E_p le rapport de leurs amplitudes après réflexion sur l'échantillon à analyser.

$$E_{ip} = A_{ip}.\,Exp(ik.\,z) \qquad (II.7)$$

$$E_{is} = A_{is}.\,Exp(ik.\,z) \qquad (II.8)$$

$$E_{rp} = A_{rp}.\,Exp[i(k.\,z - \Phi_p)] \qquad (II.9)$$

$$E_{rs} = A_{rs}.\,Exp[i(k.\,z - \Phi_s)] \qquad (II.10)$$

$$\Delta = \Phi_s - \Phi_p \qquad (II.11)$$

$$\tan\psi = \frac{A_{rp}}{A_{rs}} \qquad (II.12)$$

Avec Φ_p : déphasage subi par la composante E_p, Φ_s : déphasage subi par la composante E_s, A_{ip} : amplitude réfléchie de la composante E_p, A_{is} : amplitude réfléchie de la composante E_s, A_{rp} : amplitude réfléchie de la composante E_p, A_{rs} : amplitude réfléchie de la composante E_s et k : vecteur d'onde de la lumière.

A partir des deux paramètres Δ et ψ, le rapport complexe entre les coefficients de réflexions r_s et r_p de la structure analysée peut être calculé en utilisant l'expression :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = tan\psi . \mathrm{Exp}(i\Delta) \qquad \text{(II.13)}$$

avec r_p : coefficient de réflexion selon la direction p, r_s : coefficient de réflexion selon la direction s et ρ : rapport des deux coefficients de réflexion r_s et r_p.

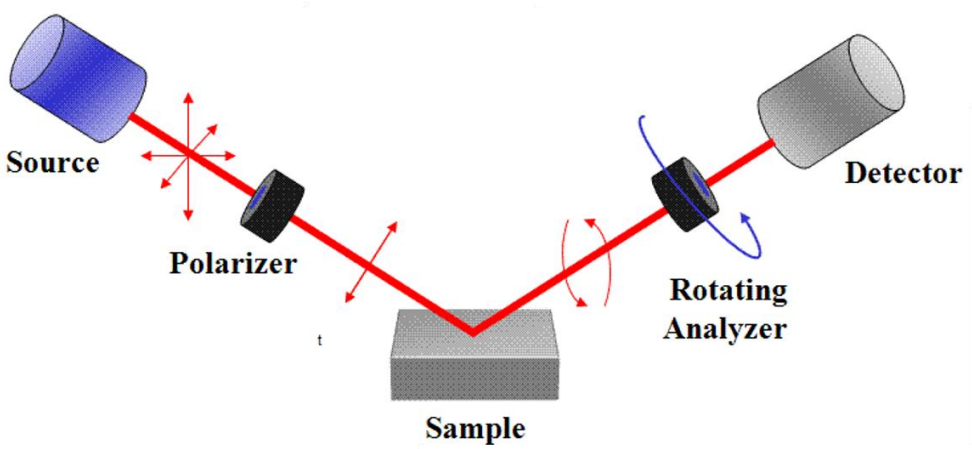


Figure II.13 : schéma décrivant le montage expérimental utilisé en ellipsométrie [105].

II.3.3 Ellipsomètre utilisé

Les caractérisations par ellipsométrie spectroscopique ont été effectuées pendant cette thèse grâce à un ellipsomètre UVISEL Plus de marque HORIBA-Jobin Yvon, permettant des mesures dans une gamme d'énergie entre 0.6 et 4.76 eV (260-2100 nm) (figure II.14). Cet ellipsomètre est constitué essentiellement de : 1) deux bras correspondant respectivement à la source et au détecteur, permettant de faire varier l'angle d'incidence, 2) d'un porte échantillon rotatif, 3) d'un monochromateur, 4) d'un polariseur rotatif, 5) d'un analyseur rotatif, 6) d'une lampe utilisée comme une source de lumière, 7) d'un réseau, 8) d'un PC équipé du logiciel DeltaPsi2 pour le pilotage et l'analyse des données expérimentales.

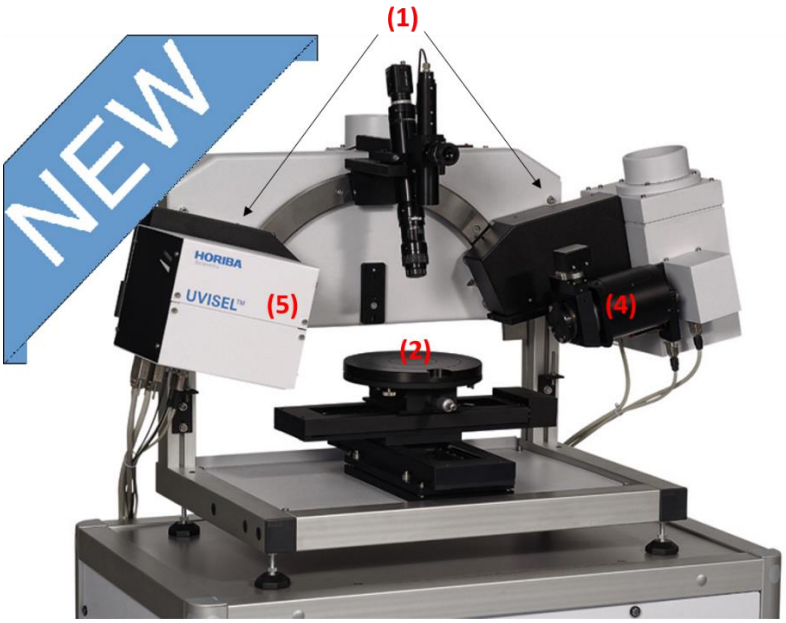


Figure II.14 : ellipsomètre de marque HORIBA-Jobin Yvon UVISEL.

II.3.4 Détermination de la dispersion de l'indice optique

En éllipsométrie spectroscopique pour chaque longueur d'onde les paramètres Δ et ψ sont mesurés, ce qui donne accès à ρ. Les équations de Fresnel relient r_s, r_p, et donc ρ à l'indice optique de la structure qui peut donc être mesuré. Cependant, en fonction de la nature de l'échantillon considéré et de la configuration des couches le constituant (matériau massif, couche mince sur substrat, hétérostructure, …), des procédures de mesures bien spécifiques et des modélisations des données sont nécessaires pour pouvoir l'estimer.

II.3.4.1 Cas d'un milieu massif et isotrope (milieu semi-infini)

Dans le cas le plus simple où l'échantillon est un matériau massif, isotrope, présentant une surface lisse et entouré par un milieu ambiant (milieu semi-infini comme le couple substrat/air), les coefficients de réflexion r_s et r_p sont donnés par :

$$r_p = \frac{N.\cos(\theta_i) - N_0.\cos(\theta_t)}{N.\cos(\theta_i) + N_0.\cos(\theta_t)} \qquad \text{(II.14)}$$

$$r_s = \frac{N_0.\cos(\theta_i) - N.\cos(\theta_t)}{N_0.\cos(\theta_i) + N.\cos(\theta_t)} \qquad \text{(II.15)}$$

Avec N_0 : indice du milieu ambiant, N : indice complexe de l'échantillon, θ_i : angle d'incidence et θ_t : angle de réfraction. (Voir figure II.15).

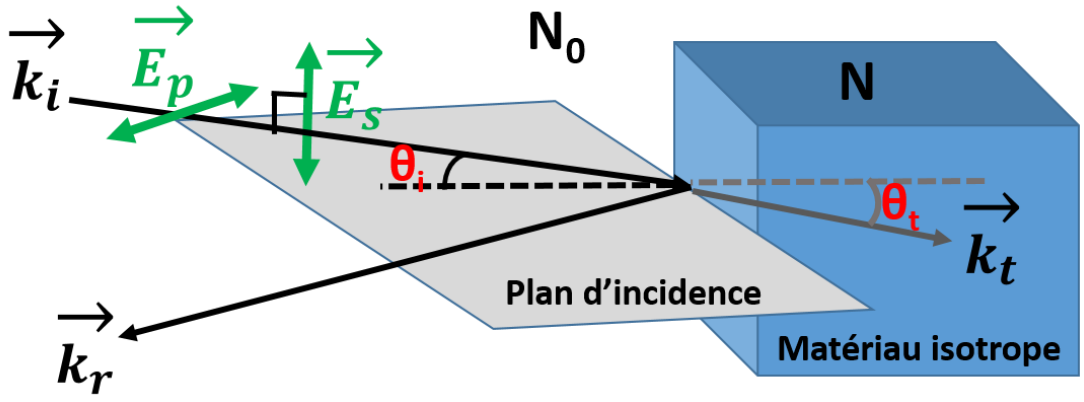


Figure II.15 : réflexion et transmission d'une onde électromagnétique par un matériau isotrope.

D'après l'expression des coefficients r_s et r_p (II.14 et II.15) et l'équation qui les relie à Δ et ψ (II.13), on peut mesurer directement la permittivité diélectrique en fonction des paramètres Δ et ψ en utilisant la relation:

$$\varepsilon_r = \sin^2\theta_i + \sin^2\theta_i . \tan^2\theta_i . \left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2 \qquad \text{(II.16)}$$

Avec, ε_r : permittivité diélectrique relative, $N^2 = (N_1 + i.N_2)^2 = \varepsilon = \varepsilon_1 + i.\varepsilon_2$, $\varepsilon_1 = N_1^2 - N_2^2$, $\varepsilon_2 = 2.N_1.N_2$, $N_0.\sin\theta_i = N.\sin\theta_t$ et $\rho = \tan\psi . \mathrm{Exp}(i\Delta)$.

Si l'angle d'incidence du faisceau est fixé, la simple mesure de Δ et ψ à une certaine longueur d'onde donnée suffit pour déterminer l'indice optique complexe de l'échantillon ($N = N_1 + i.N_2$). Dans ce cas la dispersion optique est obtenue sans modélisation ni ambiguïté et le nombre d'inconnues (N_1 et N_2) est égal au nombre de paramètres mesurés (Δ et ψ). Les mesures peuvent être cependant simulées avec des modèles d'oscillateur (voir chapitre I et plus loin dans la suite de ce chapitre) pour extraire des informations sur la structure de bande : gap optique, transitions interbandes, résonance plasma...etc.

II.3.4.2 Cas d'une couche mince isotrope déposée sur un substrat isotrope

Quand l'échantillon est une couche mince déposée sur un substrat, la réponse optique de l'échantillon dépend des propriétés de la couche et du substrat, et le faisceau incident est réfléchi par deux interfaces : couche/air et couche/substrat (figure II.16). Dans ce cas, les coefficients de réflexion de Fresnel r_p et r_s sont fonction de l'indice optique du milieu ambiant, de l'indice optique de la couche, de l'indice optique du substrat, de l'épaisseur de la couche mince et de la longueur d'onde incidente (II.17 et II.18) [106].

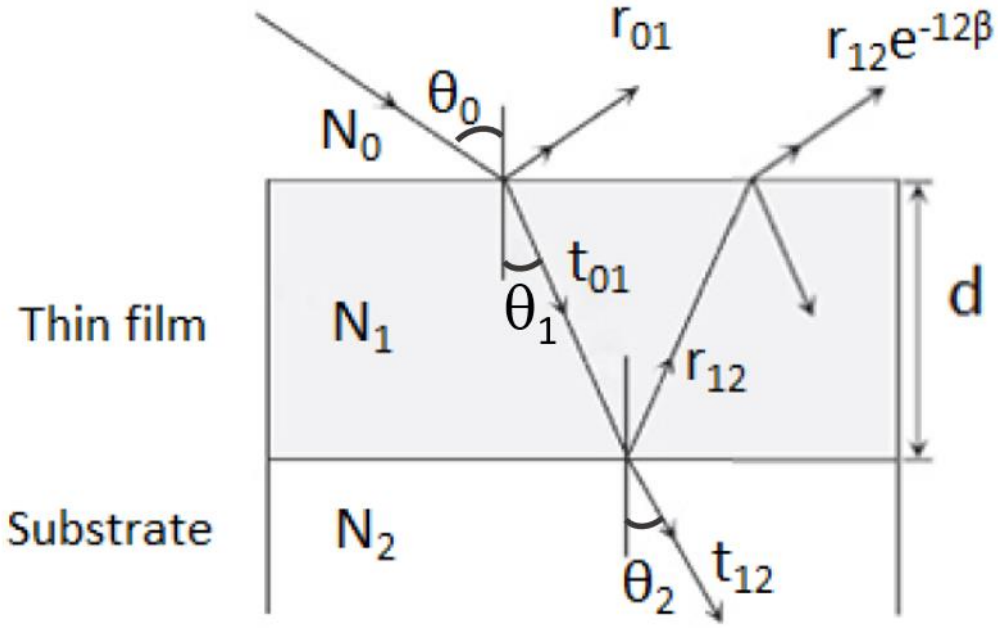


Figure II.16 : réflexion et transmission d'une onde électromagnétique par un milieu composé de trois « couches » : milieu ambiant/film mince/substrat.

$$r_p = \frac{r_{01p} + r_{12p}.Exp(-i2\beta)}{1 + r_{01p}.r_{12p}.Exp(-i2\beta)} \qquad \text{(II.17)}$$

$$r_s = \frac{r_{01s} + r_{12s}.Exp(-i2\beta)}{1 + r_{01s}.r_{12s}.Exp(-i2\beta)} \qquad \text{(II.18)}$$

Tel que :

$$r_{01p} = \frac{N_1.\cos(\theta_0) - N_0.\cos(\theta_1)}{N_1.\cos(\theta_0) + N_0.\cos(\theta_1)} \qquad \text{(II.19)}$$

$$r_{12p} = \frac{N_2.\cos(\theta_1) - N_1.\cos(\theta_2)}{N_2.\cos(\theta_1) + N_1.\cos(\theta_2)} \quad \text{(II.20)}$$

$$r_{01s} = \frac{N_0.\cos(\theta_0) - N_1.\cos(\theta_1)}{N_0.\cos(\theta_0) + N_1.\cos(\theta_1)} \quad \text{(II.21)}$$

$$r_{12s} = \frac{N_1.\cos(\theta_1) - N_2.\cos(\theta_2)}{N_1.\cos(\theta_1) + N_2.\cos(\theta_2)} \quad \text{(II.22)}$$

$$\beta = \frac{2\pi d N_1.\cos(\theta_1)}{\lambda} \quad \text{(II.23)}$$

N_0, N_1 et N_2 sont respectivement les indices optiques du milieu ambiant, de la couche et du substrat, θ_0 : angle d'incidence du milieu ambiant, θ_1 : angle d'incidence de la couche, θ_2 : angle de réfraction du substrat (avec $N_0.\sin\theta_0 = N_2.\sin\theta_2$), d : épaisseur de la couche, r_{01} : coefficient de réflexion de l'interface ambiant/couche et r_{12} : coefficient de réflexion de l'interface couche/substrat.

Pour le cas d'un échantillon composé d'une couche mince déposée sur un substrat (figure II.16), la mesure de Δ et ψ seulement ne suffit pas pour extraire l'indice optique de la couche (trop d'inconnues, sauf si on connait la fonction diélectrique du substrat, celle du milieu ambiant, et l'épaisseur de la couche mince, et par ailleurs les équations II.16 à II.23 ne peuvent pas être inversées analytiquement). On doit donc utiliser un modèle paramétré qui décrit les fonctions diélectriques de la couche mince et du susbtrat (et, le cas échéant, du milieu ambiant), et qui comporte des oscillateurs du type de ceux introduits au chapitre I et décrits dans la section suivante. On peut aussi, pour minimiser le nombre d'inconnues, mesurer la dispersion optique du substrat (sans couche mince) et l'épaisseur de la couche d (par une autre méthode, réflectivité des rayons X ou autre), ensuite ces derniers sont injectés dans le modèle. Dans cette situation, on utilise un modèle de simulation composé de trois blocs : substrat/film/ambiance, tel que la dispersion optique de chaque bloc est représentée par un certain nombre d'oscillateurs. Par conséquent, il ne reste que deux paramètres à déterminer, la partie réelle ε_1 et imaginaire ε_2 de la permittivité de la couche mince (si cette dernière est parfaitement lisse, sinon la rugosité doit être prise en compte), et le modèle utilisé permet de minimiser l'écart entre les données expérimentales et simulées afin de converger vers une solution physique. Dans la figure II.17 est montré un schéma qui résume les étapes nécessaires en éllipsométrie, à partir de la mesure des paramètres Δ et ψ jusqu'à l'obtention des résultats de modélisation.

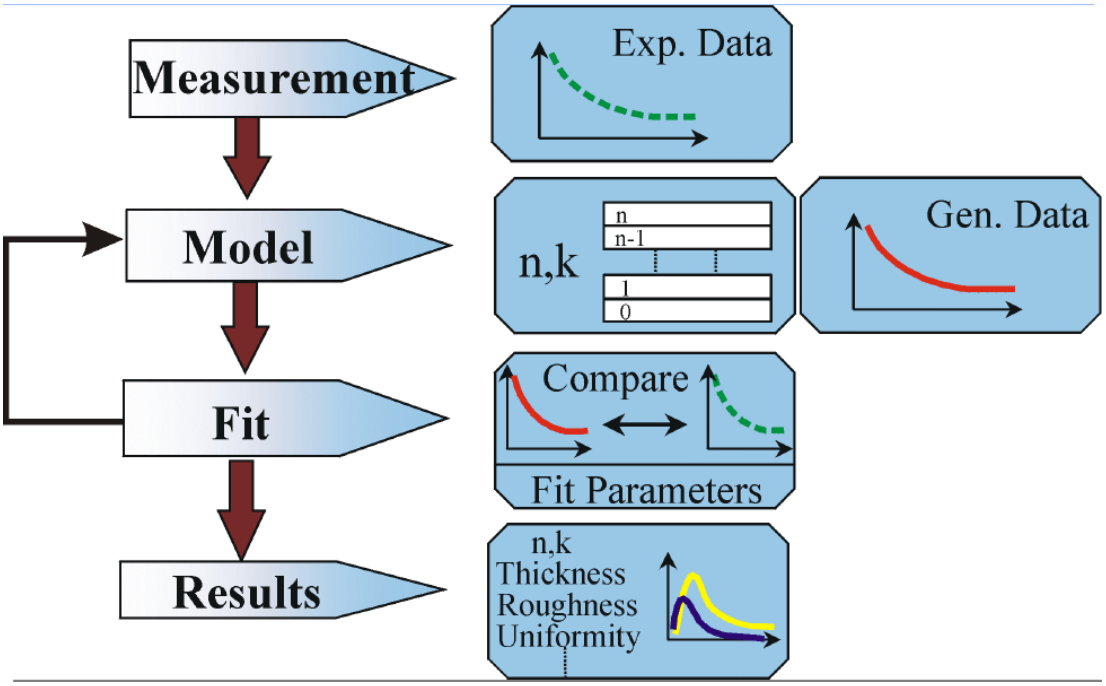


Figure II.17 : les étapes principales de l'analyse par éllipsométrie [107].

II.3.4.3 Cas d'une couche mince anisotrope déposée sur un substrat isotrope

Dans le cas où la couche mince déposée présente une anisotropie optique et pas son substrat (qui est isotrope), et si cette anisotropie est une biréfringence uniaxe avec l'axe extraordinaire perpendiculaire à la surface de l'échantillon, les coefficients de réflexion de l'ensemble film + substrat s'écrivent [108]:

$$r_p = \frac{r_{01p}+r_{12p}.\mathrm{Exp}(-i2\beta_p)}{1+r_{01p}.r_{12p}.\mathrm{Exp}(-i2\beta_p)} \qquad \text{(II.24)}$$

$$r_s = \frac{r_{01s}+r_{12s}.\mathrm{Exp}(-i2\beta_s)}{1+r_{01s}.r_{12s}.\mathrm{Exp}(-i2\beta_s)} \qquad \text{(II.25)}$$

Tel que :

$$r_{01p} = \frac{N_{1o}.\cos(\theta_0)-N_0.\cos(\theta_{1e})}{N_{1o}.\cos(\theta_0)+N_0.\cos(\theta_{1e})} \qquad \text{(II.26)}$$

$$r_{12p} = \frac{N_2.\cos(\theta_{1e})-N_{1o}.\cos(\theta_2)}{N_2.\cos(\theta_{1e})+N_{1o}.\cos(\theta_2)} \qquad \text{(II.27)}$$

$$r_{01s} = \frac{N_0.\cos(\theta_0) - N_{1o}.\cos(\theta_{1o})}{N_0.\cos(\theta_0) + N_{1o}.\cos(\theta_{1o})} \quad \text{(II.28)}$$

$$r_{12s} = \frac{N_{1o}.\cos(\theta_{1o}) - N_2.\cos(\theta_2)}{N_{1o}.\cos(\theta_{1o}) + N_2.\cos(\theta_2)} \quad \text{(II.29)}$$

$$\beta_p = \frac{2\pi d N_{1o}.\cos(\theta_{1e})}{\lambda} \quad \text{(II.30)}$$

$$\beta_s = \frac{2\pi d N_{1o}.\cos(\theta_{1o})}{\lambda} \quad \text{(II.31)}$$

En considérant la même géométrie que celle représentée sur la figure II.16, on note N_{1o} : indice optique de la couche dans la direction ordinaire, N_{1e} : indice de la couche dans la direction extraordinaire, θ_{1e} : angle que fait le faisceau incident dans la couche avec l'axe extraordinaire, θ_{1o} : angle que fait le faisceau incident dans la couche avec l'axe ordinaire.

Par rapport au cas précédent où la couche est isotrope, le nombre de paramètres à déterminer augmente. Si la dispersion du substrat et l'épaisseur de la couche sont connues, il reste 4 paramètres à déterminer pour la couche en supposant qu'elle est parfaitement lisse (rugosité nulle). Par conséquent, pour la simulation des coefficients Δ et ψ il existe généralement plusieurs solutions possibles. L'une des solutions pour surmonter ce problème, est de réaliser plusieurs mesures à différents angles d'incidence, dans le but de minimiser le nombre de solutions possibles. Même avec cette précaution, l'analyse peut être difficile à cause de la multiplicité de solutions, et il faut alors s'appuyer sur des mesures complémentaires, et/ou sur la cohérence des résultats dans le cadre de séries d'échantillons, par exemple.

II.3.4.4 Modèles d'oscillateurs utilisés pour la simulation de la permittivité diélectrique

Le fit des mesures d'ellipsométrie par des modèles d'oscillateurs a été réalisée à l'aide du logiciel DeltaPsi2 de la société Horiba–Jobin Yvon. Ce logiciel permet de décrire la permittivité en utilisant une large variété d'oscillateurs. Pour les matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé des oscillateurs de type Tauc-Lorentz et/ou de type Lorentz pour décrire la permittivité diélectrique (voir relation II.32). Dans le cas des matériaux conducteurs (comme le LSTO), des contributions de type Drude ont

été ajoutées (voir relation II.33). Les fonctions correspondant à ces différents oscillateurs et les paramètres associés sont définis dans les équations II.34, II.35, II.36 et II.37.

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^{n} \varepsilon_j^{Lorentz} + \sum_{j=1}^{n} \varepsilon_j^{Tauc-Lorentz} \quad \text{(II.32)}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^{n} \varepsilon_j^{Lorentz} + \sum_{j=1}^{n} \varepsilon_j^{Tauc-Lorentz} + \varepsilon^{Drude} \quad \text{(II.33)}$$

avec ε_∞ la permittivité à fréquence infinie et $\varepsilon^{\text{Lorentz}}$, $\varepsilon^{\text{Tauc-Lorentz}}$ et $\varepsilon^{\text{Drude}}$ définis par :

$$\varepsilon^L(\omega) = \frac{f.\omega_o^2}{\omega_o^2 - \omega^2 + i \times \Gamma_L \times \omega} \quad \text{(II.34)}$$

Avec ω est la fréquence, ω_0 la fréquence de résonance d'oscillateur, f la force d'oscillateur et Γ_L le coefficient de frottement de Lorentz.

$$\varepsilon_D(\omega) = -\frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i \times \Gamma_D \omega} \quad \text{(II.35)}$$

Où ω_p est la fréquence de résonance plasma et Γ_D est le coefficient de frottement de Drude.

$$\varepsilon_i^{TL}(E) = \begin{cases} 0 \; if \; E \leq E_g \\ \frac{1}{E} . \frac{A.E_0.C.(E-E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2.E^2} \; if \; E > E_g \end{cases} \quad \text{(II.36)}$$

$$\varepsilon_r^{TL}(E) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\chi.\varepsilon_i^{TL}(\chi)}{\chi^2 - E^2} d\chi \quad \text{(II.37)}$$

E_g est l'énergie de gap du matériau, E_0 le centre d'énergie de transition, A/E_0 représente la force d'oscillateur et C est un paramètre relié au coefficient de frottement.

Dans la modélisation des paramètres mesurés Δ et ψ, le critère de convergence entre les courbes expérimentales et simulées (décrites par el modèle d'oscillateurs) est évalué par le coefficient χ^2 :

$$\chi^2 = \sum_{E,\theta} \frac{(\text{Valeur Calculée} - \text{Valeur mesurée})^2}{\text{Valeur mesurée}} \quad \text{(II.38)}$$

II.4 Techniques de caractérisations électriques

II.4.1 Méthode à 4 pointes pour la mesure de la conductivité électrique

Au cours de cette thèse, la résistivité électrique de tous les films minces élaborés pour être des conducteurs électriques a été mesurée à l'aide de la méthode 4 pointes. Cette technique, illustrée sur la figure II.18, permet de mesurer la résistivité électrique ρ dans la direction parallèle à la surface de l'échantillon. Son principe consiste à injecter un courant électrique I sur la surface et d'estimer la tension V induite. Afin de tracer la courbe de la résistivité électrique, on fait varier le courant injecté. La courbe de résistivité mesurée donne deux informations importantes : 1) le type de matériau : conducteur (la caractéristique V(I) est une droite) ou isolant (la caractéristique V(I) n'est pas une droite), 2) la résistivité de l'échantillon en Ohm.cm.

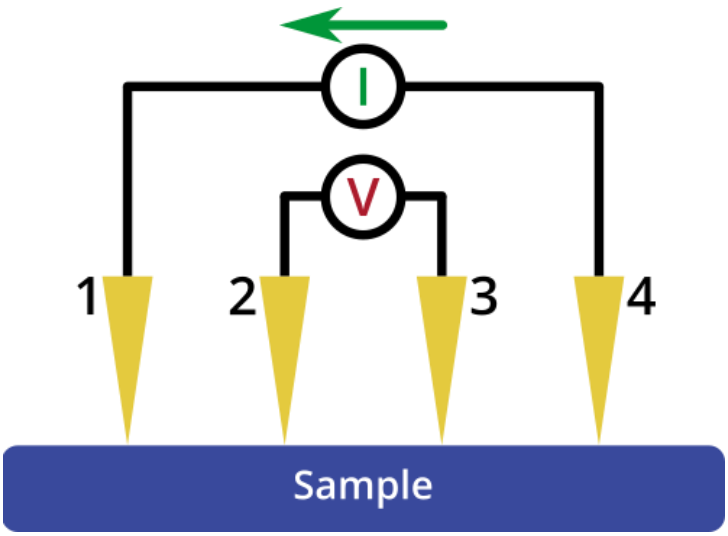


Figure II.18 : principe de la méthode 4 pointes pour la mesure de résistivité [109].

Pour la méthode 4 pointes il existe deux types de mesures possibles, la résistivité d'une couche mince déposée sur un substrat ou bien pour la résistivité d'un matériau massif. Les équations II.39 et II.40 donnent la résistivité déduite à partir de la mesure V/I,

respectivement pour un matériau massif [110] et une couche mince d'une épaisseur d [111].

$$\rho = 2\pi s\left(\frac{V}{I}\right) \qquad \text{(II.39)}$$

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)}\left(\frac{V}{I}\right) \qquad \text{(II.40)}$$

Tel que s est l'espacement entre les pointes.

II.4.2 Effet Hall

La méthode de mesure par Effet Hall est une technique très utile pour la caractérisation des propriétés électriques des matériaux conducteurs et semiconducteurs. Elle permet de remonter à des informations importantes sur l'échantillon : mobilité des porteurs de charges, concentration des porteurs, type de conductivité (type p ou n) et constante de Hall R_H. Les films minces conducteurs synthétisés durant cette thèse ont été mesurés par Effet Hall.

Le principe de cette technique consiste à faire passer un courant électrique dans l'échantillon et à mesurer la différence de potentiel générée dans la direction perpendiculaire à la direction de propagation du courant lors de l'application d'un champ magnétique comme montré dans la figure II.19.

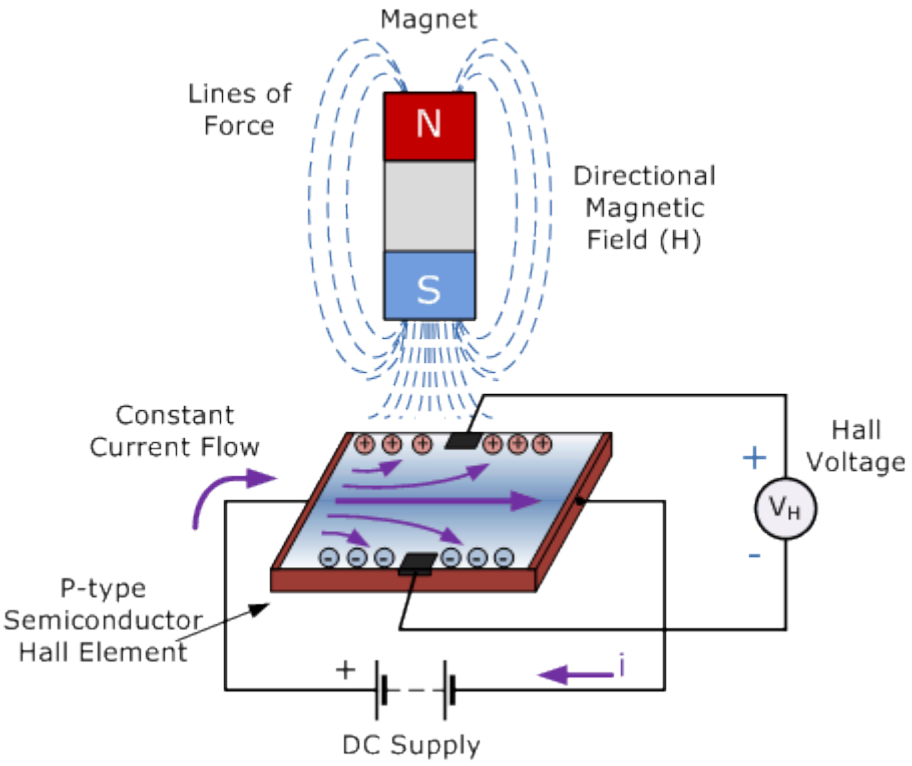


Figure II.19 : principe de la mesure par Effet Hall.

Le champ magnétique appliqué va induire une force de Lorentz s'opposant au déplacement des porteurs de charge, et séparant les trous des électrons. Ceci crée une différence de potentiel appelée tension de Hall V_H. La tension de Hall V_H peut être reliée à la concentration de porteurs de charges et la constante de Hall R_H par les relations II.41 et II.42 :

$$V_H = \frac{B.I}{q.n.d} \qquad \text{(II.41)}$$

$$V_H = \frac{B.I.R_H}{d} \qquad \text{(II.42)}$$

Avec B : induction magnétique, I : courant injecté, n : concentration de porteurs, q : charge des porteurs et d : épaisseur de l'échantillon.

Il est également possible d'estimer la mobilité μ des porteurs si la résistivité électrique ρ est connue, comme exprimé dans la relation II.43.

$$\mu = \frac{n.R_H}{\rho} \qquad \text{(II.43)}$$

III Chapitre 3 : solutions solides (La_xSr_{1-x})TiO_3

III.1 Introduction 62
III.1.1 Le Titanate de Strontium $SrTiO_3$ 62
III.1.1.1 Propriétés structurales 63
III.1.1.2 Propriétés électroniques et diélectriques 64
III.1.2 Solutions solides (La_xSr_{1-x})TiO_3 67
III.1.2.1 Propriétés électriques et optiques 68
III.1.2.2 Propriétés thermoélectriques 70
III.2 Croissance et propriétés structurales 72
III.2.1 Stratégie pour le contrôle de la composition des couches minces de LSTO 72
III.2.1.1 RHEED, XRD et RBS pour la calibration du STO et LTO (composés de référence pour le LSTO) 72
III.2.1.3 XRD et XPS pour le contrôle de la composition des couches de LSTO 76
III.2.2 Propriétés structurales en fonction du taux de La 78
III.3 Propriétés optiques, diélectriques et électriques 82
III.3.1 Mesures de transport 82
III.3.2 Mesures ellipsométriques 84
III.3.2.1 Substrat de STO 85
III.3.2.2 Couches minces de LSTO 87
III.4 Conclusion 92

III.1 Introduction

L'objet du présent chapitre est de présenter les propriétés structurales, diélectriques et électriques des solutions solides (La,Sr)TiO_3 (LSTO), en balayant toute la gamme de composition allant de $SrTiO_3$ (STO) à $LaTiO_3$ (LTO), dans le but notamment d'introduire les chapitres IV et V qui concernent l'étude de superréseaux et de phases homologues de Ruddlesden-Popper basés sur ces composés. Les résultats correspondant à ce chapitre ont été en partie publiés dans les réfs [143] et [149]. Dans la présente section III.1, nous présentons les principaux éléments disponibles dans la littérature concernant les propriétés structurales et diélectriques de ces solutions solides. Les sections suivantes sont consacrées au détail de nos études concernant la croissance et les propriétés structurales de ces composés (section III.2) et de leurs propriétés diélectriques et électriques (section III.3).

III.1.1 Le Titanate de Strontium $SrTiO_3$

Le titanate de strontium STO est l'un des oxydes pérovskites les plus largement étudiés. C'est l'archétype de cette famille de matériaux. Ceci est lié en particulier à ses propriétés physiques ajustables, intéressantes pour plusieurs applications : fabrication d'anodes pour les piles à combustibles [112], détection de gaz [113], photo-catalyse [114,115], réalisation de gaz 2D de forte mobilité quand il est associé au $LaAlO_3$ dans des superréseaux $LaAlO_3/SrTiO_3$ [116], dans la filière microélectronique pour la fabrication de condensateurs [117,118], de varistances [119] et de mémoires résistives [120], …. Le STO est aussi d'une grande importance car il est, sous forme massive, l'un des substrats les plus utilisés pour la croissance épitaxiale d'oxydes pérovskites (voir par exemple [121] pour le cas des oxydes supraconducteurs). Il est enfin l'un des seuls oxydes pérovskites à pouvoir être épitaxié sur Si [37,44] et GaAs [122,123] ouvrant la voie à l'intégration par épitaxie d'un grand nombre d'oxydes fonctionnels sur plateforme semiconductrice [40,124,125,126].

III.1.1.1 Propriétés structurales

Le titanate de strontium est un composé ternaire possédant une structure pérovskite ABO_3, dont la maille est présentée dans la figure III.1. Dans la structure, les atomes de Sr occupent les sites A et les atomes de Ti occupent les sites B, de telle sorte que chaque atome de Ti est lié à 6 atomes d'oxygène, formant des octaèdres TiO_6. Les liaisons Ti-O résultantes forment ainsi des chaines le long des 3 axes principaux du réseau cristallin. Le STO présente une structure ionique avec des valences de +2 et +4 pour les ions de Sr et Ti respectivement, et le cristal peut être considéré comme une structure en feuillets alternant des plans SrO et TiO_2 le long des directions <00l>. Les liaisons de type Sr-O sont fortement ioniques et les liaisons Ti-O sont fortement covalentes. A température ambiante, le STO présente une structure cubique de symétrie $Pm\bar{3}m$, avec un paramètre de maille de 3.905 Å [127].

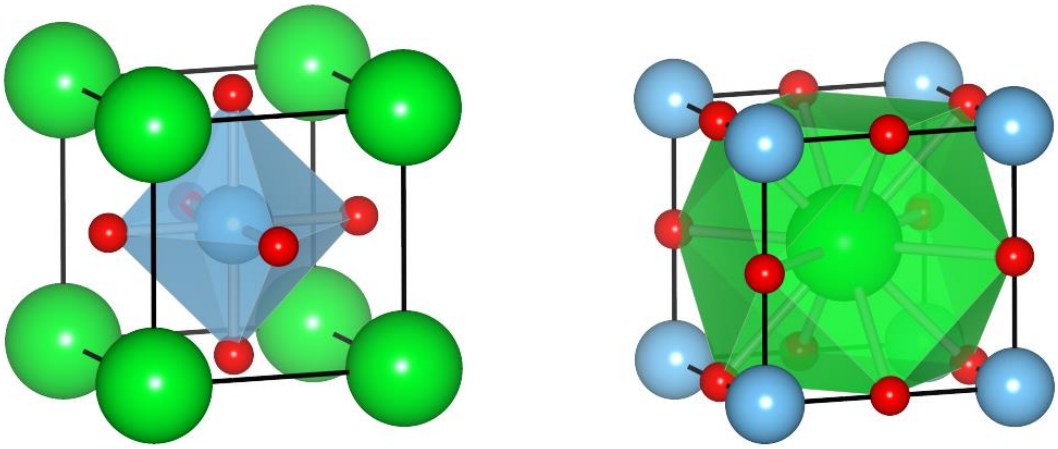


Figure III.1 : maille unitaire du titanate de strontium STO. Les sphères vertes, bleues et rouges représentent respectivement les atomes du Sr, Ti et O [128].

Le STO subit des transitions de phase à différentes températures [129]. A des températures supérieures à 105-110K, le STO présente la phase paraélectrique de symétrie cubique ($Pm\bar{3}m$) discutée ci-dessus. En dessous de 105-110K, la phase stable du STO est quadratique de groupe d'espace I4/mcm. Pour des températures encore plus basses, d'autres transitions de phase existent et font encore l'objet d'études [129]. Le STO peut avoir des propriétés ferroélectriques en dessous de 40 K ou sous contraintes [130,131].

L'une des propriétés marquantes du STO, qu'il partage avec la plupart des autres oxydes pérovskites (voir le chapitre I, section I.1), est la facilité avec laquelle il peut être dopé par substitution. Sa structure cristalline peut en effet accueillir une grande variété d'ions sur les sites A et B, et en particulier des éléments aliovalents (comme le La^{+3} sur les sites A et le Nb^{+5} sur les sites B), et elle peut également tolérer de fortes concentrations de lacunes d'oxygènes. Le STO manifeste un bon comportement conducteur quand il est dopé par des lacunes d'oxygène [132,133] ou bien par des ions aliovalents (comme le Nb^{+5} sur les sites B) [134].

III.1.1.2 Propriétés électroniques et diélectriques

Le STO est un bon isolant électrique (constante diélectrique de 300) avec un gap optique de 3.2 eV [135,136]. Du fait de leur nature covalente, les liaisons Ti-O et le réseau des octaèdres TiO_6 gouvernent les propriétés électroniques et diélectriques du STO, notamment autour du gap [135]. Ainsi, le haut de la bande de valence est formé majoritairement par les états électroniques 2p de l'oxygène, alors que le bas de la bande de conduction est essentiellement formé d'orbitales Ti3d. Toutes les transitions interbandes dans le STO dont l'énergie est inférieure à 10-15 eV mettent en jeu des états électroniques du Ti et de l'oxygène, et ne dépendent qu'indirectement des ions du site A. Dans la figure III.2-a est présentée la structure de bandes du STO, calculée par la méthode LDA (Local Density Approximation) [137]. On remarque notamment que le haut de la bande de valence est situé au point R de la zone de Brillouin, alors que le bas de la bande de conduction est situé au point Γ. Le gap optique du STO est donc indirect (transition R- Γ). Il convient de noter que les énergies des différentes transitions interbandes obtenues par LDA sont toujours sous estimées par rapport aux valeurs expérimentales.

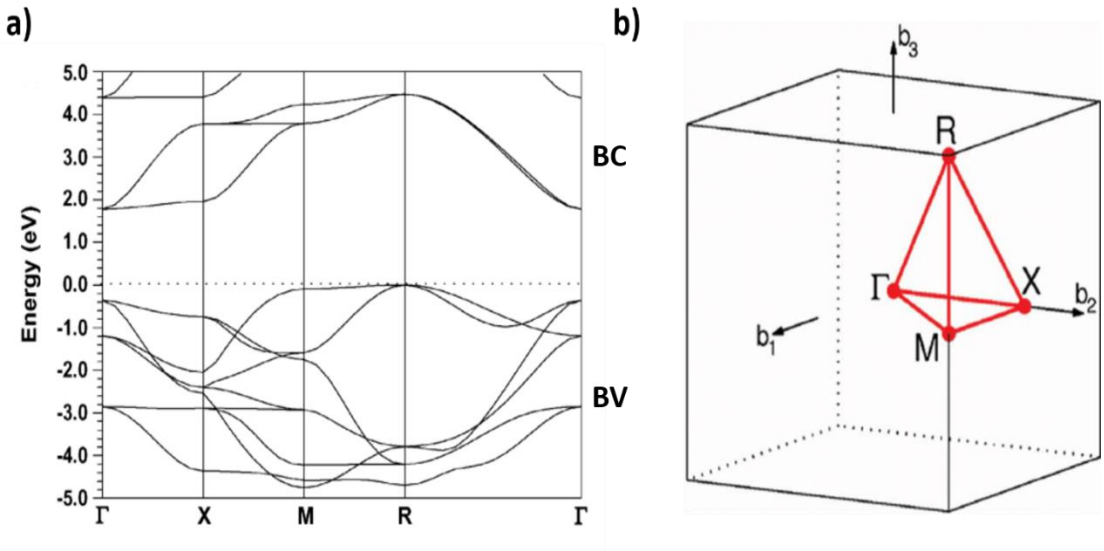


Figure III.2 : a) structure de bandes du STO massif, calculée par la méthode LDA. b) Zone de Brillouin associée [137]

L'ellipsométrie spectroscopique (voir le chapitre II) a été utilisée pour mesurer la permittivité diélectrique du STO et caractériser ses transitions. Les résultats présentés dans la référence [135] en utilisant cette technique sont représentatifs des résultats disponibles dans la littérature concernant la structure de bande et les transitions optiques dans le STO [136,138,139]. Ils sont résumés sur la Fig.III.3 et dans la Tab.III.1. Le STO est transparent jusqu'à son gap optique de 3.2 eV ($\varepsilon i \sim 0$). La permittivité complexe expérimentale (lignes continues) a été simulée avec un modèle d'oscillateurs (lignes pointillées) (voir les détails de ce type d'analyse au chapitre II). Les différentes transitions interbandes du STO, déduites de ce modèle, sont présentées dans le tableau III.1.

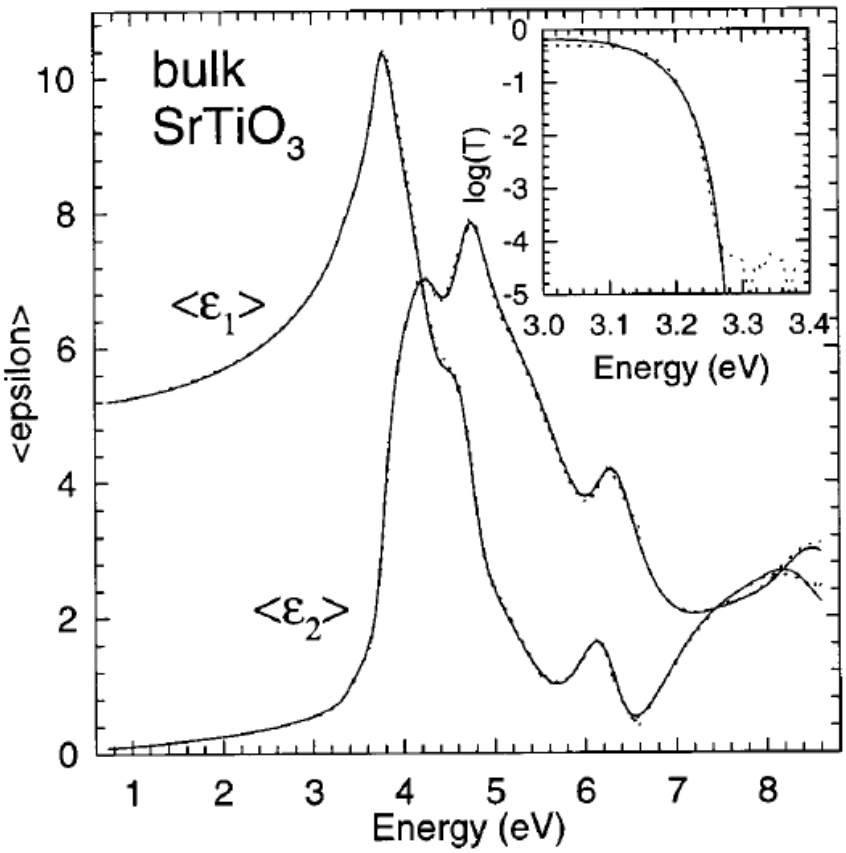


Figure III.3 : permittivité diélectrique complexe du STO massif extraite par éllipsométrie [135]. ε_1 : partie réelle et ε_2 : partie imaginaire. Lignes continues : valeurs expérimentales, lignes pointillées : valeurs calculées avec un modèle d'oscillateur Insert : transmittance T du STO en fonction de l'énergie.

Energie de transition (eV).	Attribution de la transition.
3.20	R-Γ (gap indirect)
3.36	Γ (gap direct)
3.78	Transition entre les sous-niveaux 3d du Ti
4.29	Transition directe au point X ou Γ
4.76	Transition directe au point X
6.15	Transition directe au point M

Tableau III.1 : transitions électroniques interbandes du STO mesurées par ellipsométrie spectroscopique [135].

III.1.2 Solutions solides $(La_xSr_{1-x})TiO_3$

La flexibilité chimique remarquable du STO permet d'ajuster ses propriétés optiques et électroniques, et permet notamment de rendre ce diélectrique très bon conducteur électrique par substitution par des éléments hétérovalents sur les sites A ou B. Ainsi, le STO substitué au Nb ($Sr(Nb_xTi_{1-x})O_3$) est un excellent conducteur de type N [134], et le STO substitué à l'In ($Sr(In_xTi_{1-x})O_3$) est conducteur de type P [140] (avec une mauvaise conductivité cependant, la fabrication d'un oxyde pérovskite bon conducteur de type P reste à ce jour un défi). Par ailleurs, la conductivité de ces solutions solides peut être ajustée en ajustant le taux de substitution. Le STO substitué au La sur le site A ($(La_xSr_{1-x})TiO_3$), qui fait l'objet de cette section, est également un bon conducteur de type N et potentiellement un bon matériau thermoélectrique [20,133,141,142,144], dont les propriétés peuvent être ajustées en faisant varier le taux de substitution en La.

III.1.2.1 Propriétés électriques et optiques

Dans le LSTO, le La de valence +3 substitue le Sr de valence +2 sur le site A, de sorte que chaque atome de La incorporé libère un électron dans la structure [142]. Ceci permet de contrôler la concentration des porteurs de charges libres et donc la conductivité électrique du LSTO par le taux de substitution en La. Il est ainsi possible d'obtenir un bon conducteur électrique pour des compositions en La jusqu'à 25-30%, avec une conductivité maximale de l'ordre de 10^4 $S.cm^{-1}$ à température ambiante [20,141,143], une densité de porteurs pouvant atteindre 10^{22} cm^{-3} [133,142,144,145,146,147] et une mobilité pouvant aller jusqu'à 10^4 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ [142]. Le LSTO peut même être un supraconducteur à basses températures [148]. De plus, le LSTO est transparent dans une large gamme spectrale [133,143,149], ce qui en fait un excellent matériau pour la plasmonique infrarouge, comme le montrent nos résultats présentés dans la suite de ce chapitre (section III.3).

Au-delà d'environ 30% de La, le LSTO monocristallin en couche mince devient instable et ne supporte en particulier plus les recuits d'oxydation menés après la croissance et nécessaires pour compenser les lacunes d'oxygène. Les seules études disponibles pour de telles concentrations concernent des poudres ou des monocristaux obtenus par la méthode de croissance de la zone flottante (Floating Zone Method) [141]. Dans la figure III.4 est représentée la résistivité électrique des monocristaux de LSTO en fonction de la température pour différents taux de substitution de La (entre 0.5-1 de fraction atomique de La) [141]. Pour des compositions en La comprises entre 0.5 et 0.95, le comportement de la résistivité est caractéristique au matériau métallique. Par contre, au contraire de ce qui est observé dans la gamme de composition 0-20%, la résistivité augmente quand le taux de La augmente. Pour une composition en La supérieure à 0.95 et jusqu'au $LaTiO_3$ pur, le matériau devient isolant.

Ce comportement est dû à une transition de Mott ayant lieu pour des compositions en La comprises entre 0.95 et 1 [141,150,151] : à forte concentration de La, les interactions entre les porteurs libres augmentent tout d'abord, ce qui conduit à une augmentation de la résistivité, puis deviennent tellement fortes que les charges restent localisées sur les noyaux atomiques : le $LaTiO_3$ est ainsi un isolant de Mott avec un gap optique de 0.2 eV [152]. A température ambiante, le $LaTiO_3$ adopte une structure orthorhombique de type $GdFeO_3$ [153] (figure III.5).

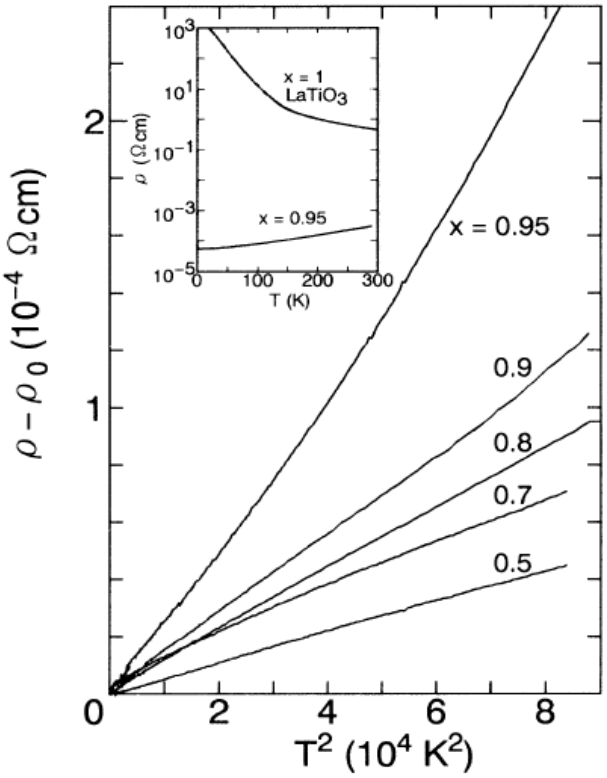


Figure III.4 : résistivité électrique en fonction du carré de la température, présentée pour des monocristaux du LSTO de composition en La variable [141].

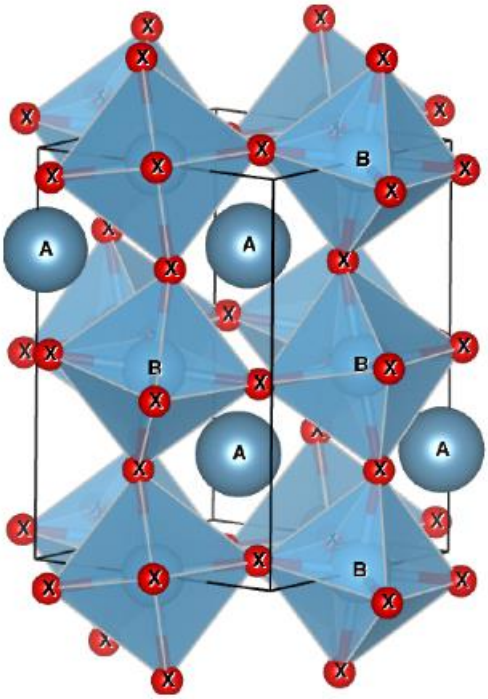


Figure III.5 : structure orthorhombique du $LaTiO_3$ à température ambiante avec les octaèdres TiO_6 distordus. A et B représentent respectivement les atomes de La et le Ti.

La spécificité du LTO est liée aux interactions coulombiennes entre ses électrons de valence (électrons de la couche $3d^1$ du Ti). Ces interactions induisent par exemple un ordre des moments de spin qui conduit à l'existence d'une phase antiferromagnétique pour des températures inférieures à 146K. Les écarts à la composition stœchiométrique rendent quant à eux le matériau métallique [154,155].

III.1.2.2 Propriétés thermoélectriques

Actuellement, le marché des modules thermoélectriques pour la récupération d'énergie thermique est dominé par les composés à base de tellurures (*e.g.* Bi_2Te_3, Sb_2Te_3) [156,157], du fait de leurs excellentes propriétés thermoélectriques. Cependant, ces matériaux présentent aussi certains désavantages: présence d'éléments toxiques et rares (donc coûteux) comme le Te, instabilité chimique (à cause de la volatilité de Bi et Te notamment et de leur oxydation à l'air), …etc [158,159]. La recherche de nouveaux matériaux pouvant remplacer ces matériaux thermoélectriques de référence est donc un enjeu important et, dans ce contexte, le LSTO présente un fort potentiel. En effet, il est stable chimiquement, les éléments qui le composent sont relativement abondants [159], ses propriétés sont contrôlables par la composition chimique, et il est moins toxique que les composés à base de Te. Des études, relativement récentes sur couches minces épitaxiées, illustrent ses bonnes propriétés thermoélectriques [141,143,144,160]. La figure III.6 présente les propriétés thermoélectriques (coefficient Seebeck S et facteur de puissance thermoélectrique $S^2\sigma$ avec σ la conductivité électrique) mesurées pour des couches minces à base de LSTO, en fonction de la concentration de porteurs de charges libres [20].

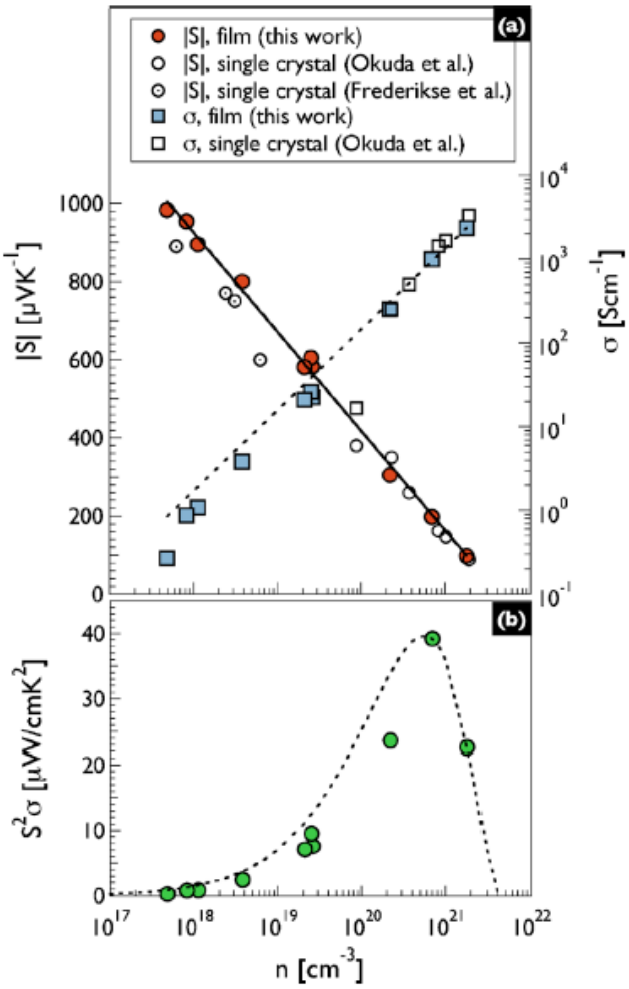


Figure III.6 : propriétés électriques et thermoélectriques de films minces de LSTO en fonction de la concentration de porteurs de charges : conductivité électrique σ, coefficient Seebeck S et facteur de puissance thermoélectrique $S^2\sigma$. Les mesures ont été faites à température ambiante [20].

Le facteur de puissance thermoélectrique présente un maximum pour une concentration de porteurs de ~7 10^{20} cm^{-3} (4-10 10^{20} cm^{-3} [20,144]). Cette valeur maximale, ≃ 40 $\mu W.cm^{-1}.K^{-2}$) est comparable aux meilleures valeurs obtenues avec Bi_2Te_3, ce qui montre l'intérêt du LSTO pour cette application, à condition cependant de diminuer sa conductivité thermique, plus forte que celle du Bi_2Te_3 [161] pour avoir un facteur de mérite thermoélectrique ZT compétitif.

III.2 Croissance et propriétés structurales

III.2.1 Stratégie pour le contrôle de la composition des couches minces de LSTO

La croissance de couches minces de LSTO de composition contrôlée est particulièrement délicate, d'une part car ce composé comporte quatre éléments, et d'autre part car les sources d'épitaxie par jets moléculaires pour le La, le Sr et le Ti sont bien moins matures que celles utilisées pour les semiconducteurs III-V par exemple : elles dérivent et ne sont pas reproductibles, notamment sous pression partielle d'oxygène [[162],163,164,165]. Pour parvenir à contrôler la composition des couches minces de LSTO, nous avons combiné plusieurs techniques de caractérisation complémentaires, in-situ et ex-situ: RHEED, réflectométrie des rayons X (XRR), XRD, spectroscopie de photoémission des rayons X (XPS) [166,167] et spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS). Les stratégies et méthodes employées sont décrites dans cette section. Le principe général consiste à calibrer d'abord les compositions du STO (x = 0 dans $La_xSr_{1-x}TiO_3$) et du LTO (x = 1). La connaissance de ces deux points permet ensuite d'obtenir n'importe quelle composition x, à condition que les flux des cellules ne dérivent pas, ou de connaître des points de repère permettant de gérer ces dérives.

III.2.1.1 RHEED, XRD et RBS pour la calibration du STO et LTO (composés de référence pour le LSTO)

Afin de calibrer les deux composés de référence le STO et le LTO, la première étape consiste à réaliser une approche grossière en utilisant le RHEED. En effet, l'excès d'élément A ou B conduit à des signatures spécifiques dans les diagrammes RHEED, comme le montre les Fig.III-7 (a) et III-8 (a).

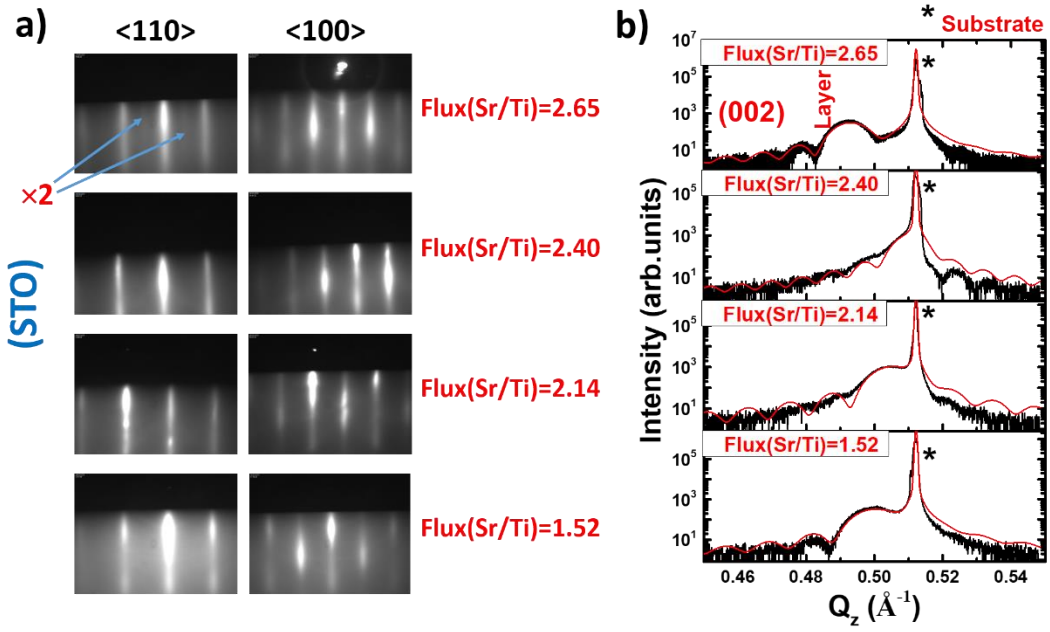


Figure III.7 : clichés RHEED (a) et diagrammes XRD (b) de couches minces de STO épitaxiées sur des substrats de STO en utilisant différents rapports de flux Sr/Ti. Sur les diagrammes XRD les courbes noires et rouges correspondent, respectivement, à la mesure et la simulation. Les valeurs données pour ces rapports sont arbitraires, et correspondent aux rapports des flux mesurés à la jauge Bayard-Alpert. Le rapport Sr/Ti stœchiométrique se situe un peu en dessous de 2.4 pour cette série.

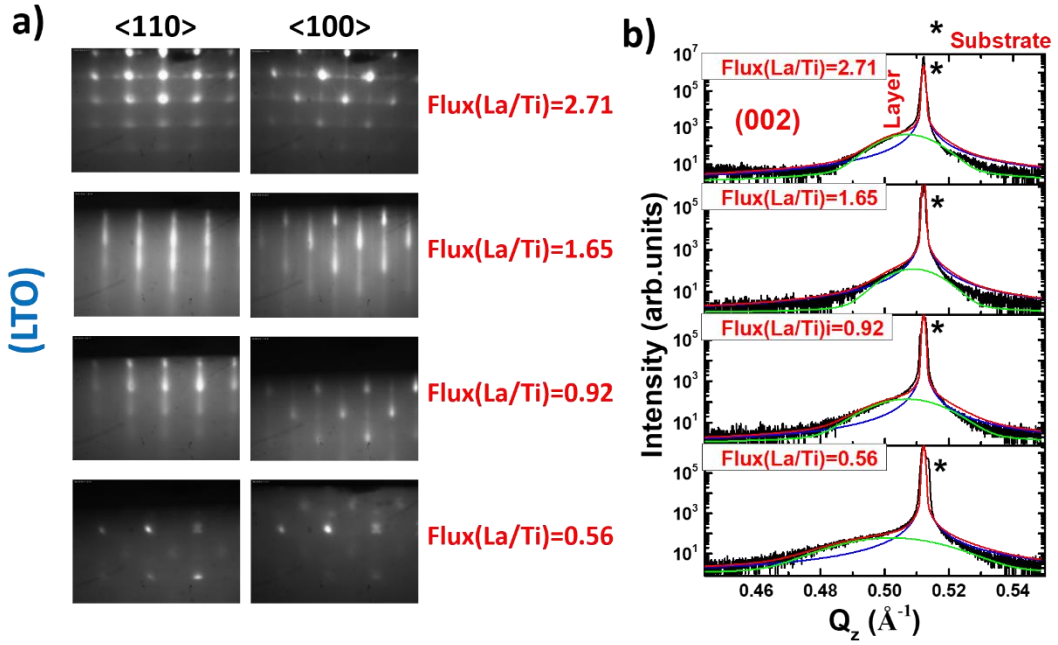


Figure III.8 : clichés RHEED (a) et diagrammes XRD (b) de couches minces de LTO épitaxiées sur des substrats de STO en utilisant différents rapports de flux La/Ti. Sur les diagrammes XRD la mesure est représentée par les courbes noires, et la simulation est représentée par les courbes rouges (réflexion totale : substrat + couche), vertes (réflexion de la couche) et bleues (réflexion du substrat). Les valeurs données pour ces rapports sont arbitraires, et correspondent aux rapports des flux mesurés à la jauge Bayard-Alpert. Le rapport La/Ti stœchiométrique se situe autour de 1.6 pour cette série.

On voit en particulier, dans le cas du STO, qu'un excès de Sr conduit à une reconstruction x2 sur l'azimut <110>, alors qu'un excès de Ti conduit à une amorphisation de la couche (le contraste RHEED diminue). Dans le cas du LTO, les écarts à la stœchiométrie conduisent à une rugosification des couches minces détectable en RHEED. La principale difficulté de cette approche grossière est de réagir suffisamment rapidement lorsque les signatures RHEED sont détectées, avant que la dégradation de la qualité de la couche mince ne permette plus de poursuivre la croissance de la couche mince.

Une fois que cette approche grossière basée sur le RHEED est réalisée, on raffine la calibration en fabriquant des séries de couches minces en faisant varier le rapport A/B autour du rapport stœchiométrique déterminé en RHEED. Ces couches minces sont analysées par XRD, ce qui permet de mesurer leur paramètre de maille. Ce dernier est sensible à la composition : tout écart à la stœchiométrie ($A/B \neq 1$) résulte en une extension du paramètre de maille des pérovskites ABO_3 car il renforce les répulsions

électrostatiques entre atomes proches voisins dans la structure [168,169]. Le point stœchiométrique est déterminé par l'échantillon dont le paramètre de maille est le plus faible (figure III.9).

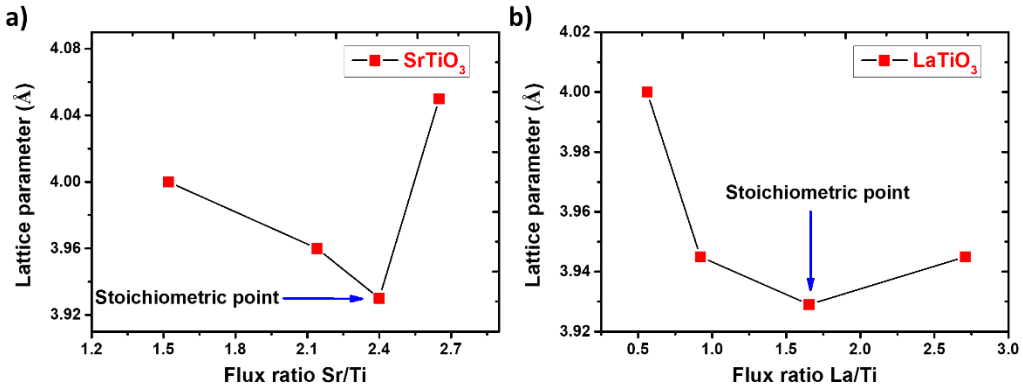


Figure III.9 : évolution du paramètre de maille (hors plan) en fonction des rapports de flux atomiques A/B utilisés pendant la croissance, pour la série d'échantillons de calibration présentée dans les figures III.7 et III.8.

Parfois, afin de compléter la calibration du STO et LTO une analyse RBS est nécessaire, notamment après chaque ouverture du bâti d'épitaxie en raison des changements importants apportés aux conditions de croissance. La technique RBS est une technique de caractérisation permettant d'estimer la composition chimique des échantillons. Dans la figure III.10 on montre un exemple d'une analyse RBS (réalisée dans un autre laboratoire) effectuée pour deux échantillons de calibration STO et LTO, après une première mise au point avec le RHEED et la diffraction des rayons X. D'après l'analyse RBS, les deux couches de LTO et de STO sont plus ou moins stœchiométriques, si on prend en compte l'erreur expérimentale propre à la technique. Ce qui vient confirmer les résultats d'analyses de calibration RHEED et XRD.

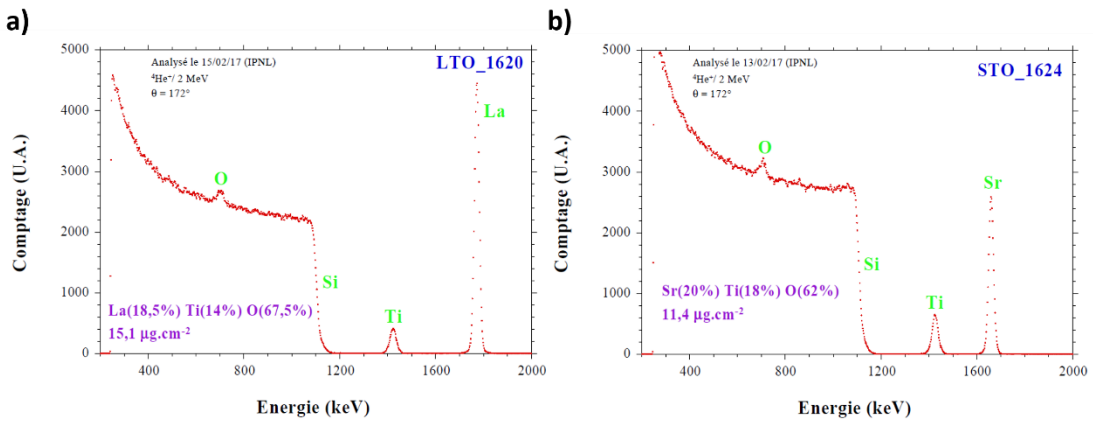


Figure III.10 : analyse de la composition chimique des échantillons de calibration par la technique RBS. a) et b) présentent respectivement les résultats obtenus pour une couche de LTO déposée sur un substrat de Si et une couche de STO déposée sur un substrat de Si.

III.2.1.3 XRD et XPS pour le contrôle de la composition des couches de LSTO

Pour le contrôle de la composition des films minces de LSTO, on se base essentiellement sur des analyses XRD et XPS. La XRD peut servir de moyen permettant de vérifier la proportion de La incorporée car dans les composés LSTO, le paramètre de maille dépend de la composition et suit grossièrement une loi de Végard [170] : $a_{LaxSr(1-x)TiO3} \approx x.a_{LTO} + (1-x).a_{STO}$. Ceci est illustré sur la figure III.11. Le paramètre de maille de LSTO augmente quasi-linéairement avec le taux de La.

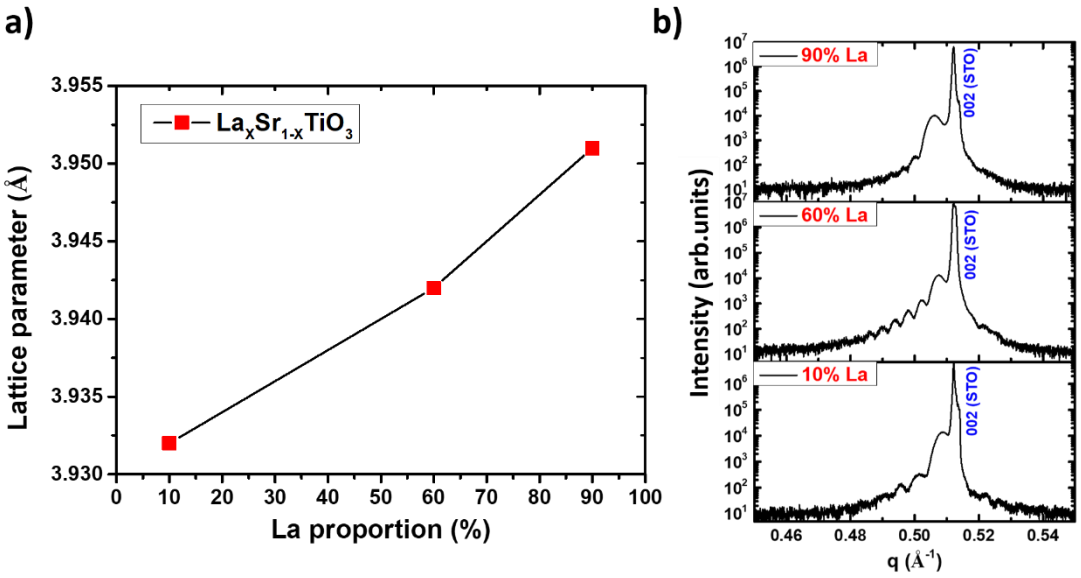


Figure III.11 : mesures XRD du paramètre de maille (hors plan) pour des films minces de LSTO, élaborés avec différents taux de substitution de La. a) et b) représentent respectivement l'évolution du paramètre de maille hors plan et le diagramme de diffraction autour des réflexions (002) en fonction du taux de La.

L'XPS permet quant à elle une mesure directe de la composition [166,167], avec une précision limitée cependant à quelques %. Par ailleurs, l'XPS ne donne accès aux propriétés chimiques du matériau que dans les premiers nanomètres sous la surface. Dans la figure III.12 est présenté un exemple d'une analyse XPS réalisée pour une couche de LSTO déposée sur un substrat de STO.

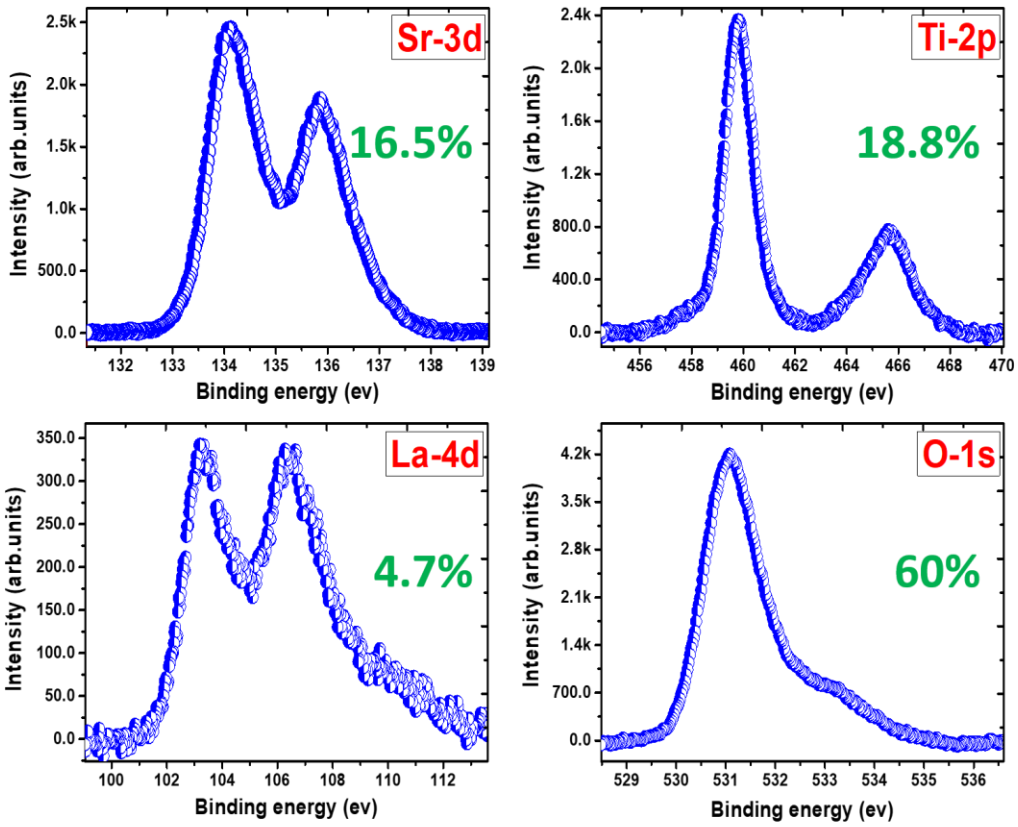


Figure III.12 : analyse XPS d'un film mince à base de $La_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$. Les chiffres en verts indiquent les fractions atomiques déduites pour chaque élément.

A noter en conclusion que les méthodes décrites dans cette section ne sont efficaces que si les flux émanant des cellules sont stables, ce qui n'est généralement pas le cas. La fabrication des échantillons nécessite donc de fréquentes recalibrations, ce qui complique l'obtention de séries cohérentes.

III.2.2 Propriétés structurales en fonction du taux de La

En utilisant la méthode décrite ci-dessus, des échantillons avec des taux de substitution de La allant de 0 à 100% ont été élaborés. Tous les films de LSTO ont été déposés sur des substrats de STO, et en fonction du type de mesures prévues ultérieurement, des substrats de STO non dopés (isolants) ou bien dopé Nb (conducteurs) ont été utilisés. La température optimale pour la croissance des couches de LSTO a été fixée entre 500 et 600 °C et les vitesses de dépôts utilisées variaient entre 1 et 2 monocouches/minute.

Avant chaque dépôt, un recuit d'environ 15 minutes du substrat, sous pression d'oxygène (10^{-7} Torr) et à température de croissance (entre 500-600 °C) est réalisé dans le réacteur, permettant une décontamination de la surface par dégazage. Dans les figures III.13 et III.14 sont présentés les résultats de caractérisations structurales (XRD, RHEED et TEM (microscopie électronique en transmission)), obtenus pour des films minces de LSTO d'épaisseur variant entre15 et 30 nm. La figure III.13 montre que toutes les couches sont épitaxiées (avec seulement des réflexions de type 00L (voir la figure III.13-b)) et présentent une bonne qualité cristalline (mosaïcités mesurées < 1°). Les pics de diffraction présentent des franges de Pendellösung (figure III.13-a), ce qui atteste du caractère abrupt et plat de la surface et de l'interface avec le substrat. Dans la figure III.13-c, le paramètre de maille hors plan (direction de croissance) des couches LSTO est tracé en fonction du taux de La. Il augmente avec le taux de La, ce qui est cohérent avec le fait que le La présente un rayon atomique plus grand que le Sr, et en bon accord avec ce qui a été rapporté dans la littérature [116,133,171].

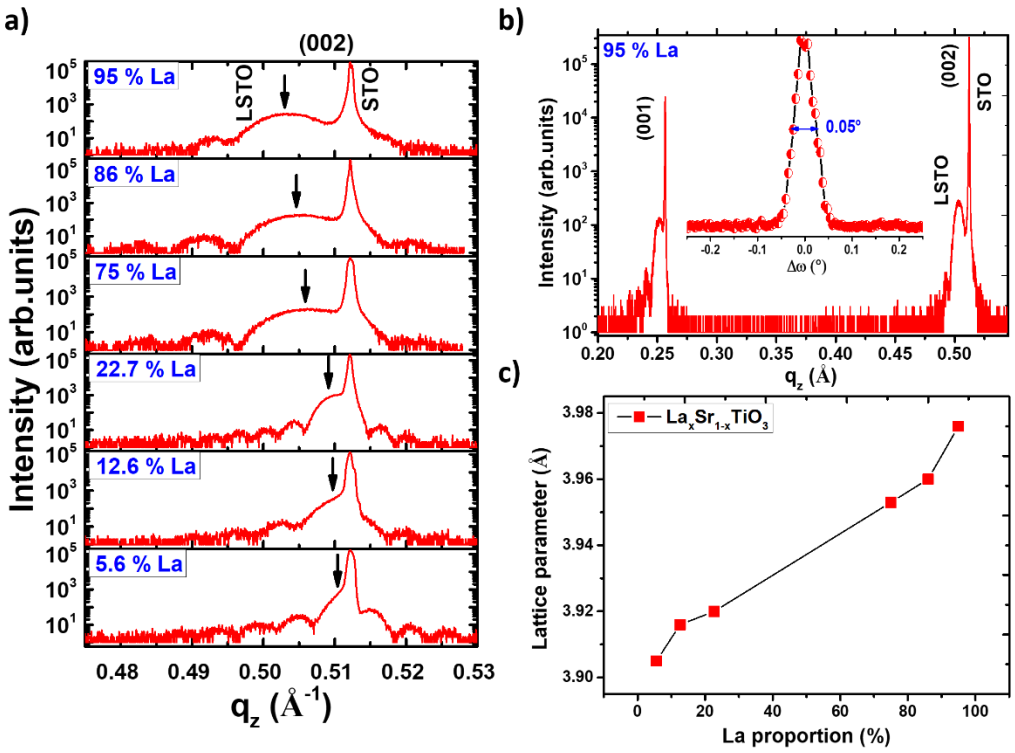


Figure III.13 : analyses XRD menées sur les films minces de LSTO. a) Diagrammes de diffraction obtenus autour de la réflexion (002) du LSTO. b) diagramme de diffraction correspondant à une couche de LSTO contenant 95 % de La, mesuré pour une large fenêtre de balayage. c) évolution du paramètre de maille hors plan en fonction du taux de La.

Les images TEM de la figure III.14 (réalisées par J. Gazquez, ICMAB Barcelone) confirment l'excellente qualité cristalline du LSTO. La présence de surintensités sur les images RHEED des échantillons les plus riches en La (75% et au-delà) tendent cependant à indiquer que le La ségrège en surface pour ces échantillons.

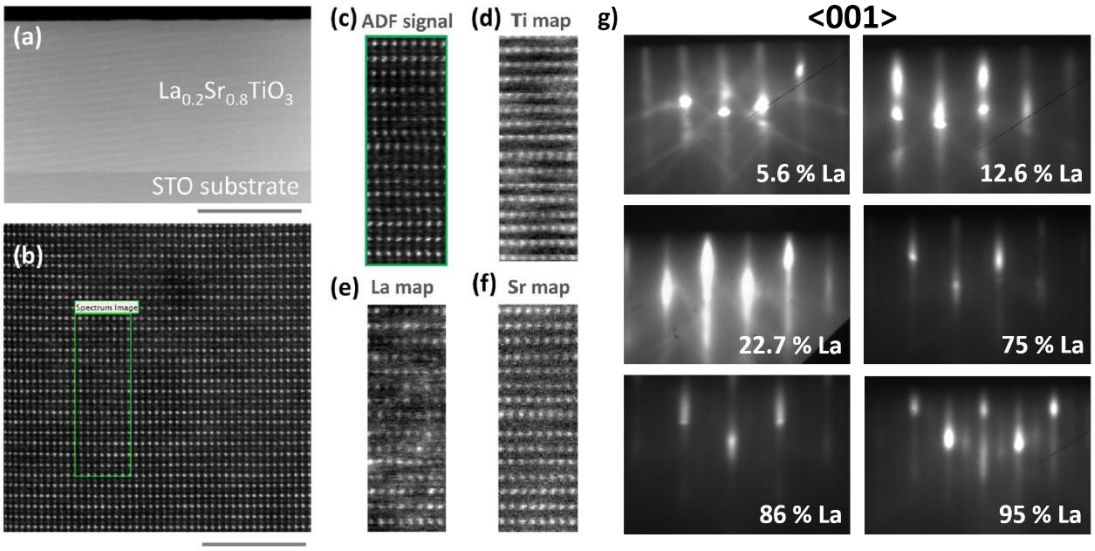


Figure III.14 : a) et b) : images TEM (effectuées par J. Gazquez, ICMAB Barcelone) d'une couche de LSTO (contenant 20% de La) épitaxiée sur STO. c), d), e) et f) images TEM prises en mode ADF, EELS de cet échantillon [143], g) images RHEED selon l'azimut <001>, relevées en fin de croissance pour des couches de LSTO à différents taux de La.

Dans les conditions d'élaboration de ces couches minces, et notamment du fait de la faible pression d'oxygène utilisée pendant la croissance (10^{-7} Torr), le matériau contient une quantité significative de lacunes d'oxygène. Pour remédier à ce problème des recuits dans un environnement oxydant sont requis, pour compenser le dopage de type N associé à ces lacunes [133]. Le substrat lui-même est rendu conducteur lors de la croissance de la couche mince, car il est chauffé sous faible pression partielle d'oxygène dans le réacteur. Nous avons utilisé des recuits d'environ 1H sous air à 450°C, réalisés dans un four tubulaire. Ces recuits suffisent pour compenser les lacunes d'oxygène dans la couche mince de LSTO et dans le substrat de STO, rendant ces derniers isolants (ce qui peut par exemple être vérifié par des mesures de résistivité (par la méthode 4 pointes appliquée en face arrière, voir le chapitre II). Ces recuits dégradent la structure des couches minces de LSTO contenant plus de 30% de La, comme le montre la Figure III.15.

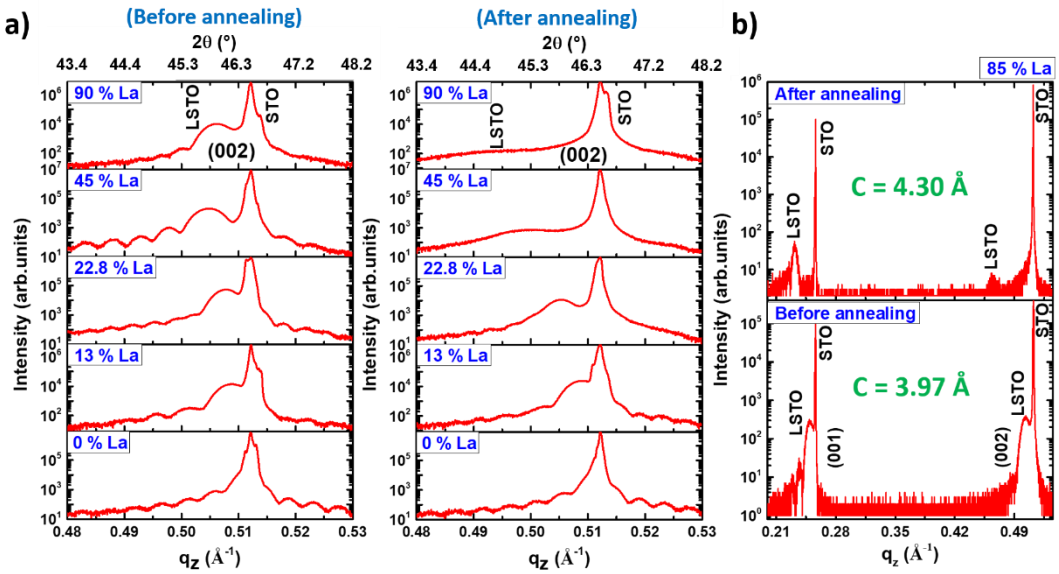


Figure III.15 : a) diagrammes de XRD autour de la réflexion (002), pour une série de films minces de LSTO (avec 0, 13, 22.8, 45 et 90% de La) de 15 nm d'épaisseurs avant et après recuit d'une heure, sous air et à 450°C. b) diagrammes pour une large fenêtre de scan, obtenus pour une couche mince LSTO à 85 % de La avant et après recuit.

Si on compare les diagrammes de diffraction obtenus pour les deux séries avant et après recuit (figure III.15-a), on peut voir que pour des taux de La inférieurs à 22.8 % environ, la forme et la position du pic de diffraction correspondant à la couche de LSTO ne sont pas affectés par le recuit. Par contre, pour des taux de La supérieurs (les deux échantillons à 45 et 90% de La) le recuit conduit à un élargissement et un décalage du pic de diffraction du LSTO. Les diagrammes de diffraction de la Fig.III.15-b), obtenus pour une couche LSTO à 85 % de La et mesurés pour une large fenêtre de balayage 2θ/θ, avant et après recuit permettent de mieux comprendre l'effet du recuit. En particulier, après recuit la réflexion (001) devient plus intense que la réflexion (002), ce qui suggère une transition pendant le recuit vers une nouvelle phase, que nous n'avons pas cherché à identifier. Les propriétés électriques des couches minces de LSTO recuites contenant plus de 30 à 40% de La étant mauvaises, nous avons considéré cette composition comme une composition limite, à ne pas dépasser.

III.3 Propriétés optiques, diélectriques et électriques

Dans cette section, nous présentons les études des propriétés électriques, diélectriques et optiques des couches minces de LSTO, basées sur des mesures de transport (effet Hall et conductivité 4 pointes) et d'ellipsométrie spectroscopique.

III.3.1 Mesures de transport

Des mesures de transport ont été réalisées pour des films minces de LSTO de 15 à 20 nm d'épaisseurs, et contenant de 5 à 20% de La, épitaxiés sur substrats de STO isolant : résistivité électrique, mobilité, concentration de porteurs et coefficient Seebeck. Les épaisseurs (déterminées par XRD et ellipsométrie) ainsi que la composition en La (extraite par XPS) de ces couches de LSTO sont regroupés dans le tableau III.2.

Couches de LSTO			
Echantillon	**% La** *(XPS)*	**Epaisseur (nm)** *(XRR)*	*(ellipso)*
L-5%	**5** ± *1*	**17.0** ± *0.3*	**16.9** ± *0.8*
L-10%	**12** ± *1*	**15.6** ± *0.3*	**14.6** ± *0.4*
L-20%	**22** ± *1*	**23.7** ± *0.6*	**22.8** ± *0.2*

Tableau III.2 : informations structurales (épaisseur et taux de La) correspondant aux trois couches de LSTO considérées. Les compositions en La ont été mesurées par XPS (analyse quantitative à partir des intensités de piques de photoémission), et les épaisseurs ont été mesurées par XRR et par ellipsométrie.

La résistivité électrique, la mobilité et la concentration de porteurs de charges mesurées par effet Hall sont présentées sur la figure III.16.

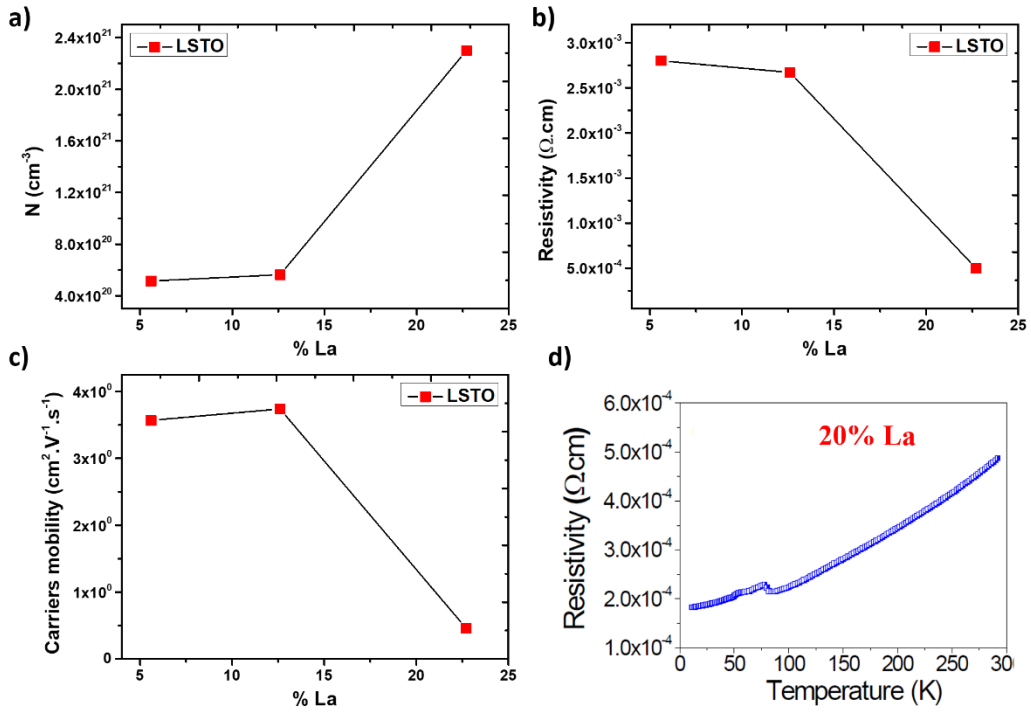


Figure III.16 : propriétés électriques de couches minces de LSTO/STO mesurées par effet Hall. a) concentration de porteurs de charges (N), b) résistivité et c) mobilité mesurés à température ambiante [149]. d) Résistivité électrique mesurée à l'ILM (Institut lumière matière_Lyon) en fonction de la température pour l'échantillon contenant 22% de La [143].

Tous les échantillons présentent un comportement conducteur, avec des résistivités faibles (entre 10^{-4} et 10^{-3} Ω.cm), comparables à l'état de l'art [20,141]. Comme attendu, la concentration de porteurs augmente avec la concentration en La. L'écart à la linéarité observé sur la Fig.III.16.a est liée aux incertitudes de mesure, et notamment à la composition en La, estimée par XPS. La mobilité des porteurs, de l'ordre de 3-4 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ pour des compositions en La de 5-13 % est plus faible pour une composition en La de 22%. Ces valeurs sont cohérentes avec la littérature [133,172]. La chute de la mobilité des porteurs de charges quand le taux de La augmente au-delà de 13% est probablement liée à l'augmentation des interactions coulombiennes entre les porteurs de charges.

Dans une étude faite, dans le cadre de cette thèse, sur les propriétés thermoélectriques des films minces à base de LSTO, une série de trois échantillons dont le taux de La varie entre 20-30 % (22.7, 27.9 et 29.2 %) a été utilisée pour mesurer l'effet Seebeck

(grâce à une expérience développée à l'INL) et la conductivité électrique, et les résultats sont montrés dans la figure III.17.

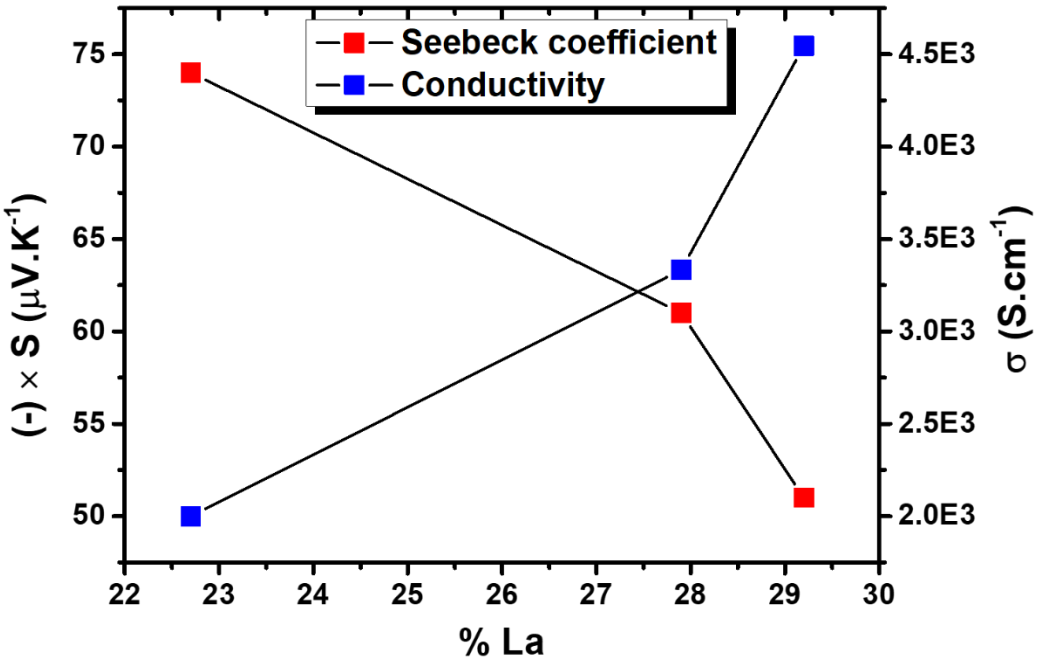


Figure III.17 : coefficient Seebeck et la conductivité électrique mesurés à température ambiante pour des couches de LSTO en fonction du taux de La.

D'après le graphe de la figure III.17, toutes les valeurs du coefficient Seebeck mesurées sont négatives, ce qui confirme un dopage de type N. Quand le taux de La augmente, le coefficient Seebeck diminue et la conductivité électrique augmente, en bon accord avec la littérature [20,144,173]

III.3.2 Mesures ellipsométriques

Dans cette section, nous présentons une étude des propriétés diélectriques et électriques des couches minces de LSTO , basée sur l'exploitation de mesures d'ellipsométrie spectroscopique (voir section II.3.4 pour le détail de la méthode). Nous commençons par présenter les résultats obtenus avec un substrat de STO massif, qui servira de référence pour l'étude des couches dopées au La, et dont la permittivité, déduite de

l'ellipsométrie, sera injectée dans le modèle de couche mince utilisé pour l'interprétation des mesures faites sur les échantillons de LSTO/STO (cf section II.3.4.2).

III.3.2.1 Substrat de STO

Le substrat de STO considéré ici a été recuit dans le réacteur MBE à la température de croissance sous 10^{-7} torr d'O_2 pendant 3 heures, pour simuler la croissance d'une couche mince de LSTO et son impact sur la formation de lacunes d'oxygène dans le substrat (voir la section III.2.2), lacunes susceptibles d'avoir une influence sur la permittivité diélectrique du STO. Comme le substrat est d'épaisseur très grande en regard de la longueur d'onde pour toute la gamme spectrale considérée et qu'il est parfaitement plat, (rugosité < 3 Å), la mesure des coefficients ellipsométriques Δ et ψ permet une détermination directe de la permittivité complexe, sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un modèle d'oscillateur (voir le chapitre II). Cependant, afin de remonter à des informations sur la structure électronique de l'échantillon, l'application d'un modèle d'oscillateur est intéressante. La figure III.18 présente les coefficients Ic et Is mesurés et calculés avec le modèle d'oscillateurs. Ic et Is sont reliés aux paramètres ellipsométriques Δ et ψ par $Ic = Sin(2\psi).Cos(\Delta)$ et $Is = Sin(2\psi).Sin(\Delta)$.

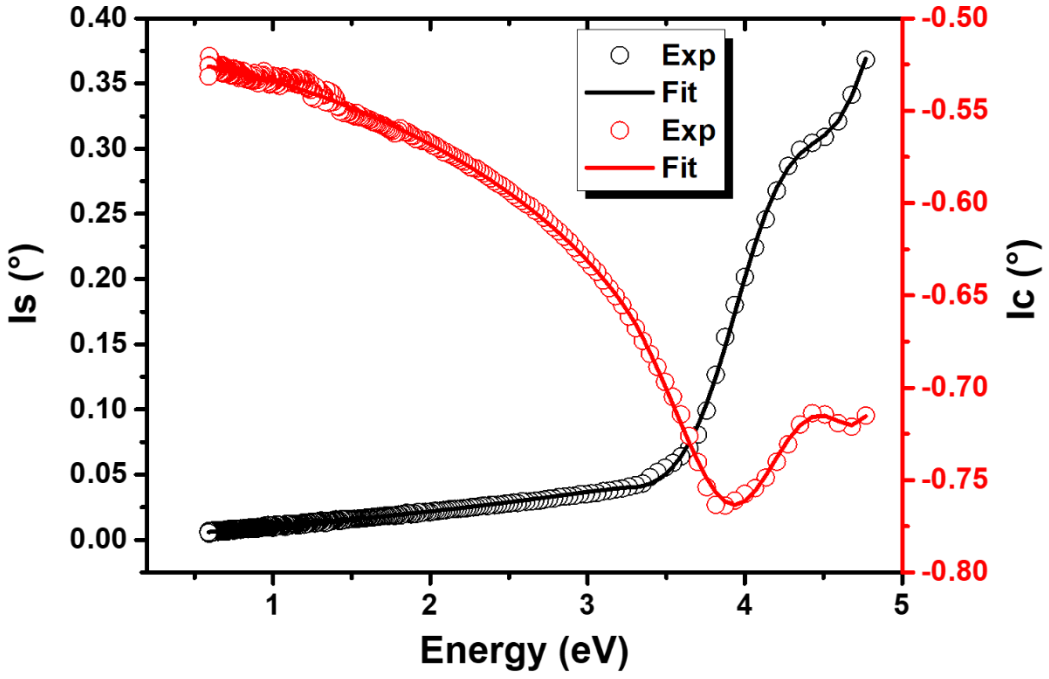


Figure III.18 : courbes expérimentales (cercles) et simulées (lignes) des coefficients ellipsométriques Is (courbes noires) et Ic (courbes rouges), obtenues pour un substrat de STO avec un angle d'incidence fixé à 55°.

L'accord entre modèle et expérience est excellent (critère de convergence $\chi^2 = 0.034$, très proche de 0, valeur qui représente un accord parfait entre modèle et expérience, voir la définition de χ au chapitre II). Le modèle utilisé comporte un oscillateur de Lorentz (voir description du modèle dans le chapitre II) centré à 0.71 eV sous le gap (transition associée à la présence de lacunes d'oxygène), et 3 oscillateurs de Tauc-Lorentz associés à un gap optique de 3.22 eV (tableau III.3).

Sample	ε_∞	Eg (eV)	Lorentz			Tauc-Lorentz 1			Tauc-Lorentz 2			Tauc-Lorentz 3		
			f	ω_0 (eV)	Γ_L (eV)	A (eV)	E_0 (eV)	C (eV)	A (eV)	E_0 (eV)	C (eV)	A (eV)	E_0 (eV)	C (eV)
STO-sub	1.16	3.22	1.87	0.71	0.80	569	3.85	1.32	4.03	4.27	0.17	0.59	7.51	0.54

Tableau III.3 : Paramètres des oscillateurs (voir description dans chapitre II) utilisés pour le modèle simulant les coefficients ellipsométriques Is e Ic (figure III.18), obtenus pour un substrat du STO.

Ces résultats sont tout à fait cohérents avec la littérature (voir en particulier le tableau III.1) [135,136], et la permittivité complexe du substrat de STO obtenue est présentée sur la figure III.19.

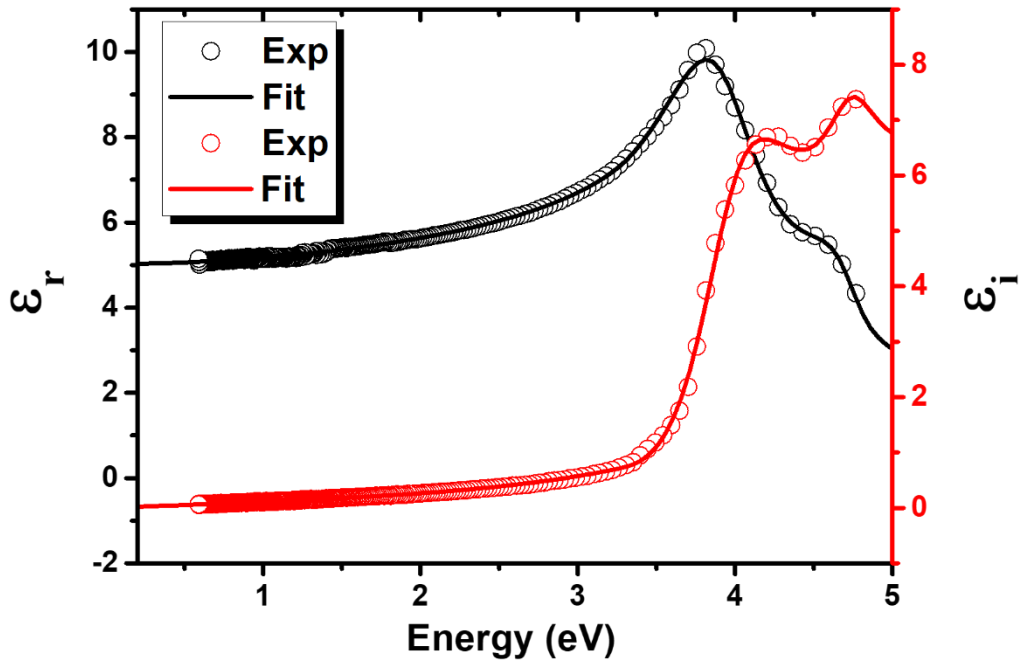


Figure III.19 : permittivité diélectrique du STO mesurée par ellipsométrie. Points : mesure directe sans modèle obtenue pour un angle d'incidence de 55°, lignes : permittivité déduite du modèle d'oscillateur.

III.3.2.2 Couches minces de LSTO

Les couches minces de LSTO étudiées à la section III.3.1, et dont les caractéristiques sont rappelées dans le tableau III.2, ont été mesurées par ellipsométrie spectroscopique

La permittivité diélectrique complexe de ces échantillons a été déduite en comparant les mesures à un modèle de couche mince comprenant un certain nombre d'oscillateurs. L'accord entre modèle et expérience est excellent, comme le montre la figure III.20

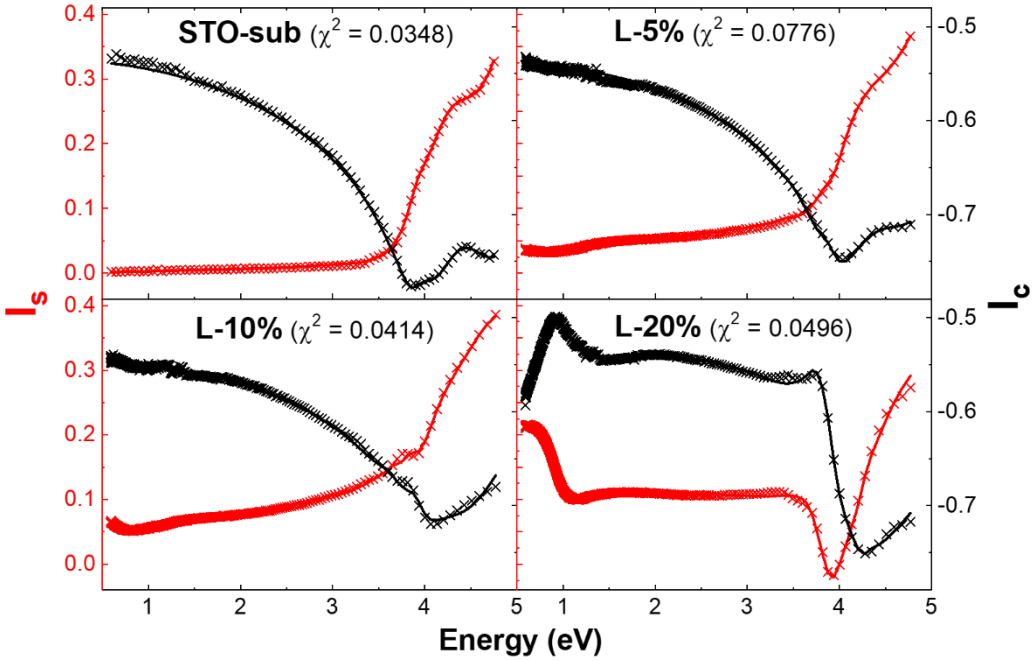


Figure III.20 : courbes expérimentales (croix) et simulées (lignes) des coefficients ellipsométriques Is (courbes rouge) et Ic (courbes noires), obtenues pour trois couches de LSTO à différents taux de La (voir informations regroupées dans le tableau III.2) et un substrat de STO. Ces mesures ont été réalisées avec un angle d'incidence fixé à 55°.

Les paramètres des oscillateurs utilisés pour ces modèles sont comparés à ceux utilisés pour le modèle du substrat de STO dans le tableau III.4 ci-dessous :

Sample	ε_∞	Eg (eV)	Lorentz			Tauc-Lorentz 1			Tauc-Lorentz 2			Tauc-Lorentz 3			Drude	
			f	ω_0 (eV)	Γ_L (eV)	A (eV)	E_0 (eV)	C (eV)	A (eV)	E_0 (eV)	C (eV)	A (eV)	E_0 (eV)	C (eV)	ω_p (eV)	Γ_D (eV)
STO-sub	1.16	3.22	1.87	0.71	0.80	569	3.85	1.32	4.03	4.27	0.17	0.59	7.51	0.54	∅	∅
L-5%	1.28	3.43	1.03	4.94	0.99	128	3.99	0.70	1.77	4.28	0.36	36.8	6.66	0	0.67	0.21
L-10%	1.33	3.62	1.46	5.85	1.37	82.4	3.65	0.05	293	3.94	0.88	0.55	4.41	13.0	1.16	0.38
L-20%	1.34	3.64	0.05	2.42	1.01	202	4.16	1.03	0.18	4.24	0	0.91	4.36	0.15	1.50	0.15

Tableau III.4 : Paramètres des oscillateurs (voir description dans chapitre II) utilisés pour le modèle simulant les coefficients ellipsométriques Is e Ic, obtenus pour le substrat du STO et les trois couches de LSTO (avec 5, 10 et 20 % de La).

Les permittivités associées sont présentées sur la Fig. III.21.(a). Au-dessus du gap (> 3.2 eV), la permittivité du LSTO est très proche de celle du STO. Ce résultat est cohérent étant donné que pour les composés LSTO, la substitution atomique dans les sites A (Sr par La) n'affecte pas beaucoup la structure de bandes, gouvernée principalement par les octaèdres TiO_6 [174] (voir la section III.1.1.2). A noter que le dopage au La tend à faire légèrement augmenter le gap du matériau, selon nos résultats. Par contre, les dispersions des couches minces de LSTO comportent un oscillateur de Drude (décrivant les oscillations plasma, et caractéristique de la présence de porteurs libres) clairement associée au dopage au La et au caractère conducteur des couches minces. Cette composante de Drude conduit, aux basses énergies, à une augmentation de la partie imaginaire de la permittivité (absorption optique) et à une décroissance de la partie réelle qui s'annule puis devient négative.

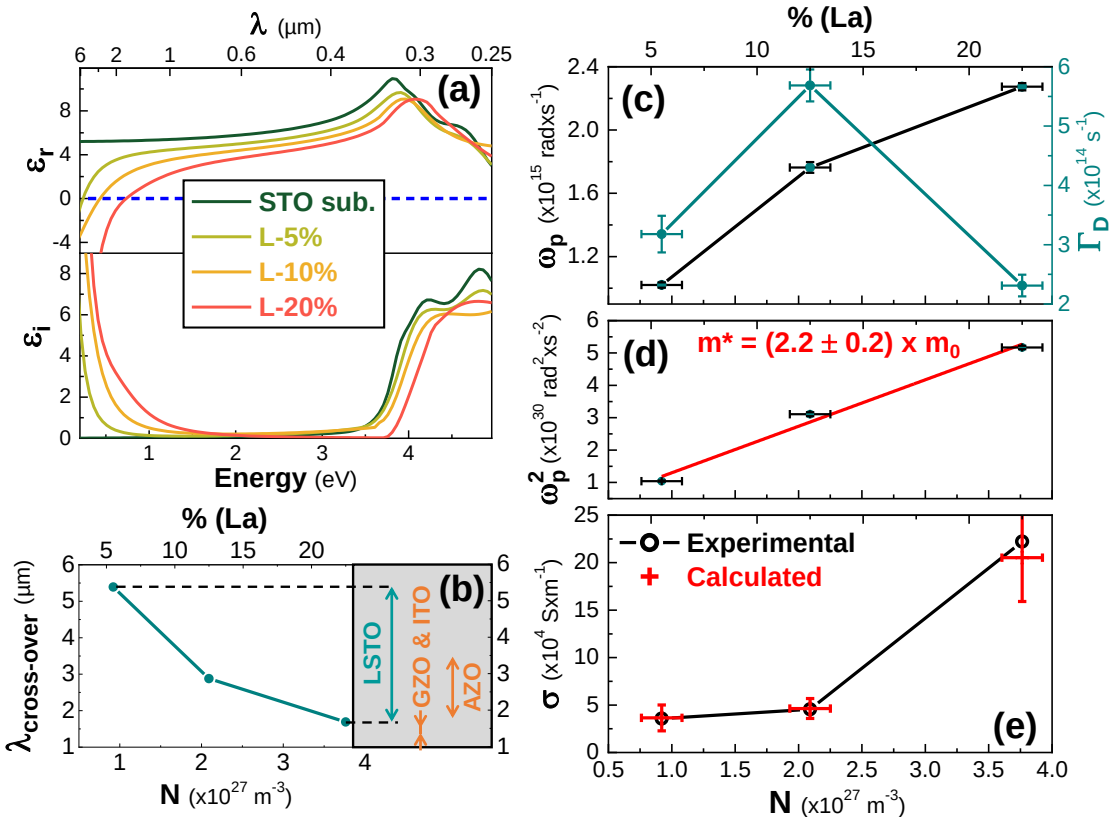


Figure III.21 : a) dispersions de la partie réelle et imaginaire de la permittivité correspondant aux couches de LSTO (avec 5, 10 et 20 % de La), présentées avec celles du substrat de STO à titre de comparaison. b) évolution de la longueur d'onde à laquelle la partie réelle de la permittivité devient négative ($\lambda_{cross\text{-}over}$) en fonction de la concentration de porteurs de charges, pour les couches de LSTO. La concentration de porteurs de charges a été déduite en considérant qu'elle est égale à la concentration

des atomes de La. c) Fréquence plasma (ω_p) et coefficient de frottement (Γ_D) du modèle de Drude mesurés par ellipsométrie en fonction de la concentration des porteurs, pour les couches de LSTO. d) variation du carré de la fréquence plasma en fonction de la concentration en porteurs de charges. A partir de la pente de la courbe représentée par la ligne rouge, la masse effective des porteurs pour les composés LSTO a été extraite en utilisant la relation I.9 du chapitre I. e) conductivité électrique des couches de LSTO en fonction de la concentration de porteurs, mesurée par effet Hall (cercles noirs) et calculée à partir de la masse effective et du coefficient de frottement (mesurés par ellipsométrie) (croix rouges), en utilisant la relation de Drude : $\Gamma_D = N.e^2/\sigma$ [175].

La fréquence plasma ω_p et le coefficient de frottement Γ_D, extraits de la composante Drude des modèles ellipsométriques, sont représentés en fonction de la concentration de porteurs sur les Fig.III.21 (c) et (d). Comme attendu (chapitre I relation I.9), le carré de la fréquence plasma varie linéairement avec la concentration de porteurs N. La pente de cette droite permet d'estimer la masse effective m^* du LSTO : $m^*/m_0 \approx 2$. Ce résultat est comparable avec la littérature ($m^*/m_0 \approx 2$ [176,145]). Par ailleurs, dans le but de vérifier la cohérence entre les mesures ellipsométriques et les mesures électriques, nous comparons sur la figure III.21-e la conductivité électrique obtenue par effet Hall (cercles noirs) et celle déduite des mesures d'ellipsométrie (croix rouges) en utilisant la relation [175] :

$$\Gamma_D = \frac{N \times e^2}{\sigma} \qquad \text{(III.1)}$$

Le bon accord, à la précision expérimentale près, entre ces valeurs illustre la cohérence de nos mesures. Par ailleurs, la Fig. III.21 montre que le contrôle du dopage au La permet de contrôler la fréquence plasma du LSTO sur une très large gamme d'énergie, et donc d'accorder ses propriétés plasmoniques. Dans la figure III.21-b, on a tracé la longueur d'onde d'annulation de la partie réelle de la permittivité du LSTO ($\lambda_{cross\text{-}over}$) en fonction de la concentration de porteurs. La gamme d'accordabilité de $\lambda_{cross\text{-}over}$ est comparée avec celle des matériaux plasmoniques de référence dans l'infrarouge (AZO (ZnO dopé Al), GZO (ZnO dopé Ga) et ITO (oxyde d'indium-étain)) [71], et la figure montre clairement l'un des avantages du LSTO, à savoir que $\lambda_{cross\text{-}over}$ peut être accordée sur une large gamme de longueurs d'onde (1.8-5.4 μm) bien plus grande que ses principaux concurrents, en contrôlant la concentration en porteurs de charges avec le taux de La. Par ailleurs, dans la région $\lambda > \lambda_{cross\text{-}over}$ l'absorption dans LSTO est

beaucoup plus faible que celle des métaux plasmoniques classiques : pour l'échantillon L-20% par exemple, ε_i passe de 4 à 2 µm à 2.2 à 1.55 µm, ce qui est bien plus faible que les valeurs typiques mesurées pour Ag (autour de 20) [177] et pour TiN (autour de 15) [61] dans la même gamme d'énergie. Ces valeurs très faibles sont comparables aux valeurs à l'état de l'art dans cette gamme spectrale (de 1 à 2), mesurées pour AZO et GZO [61,178].

III.4 Conclusion

Nos couches de LSTO épitaxiées sur substrat de STO montrent d'excellentes propriétés structurales et il est possible de substituer jusqu'à 30% des atomes de Sr par des atomes de La sans dégradation notoire de leurs propriétés structurales ni pendant la croissance, ni pendant le recuit post-croissance permettant de combler les lacunes d'oxygène. Les mesures de transport montrent que les couches de LSTO présentent d'excellentes propriétés électroniques et thermoélectriques, avec des résistivités très faibles (atteignant quelques 10^{-4} Ω.cm) et une concentration en porteurs de charges libres largement ajustable. Des caractérisations par ellipsométrie ont démontré les excellentes propriétés plasmoniques du LSTO dans l'infrarouge : fréquence plasma accordable, faible absorption optique. Ces propriétés en font l'un des matériaux les plus intéressants pour la plasmonique IR, au même titre que le ZnO dopé Ga (GZO) ou Al (AZO). Par ailleurs, la fréquence plasma du LSTO peut être accordée en faisant varier la composition en La sur une gamme bien plus large que celle accessible en modulant le dopage dans GZO ou AZO. Enfin, le caractère épitaxial du LSTO, son excellente qualité cristalline et le fait qu'il puisse être combiné par épitaxie avec les nombreux représentants de la famille des oxydes fonctionnels de structure pérovskite en font un matériau plasmonique particulièrement intéressant pour l'intégration compacte dans des hétérostructures multifonctionnelles. Il peut être également intégré par épitaxie sur les plateformes technologiques que sont le Si et le GaAs en utilisant des templates de STO/Si [44] et de STO/GaAs [123] ce qui renforce encore l'intérêt de ce matériau. Nous montrerons dans le chapitre suivant comment les excellentes propriétés plasmoniques du LSTO peuvent être exploitées pour fabriquer des métamatériaux hyperboliques avec des performances surpassant l'état de l'art [149].

IV Chapitre 4 : métamatériaux hyperboliques à base de superréseaux LSTO/STO

IV.1 Introduction 96
IV.2 Croissance et propriétés structurales 97
IV.2.1 Mesure de la période et de l'épaisseur des superréseaux par diffraction des rayons X 97
IV.2.2 Propriétés structurales 99
IV.3 Propriétés électriques et optiques 100
IV.3.1 Résultats de caractérisation 100
IV.3.1.1 Mesures ellipsométriques 100
IV.3.1.2 Mesures électriques 106
IV.3.2 Discussion 108
IV.4 Conclusion 113

IV.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence les excellentes propriétés plasmoniques du LSTO dans l'infrarouge. Dans ce chapitre, nous allons montrer comment il est possible d'exploiter ces propriétés pour réaliser des métamatériaux hyperboliques fortement intégrables et « accordables » basés sur des superréseaux épitaxiés STO/LSTO. L'idée, illustrée sur la figure IV.1, est de fabriquer des alternances de couches minces LSTO conductrices et STO diélectrique sur substrat de STO, afin d'obtenir une réponse optique hyperbolique, comme expliqué au chapitre I. Les résultats de ce chapitre ont principalement été publiés dans la réf [149].

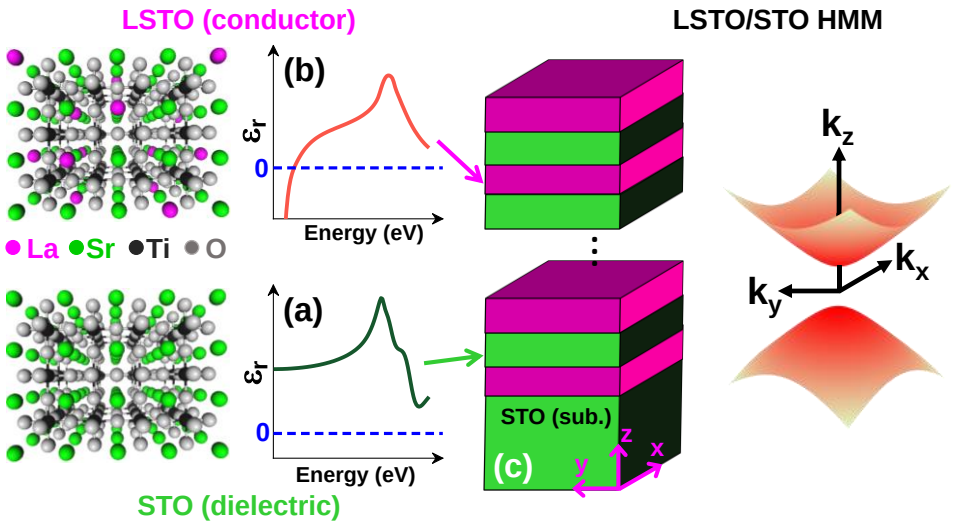


Figure IV.1 : principe d'un MMH à base de superréseau LSTO/STO.

Nous montrerons dans ce chapitre que de tels superréseaux présentent des propriétés hyperboliques au-delà de l'état de l'art dans le proche et moyen infrarouge, et des avantages technologiques liés à leur forte intégrabilité, sous forme épitaxiale, avec les oxydes fonctionnels, éventuellement sur plateforme technologique Si et GaAs en utilisant des templates STO/Si et STO/GaAs [37,44,122,123].

Nous décrivons dans ce chapitre la croissance et les propriétés structurales de superréseaux LSTO/STO, puis nous rapportons les études de leurs propriétés électriques et optiques que nous avons menées.

IV.2 Croissance et propriétés structurales

Différents superréseaux LSTO/STO avec différents taux de La et différentes épaisseurs des couches individuelles (STO et LSTO) ont été élaborés. Ils comportent 10 à 14 périodes STO/LSTO, et les épaisseurs des couches de STO et de LSTO ont été choisies égales pour tous les échantillons (épaisseur de la couche de LSTO = épaisseur de la couche de STO). Tous les échantillons sont terminés par une couche de LSTO, afin de permettre une vérification de la composition de cette couche par XPS après la croissance (l'XPS ne permet en effet pas de sonder des épaisseurs supérieures à quelques nm). Tous ces superréseaux ont été épitaxiés sur des susbtrats de STO non dopés, à des températures entre 500-600 °C et une vitesse de croissance de l'ordre de 1 à 2 monocouches/min, sous une pression d'oxygène moléculaire de 10^{-7} Torr (plus de détails au chapitre II). Les caractéristiques de ces échantillons sont résumées dans le tableau IV.1 ci-dessous (voir dans les sections suivantes les méthodes utilisées pour estimer leur épaisseur).

Superréseaux					
Echantillon	**Nombre de périodes**	**%La** *(XPS)*	**P/2 (nm)** *(XRD)*	**Epaisseur (nm)** *(XRD)*	*(ellipso)*
SL-20%-3nm	**10**	**22** ± *1*	**2.94** ± *0.03*	**58.9** ± *0.7*	**61** ± *1.7*
SL-20%-5nm	**14.5**	**22** ± *1*	**4.95** ± *0.03*	**143.7** ± *0.8*	**144.2** ± *0.6*
SL-20%-7nm	**13.5**	**22** ± *1*	**7.23** ± *0.03*	**195.2** ± *0.8*	**199** ± *2.1*
SL-10%-9nm	**13**	**12** ± *1*	**9.52** ± *0.04*	**247** ± *1*	**248** ± *1*

Tableau IV.1 : Nomenclature et caractéristiques structurales des superréseaux LSTO/STO. La concentration en La est estimée par XPS, la période (P) déduite de la XRD et l'épaisseur de la couche est estimée par XRD et ellipsométrie.

IV.2.1 Mesure de la période et de l'épaisseur des superréseaux par diffraction des rayons X

Les échantillons décrits dans la section précédente ont été analysés par diffraction des rayons X. Le diagramme de diffraction d'un superréseau est différent de celui d'une couche simple [179] : l'intensité diffractée est modulée par la surstructuration liée au

superréseau. Ainsi, dans le cas le plus courant où on a un superréseau binaire formé par l'empilement de deux matériaux A/B/A…, le diagramme de diffraction comporte une série de réflexions correspondant au paramètre de maille moyen des matériaux A et B (réflexions « d'ordre 0 »), et chacune de ces réflexions est modulée par des pics dits de surstructure correspondant à la période du superréseau (c'est-à-dire à la somme des épaisseurs des couches de matériaux A et B). Plusieurs ordres (m = -2, -1, 0 (réflexion principale), 1, 2,…) de pics de surstructure sont généralement détectés. La période L du superréseau est donnée par la relation :

$$L = \frac{\pm m.\lambda}{2.[Sin(\theta_{\pm m}) - Sin(\theta_0)]} \qquad \text{(IV.1)}$$

Avec $\theta_{\pm m}$ angle de diffraction du pic de surstructure d'ordre ±m, θ_0 angle de diffraction du pic central (m = 0) et λ la longueur d'onde des RX.

Dans la figure IV.2 est présenté un exemple de diagramme de diffraction de superréseau obtenu pour l'échantillon SL-20%-7nm

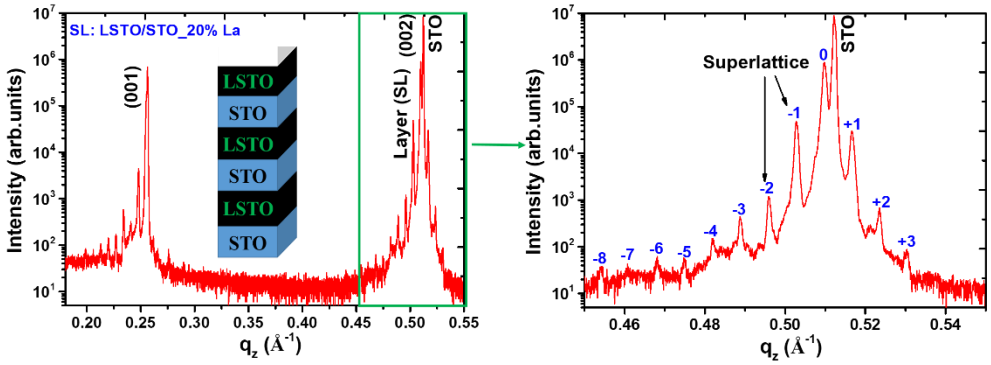


Figure IV.2 : diagramme de diffraction hors plan obtenu pour le superréseau SL-20%-7nm. q_z désigne le vecteur de diffraction hors plan. La figure de droite est un zoom de la région encadrée en vert sur la figure de gauche.

On distingue bien sur ce diagramme les pics principaux (réflexions d'ordre 0) et les réflexions satellites liée à la structuration en superréseau.

IV.2.2 Propriétés structurales

Dans les deux figures IV.3 et IV.4 sont présentés les diagrammes XRD et RHEED (mesurés en fin de croissance) obtenus pour les quatre superréseaux.

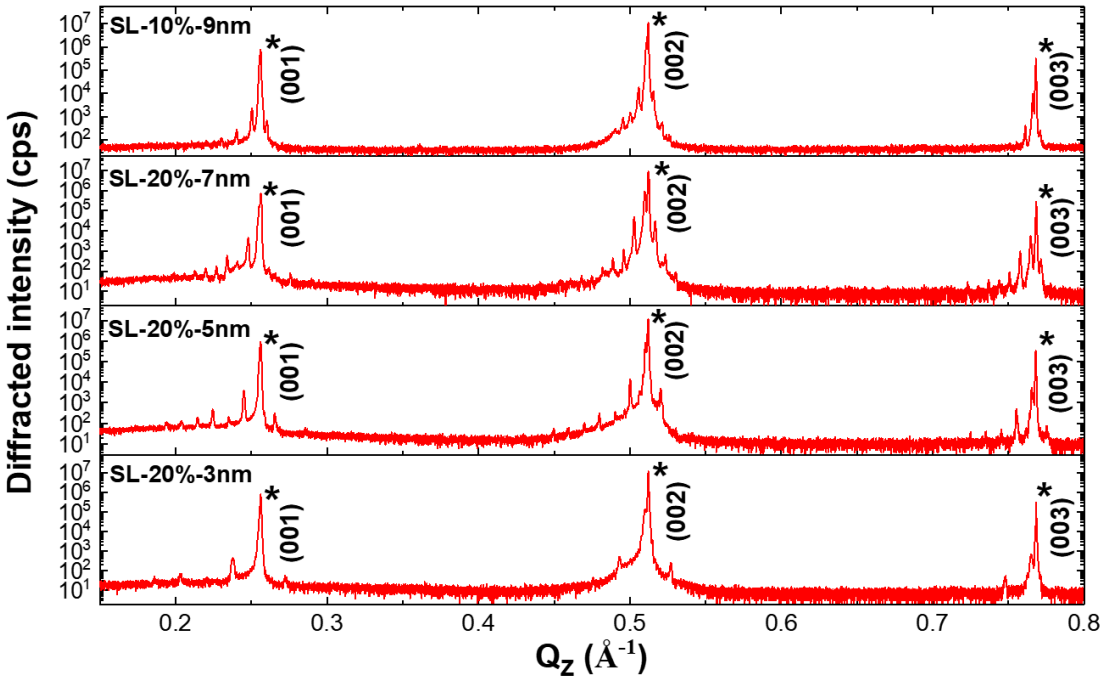


Figure IV.3 : diagrammes de diffraction pour les superréseaux LSTO/STO épitaxiés sur STO. Les étoiles indiquent les réflexions du substrat. Q_z est le vecteur de diffraction hors plan.

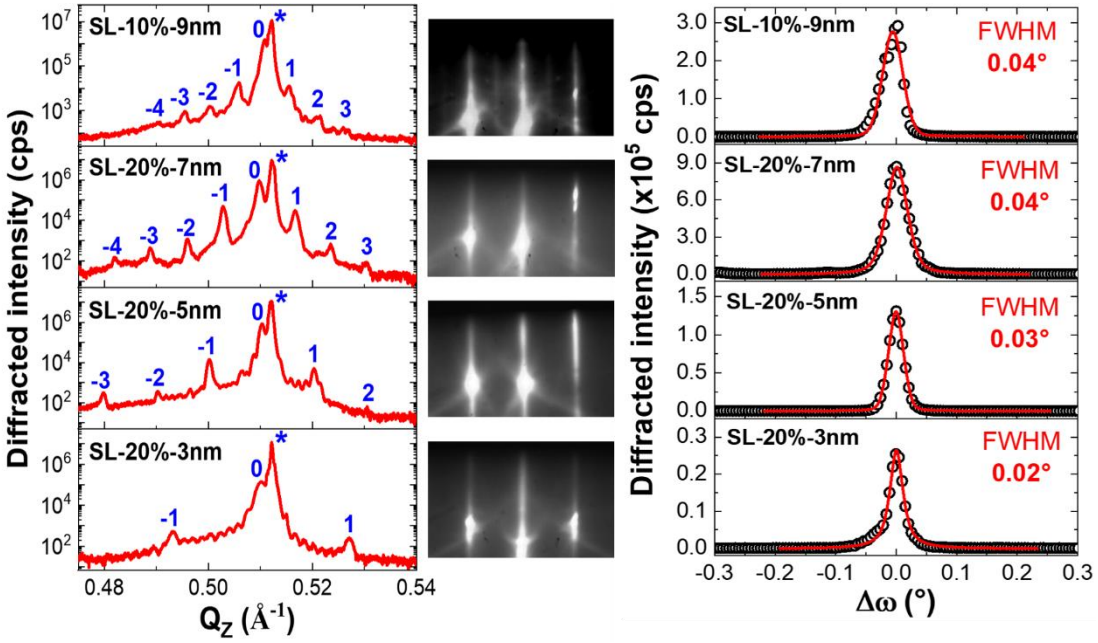


Figure IV.4 : A gauche : zoom autour des réflexions XRD (002) du substrat et des superréseaux. Au centre : diagrammes RHEED relevés suivant l'azimut <110> à la fin de la croissance des superréseaux. A droite : ω-scans relevés par diffraction de rayons X autour de la réflexion (002) des superréseaux.

Seules les réflexions de types (00L) relatives à l'échantillon et au substrat sont observées, ce qui montre le caractère épitaxial des superréseaux et l'absence de phases parasites. La présence de pics de surstructure confirme la géométrie en superréseaux. Les diagrammes de diffraction présentent des oscillations de Pendellösung, ce qui atteste de la bonne qualité des échantillons et du caractère abrupt des surfaces et des interfaces. La faible mosaïcité de ces superréseaux (< 0.05°) et la qualité des images RHEED confirment cette analyse. Tous les diagrammes de diffraction présentent plusieurs pics satellites clairement définis, qui ont permis de déterminer la période des superréseaux indiquée dans le Tab.IV.1.

Pour les quatre superréseaux LSTO/STO élaborés, le paramètre de maille hors plan moyen, extrait de la position de la réflexion d'ordre 0 (figure IV.4), a été calculé et est comparé dans le tableau IV.2 au paramètre de maille d'une couche LSTO contenant le même taux de La. Dans le tableau IV.2 sont regroupés la norme du vecteur du réseau réciproque Q_z correspondant à la réflexion (002) d'ordre 0, le paramètre moyen du superréseau, le paramètre des couches de LSTO dans la multicouche, déduite en supposant que les couches de STO possèdent un paramètre c = 3.91 Å au sein de la

multicouche, et dans la 5ème colonne du tableau est présenté le paramètre d'une couche seule de LSTO avec la même proportion de La que dans la multicouche.

Echantillon	Q_z ($Å^{-1}$)	Paramètre moyen (Å)	Paramètre LSTO (cSTO = 3.91) (Å)	Paramètre LSTO (couche seule) (Figure.III.12) (Å)
SL-10%-9nm	0.5108	3.915	3.920	3.918
SL-20%-7nm	0.5098	3.923	3.936	3.920
SL-20%-5nm	0.5102	3.920	3.930	3.920
SL-20%-3nm	0.5099	3.922	3.934	3.920

Tableau IV.2 : paramètres de maille moyens des superréseaux LSTO/STO et des couches individuelles de LSTO (dans le superréseau LSTO/STO), calculés pour les quatre échantillons présentés dans la figure IV.4. Les paramètres de maille des couches de LSTO seules avec le même taux de La (figure III.12) ont été aussi présentés à titre de comparaison.

D'après le tableau IV.2, les valeurs de paramètre de maille calculées pour les superréseaux LSTO/STO et les couches individuelles de LSTO en fonction du taux de La sont cohérentes, si on prend en compte l'incertitude expérimentale.

IV.3 Propriétés électriques et optiques

Dans cette section, nous discutons les propriétés électriques et optiques des superréseaux LSTO/STO en analysant des mesures d'ellipsométrie et des caractérisations électriques. Ils montrent en particulier que les superréseaux LSTO/STO constituent d'excellents métamatériaux hyperboliques dans le proche et moyen infrarouge.

IV.3.1 Résultats de caractérisation

IV.3.1.1 Mesures ellipsométriques

Les quatre superréseaux LSTO/STO (SL-20%-3nm, SL-20%-5nm, SL-20%-7nm et SL-10%-9nm), dont les propriétés structurales ont été présentées dans la section précédente, ont été mesurés par ellipsométrie (voir le chapitre II pour le principe de la mesure). Pour un tel empilement métal/diélectrique, on attend, s'il se comporte comme un métamatériau, à une réponse ellipsométrique équivalente à celle d'un matériau anisotrope uniaxe, dont les axes ordinaires sont dans le plan de croissance et l'axe extraordinaire est le long de l'axe de croissance. [60,180]. De plus, dans cette hypothèse, la configuration des échantillons pour analyser les mesures d'ellipsométrie est de type couche mince sur substrat. Dans cette configuration, l'extraction directe de la permittivité est impossible, et il faut appliquer un modèle d'oscillateurs pour interpréter la mesure (voir le chapitre II). Pour lever l'ambiguïté liée à l'existence potentielle de plusieurs modèles différents pouvant décrire les mêmes résultats expérimentaux, nous avons procédé à des mesures à quatre angles d'incidence différents (θ = 55, 63, 71 et 79°). Les 4 dispersions des paramètres ellipsométriques Δ et Ψ ont été ajustées simultanément avec le même modèle d'oscillateurs (correspondant à un matériau anisotrope uniaxe : composante ordinaire de la permittivité correspondant à la réponse dans le plan, et composante extraordinaire correspondant à la réponse le long de l'axe de croissance). Le substrat de STO n'a pas été simulé : sa permittivité a été mesurée séparément (chap. III section III.3.2.1) et directement injectée dans le

modèle. Les résultats de ces analyses sont présentés sur la figure IV.5 et dans le tableau IV.3.

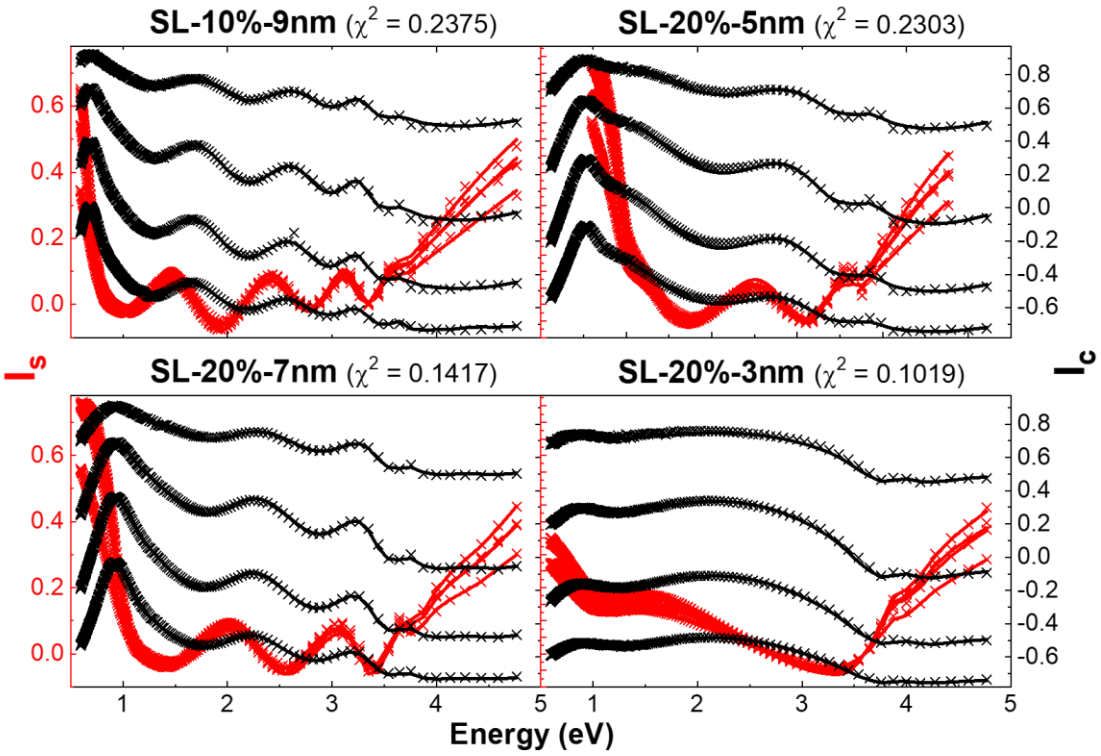


Figure IV.5 : paramètres ellipsométriques Is (courbes rouges) et Ic (courbes noires) [voir chapitre III pour la définition de Is et Ic] mesurés (croix) et fittés (lignes), obtenus pour les quatre superréseaux LSTO/STO pour quatre angles d'incidence différents : θ = 55, 63, 71 et 79°. Le modèle décrit d'autant mieux les résultats expérimentaux que χ^2 est proche de 0 (voir définition du χ dans chapitre II).

Composante ordinaire

Sample	ε_∞	Eg (eV)	Tauc-Lorentz 1			Tauc-Lorentz 2			Drude	
			A (eV)	E_0 (eV)	C (eV)	A (eV)	E_0 (eV)	C (eV)	ω_p (eV)	Γ_D (eV)
SL-10%-9nm	1.85	3.24	226	4.43	2.71	4.66	1.35	2.15	1.09	0.41
SL-20%-7nm	2.86	3.33	177	4.23	1.51	1.64	1.53	5.08	1.65	0.74
SL-20%-5nm	2.24	3.24	207	4.19	2.02	9.70	2.00	9.22	1.50	0.77
SL-20%-3nm	2.07	3.44	230	4.27	1.32	2.24	2.50	11.4	1.66	1.04

Composante extraordinaire

Sample	ε_∞	Eg (eV)	Lorentz			Tauc-Lorentz 1		
			F	ω_0 (eV)	Γ_L (eV)	A (eV)	E_0 (eV)	C (eV)
SL-10%-9nm	0.51	3.10	310	0.118	0.320	687	3.66	2.12
SL-20%-7nm	3.97	3.80	740	0.080	0.471	546	4.07	0.20
SL-20%-5nm	2.63	3.56	502	0.094	0.495	1232	3.67	0.27
SL-20%-3nm	2.50	3.83	771	0.054	0.710	391	4.13	0.22

Table IV.3 : paramètres des oscillateurs utilisés pour modéliser la réponse ellipsométrique des échantillons. Voir la section II.3.4.4 du chapitre II pour la définition des fonctions et des paramètres.

Pour tous les échantillons, les valeurs du critère de convergence χ^2 sont très proches de 0, ce qui rassure sur la validité du modèle d'oscillateurs utilisé.

Les permittivités des différents échantillons sont données sur la figure IV.6

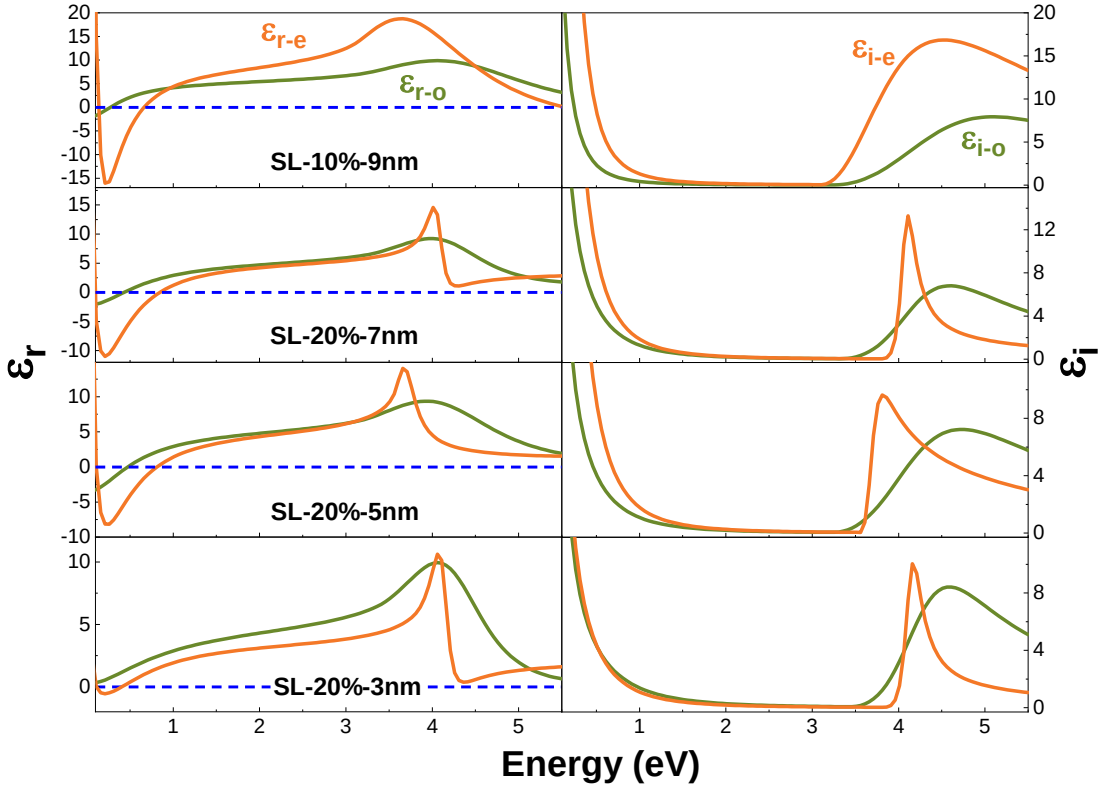


Figure IV.6 : Permittivités des différents superréseaux. $\varepsilon_{r\text{-}o}$ et $\varepsilon_{i\text{-}o}$ correspondent à la partie réelle et à la partie imaginaire de la composante ordinaire, et $\varepsilon_{r\text{-}e}$ et $\varepsilon_{i\text{-}e}$ correspondent à la partie réelle et à la partie imaginaire de la composante extraordinaire.

La réponse d'un superréseau conducteur/diélectrique peut-être anticipée, dans une certaine mesure, si les permittivités du conducteur et du diélectrique sont connues [76,181,182,183,184,185,186]. Approximativement, le long des axes ordinaires, la réponse du superréseau est la moyenne des permittivités du conducteur et du diélectrique, pondérée par leurs épaisseurs respectives. Ce résultat est rassurant et présente un sens physique, avec notamment une réponse au-dessus du gap résultant des contributions des transitions interbandes des deux matériaux, et une réponse sous le gap comprenant un contribution Drude, correspondant à la conduction des couches de LSTO. Le long de l'axe extraordinaire, les plasmons de surface aux interfaces STO/LSTO se couplent pour former un oscillateur collectif pouvant être décrit par une fonction de Lorentz [187], comme c'est le cas ici (Tab. IV.2, fonction de Lorentz centrée entre 0.5 et 1.1 eV en fonction des échantillons). On voit pour finir que les superréseaux sont hyperboliques de type I dans l'infrarouge, en dessous de 1 eV, et que

cette hyperbolicité n'est pas la même pour tous les échantillons. Ceci sera discuté plus en détails dans la section IV.3.2.

IV.3.1.2 Mesures électriques

Nous avons vu dans la section précédente que la composante ordinaire de la permittivité des superréseaux comporte, comme attendu, une contribution Drude liée à une conduction électrique dans le plan. La fréquence plasma et le coefficient de friction de cette contribution Drude permettent, comme montré au chapitres I et III, d'estimer la concentration de porteurs et la conductivité associée : $\omega_p = \sqrt{\frac{\mathrm{N.e}^2}{\varepsilon_0.m}}$ et $\Gamma_D = \frac{N \times e^2}{\sigma}$ [175]. Nous avons estimé ces paramètres en prenant comme masse effective approximative $m^* = 2xm_0$, masse effective estimée pour les couches minces de LSTO (voir la figure.III.20 du chapitre III et son commentaire). Ils sont comparés aux propriétés électriques des superréseaux mesurées par la méthode 4 pointes et par effet Hall dans le tableau IV.4, dans lequel sont également rappelées les propriétés électriques des couches simples de LSTO contenant 10% et 20% de La (échantillons L-10% et L-20%, voir le chapitre III)

Echantillon	**ω_p (eV)**	**Γ_D (eV)**	**N (cm^{-3})**	**σ ($S.cm^{-1}$)**	**σ ($S.cm^{-1}$)**	**σ ($S.cm^{-1}$)**	**σ ($S.cm^{-1}$)**	**N (cm^{-3})**
Mesure	**Ellipsométrie ($m^* = 2.2xm_0$, cf Fig.III.21)**				**4 pointes**	**Hall**	**Couche simple (section III.3)**	
SL-20%-3nm	**1.66**	**1.04**	**$4.4x10^{21}$**	**360**	**250**	**4120**	**2220**	**$3.76x10^{21}$**
SL-20%-5nm	**1.50**	**0.77**	**$3.6x10^{21}$**	**390**	**220**	**2490**	**2220**	**$3.76x10^{21}$**
SL-20%-7nm	**1.65**	**0.74**	**$4.3x10^{21}$**	**490**	**100**	**Non mesurée**	**2220**	**$3.76x10^{21}$**
SL-10%-9nm	**1.09**	**0.41**	**$1.9x10^{21}$**	**390**	**250**	**4070**	**463**	**$2.09x10^{21}$**

Tableau IV.4 : résumé des propriétés électriques des superréseaux mesurées par différentes techniques, comparées à celles des couches minces de LSTO du dopage correspondant (voir la section III.3).

Les concentrations de porteurs mesurées par ellipsométrie pour les superréseaux sont comparables à celles mesurées pour les couches simples de LSTO, ce qui est cohérent car dans les superréseaux, seules les couches de LSTO contribuent à la conduction dans le plan. Par ailleurs, la concentration de porteurs mesurée pour l'échantillon SL-10%-9nm est environ deux fois plus faible que celles mesurées pour les échantillons SL-

20%-7nm, SL-20%-5nm et SL-20%-3nm, en cohérence avec les concentrations de La dans les couches de LSTO de ces échantillons. A noter que les concentrations de porteurs mesurées par effet Hall pour les superréseaux, aberrantes pour des raisons expérimentales que nous n'avons pas pu identifier, ne sont pas reportées dans ce tableau. Les valeurs de conductivité déduite de l'ellipsométrie sont comparables à celles mesurées en 4 pointes (en considérant comme épaisseur pour la couche condutrice équivalente la somme des épaisseurs des couches de LSTO composant les superréseaux, c'est-à-dire la moitié de l'épaisseur des superréseaux (cf chap.II, Eq. II.33), et sont environ un ordre de grandeur plus faible que celles mesurées pour les couches simples de dopage équivalent. Ceci est également attendu : les couches diélectriques de STO constituent des barrières tunnel (équivalentes à des résistances) conduisant à une réduction de la conductivité pour les superréseaux par rapport au cas des couches simples de LSTO. L'échantillon SL-10%-9nm présente cependant un comportement particulier : au contraire des autres, sa conductivité est comparable à celle de la couche mince de dopage équivalent. Nous pensons que la forte résistance tunnel liée à la forte épaisseur des barrières de STO dans cet échantillon rend difficile la mesure 4 pointes de la conductivité pour cet échantillon. Enfin, la conductivité mesurée par effet Hall est bien plus forte que celle mesurée par ellipsométrie et par méthode 4 pointes. Ce résultat est également inexpliqué, et peut être lié à la diffusion du contact déposé pour ces mesures à travers la structure (court-circutant les barrières de STO), ou à un problème lié à la mesure par effet Hall pour ces échantillons, les mesures de concentration de porteurs étant par ailleurs aberrantes.

Ces résultats sont relativement peu fiables, mais ils tendent à indiquer que l'épaisseur totale des couches conductrices de LSTO des superréseaux (i.e. la somme des épaisseurs de toutes les couches individuelles de LSTO) doit être prise en compte pour obtenir des valeurs de conductivité cohérentes, ce qui montre que les porteurs peuvent passer à travers les barrières tunnel que constituent les couches de STO. Ces barrières imposent cependant des résistances tunnel élevées, rendant la conductivité des superréseaux bien plus faible que celles des couches simples de LSTO de dopage équivalent.

IV.3.2 Discussion

La permittivité des superréseaux dans l'infrarouge, mesurée par ellipsométrie, est présentée dans la Fig. IV.7 (a).

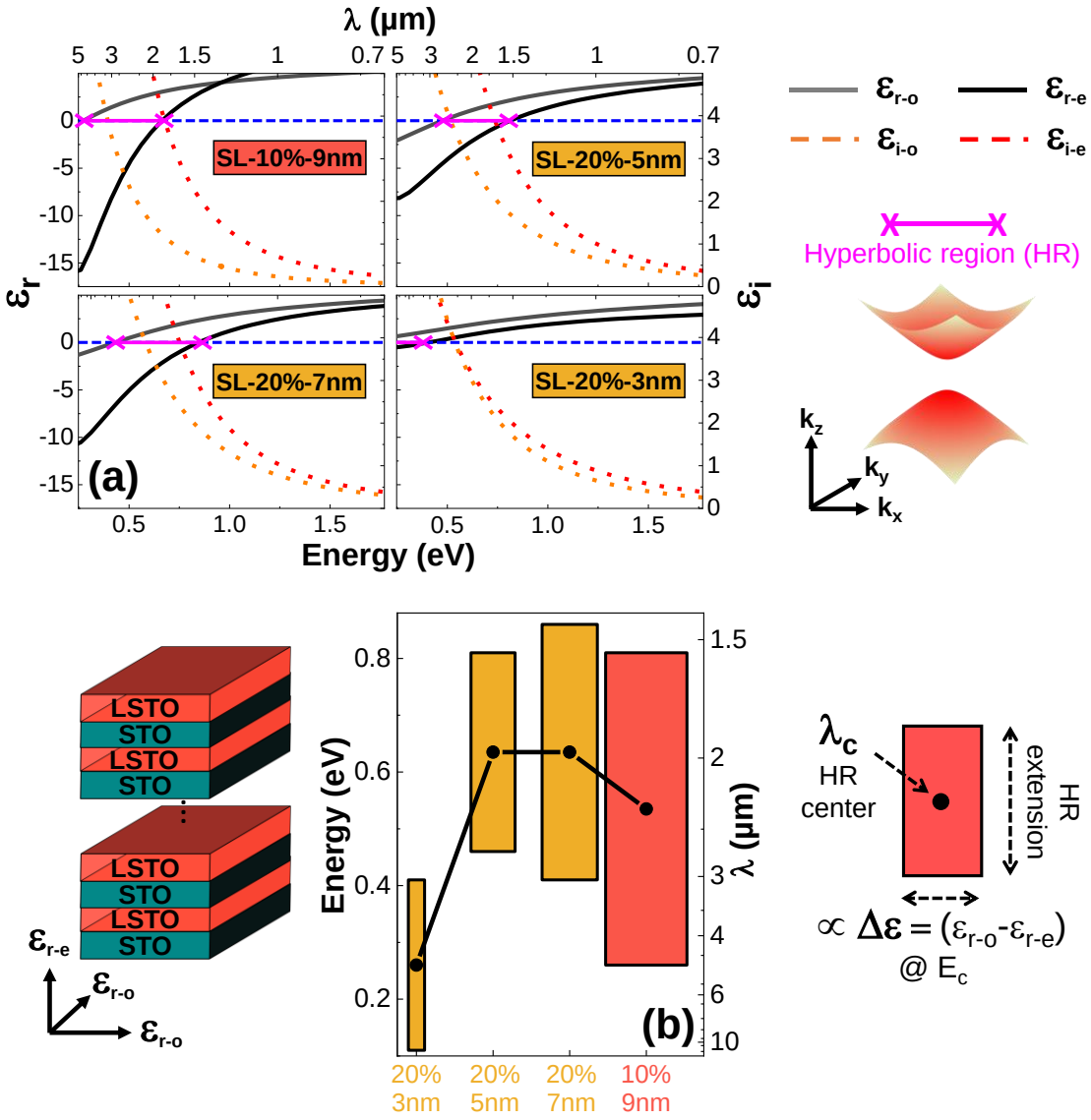


Figure IV.7 : a) Permittivités des superréseaux dans l'infrarouge. Les segments en rose indiquent la région d'hyperbolicité de type I, dans lesquelles les contours isofréquences sont hyperboliques. b) extension spectrale du domaine d'hyperbolicité pour les quatre superréseaux LSTO/STO. Les points noirs indiquent la longueur d'onde centrale de la région d'hyperbolicité (λ_c), la hauteur des barres indiquent l'extension du domaine d'hyperbolicité et la largeur des barres est proportionnelle à l'anisotropie de la permittivité réelle $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_{r\text{-}o} - \varepsilon_{r\text{-}e})$ mesurée à λ_c.

Les superréseaux présentent un comportement hyperbolique de type I ($\varepsilon_{r\text{-}e} < 0$ et $\varepsilon_{r\text{-}o} > 0$) dans les regions spectrales indiquées par des flèches roses. Dans ces régions, la propagation de la lumière est décrite par des contours isofréquence hyperboliques [188] :

$$\frac{k_x^2+k_y^2}{\varepsilon_{r-e}} + \frac{k_z^2}{\varepsilon_{r-o}} = \frac{\omega^2}{c^2}, \qquad \text{(IV.1)}$$

avec k_x, k_x, et k_z, les composantes du vecteur d'onde dans le repère donné sur la figure IV.7, ω est la fréquence angulaire de la lumière incidente et c la vitesse de la lumière. Les échantillons SL-10%-9nm et SL-20%-7nm sont hyperboliques dans de larges gammes spectrales, respectivement entre 1.5 et 4.5 µm et entre 1.46 et 3 µm. En première approximation, dans l'hypothèse d'une transition parfaitement abrupte entre les permittivités des couches conductrices (ε_{LSTO}) et diélectriques (ε_{STO}), les permittivités ordinaires et extraordinaires s'écrivent

$$\varepsilon_o = \frac{1}{1+\alpha} \times (\varepsilon_{LSTO} + \alpha \times \varepsilon_{STO}) \text{ et } \frac{1}{\varepsilon_e} = \frac{1}{1+\alpha} \times \left(\frac{1}{\varepsilon_{LSTO}} + \alpha \times \frac{1}{\varepsilon_{STO}}\right), \qquad \text{(IV.2)}$$

et ne dépendent pas des épaisseurs des couches individuelles (d_{STO} et d_{LSTO}), mais seulement de leur rapport $\alpha = d_{LSTO}/d_{STO}$ [189,190]. Dans cette hypothèse très simplificatrice, comme $\alpha = 1$ pour les deux échantillons SL-10%-9nm et SL-20%-7nm, la différence de gamme spectrale d'hyperbolicité pour ces deux superréseaux est uniquement liée à la différence de dopage des couches de LSTO qui les composent. Cependant, si les transitions entre les permittivités du LSTO et du STO sont graduelles, de fortes déviations par rapport au comportement prévu par l'équation IV.2 sont attendues, et en particulier une forte dépendance de la permittivité du superréseau aux épaisseurs individuelles des couches [185,186]. Une telle gradualité peut être causée par de l'interdiffusion ou de la rugosité structurale, ce qui est a priori exclu étant donnée les caractérisations structurales présentées dans la section IV.2.2. Elle peut être également causée par des effets électroniques, comme des couplages électroniques, des transferts de charge ou de l'accumulation de charges aux interfaces. De tels effets sont probables dans nos structures. Ainsi, nous avons montré à la section III.3.2.2 du chap.III que le gap du LSTO augmente quand la concentration de La augmente. Les interfaces LSTO/STO constituent donc des hétérojonctions pouvant être le siège d'accumulation de porteurs. Par ailleurs, un examen approfondi des résultats de la Fig.IV.7 montre qu'ils ne peuvent pas être décrits par l'Eq.IV.2. Ainsi par exemple, les échantillons SL-

20%-7nm, SL-20%-5nm et SL-20%-3nm présentent des dispersions très différentes les unes des autres, alors qu'ils présentent la même concentration de La et le même rapport α. Par ailleurs, la Fig.IV.7(b) montre la forte dépendance de l'extension spectrale de la région hyperbolique et du contraste de permittivité $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{r\text{-}o} - \varepsilon_{r\text{-}e}$ à l'épaisseur individuelle des couches : ces derniers sont fortement réduits quand l'épaisseur des couches diminuent a α constant. Ce phénomène est particulièrement marqué pour l'échantillon SL-20%-3nm. Nous pensons qu'il est lié à l'effet tunnel entre deux couches de LSTO successives ou au couplage entre les plasmons de surface de deux interfaces STO/LSTO successives, mécanismes favorisés par l'extrême finesse des couches diélectriques de STO dans nos superréseaux. A noter qu'ils peuvent être exploités pour contrôler la réponse hyperbolique des superréseaux.

Les performances des métamatériaux hyperboliques sont évaluées par une figure de mérite (FOM), calculée à l'aide de l'Eq.IV.3 et définie par [76,191]

$$\mathrm{FOM} = \frac{\mathrm{Re}(k_z)}{\mathrm{Im}(k_z)} \text{ (calculée à } k_x = k_y = 0) \qquad \text{(IV.3)}$$

La FOM prend en compte l'efficacité du confinement de la lumière dans le métamatériau (Re(k)) et les pertes par absorption (Im(k)). Elle est calculée, dans le cas d'un matériau hyperbolique de type I, pour la composante du vecteur d'onde perpendiculaire à la surface de l'échantillon, soumises à la permittivité négative. La FOM des échantillons SL-10%-9nm et SL-20%-7nm sont comparées, dans leurs gammes spectrales d'hyperbolicité, à celles des métamatériaux à l'état de l'art dans la même gamme spectrale.

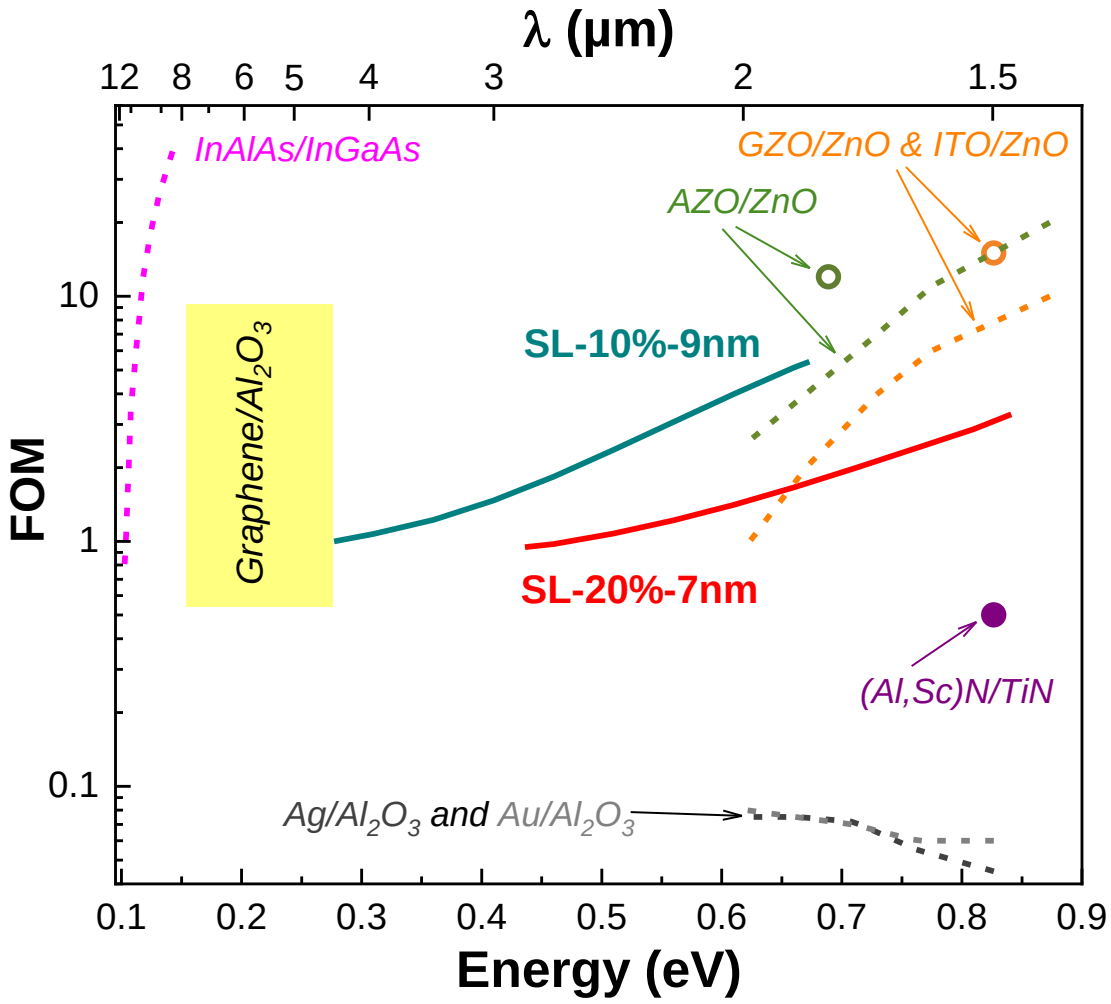


Figure IV.8 : FOM des échantillons SL-10%-9nm (ligne bleue continue) et SL-20%-7nm (ligne rouge continue) dans leur régions hyperboliques, comparées aux valeurs rapportées dans la même région spectrale pour des MMHs à l'état de l'art : lignes grises pointillées : MMHs à base de métaux [178], symbole violet : MMHs à base de (Al,Sc)N/TiN [192], cercle verts ouverts et ligne verte pointillée : MMHs à base de AZO/ZnO [178,183], cercle orange ouvert et ligne orange pointillée : GZO/ZnO et ITO/ZnO [71,193] et ligne rose pointillée : InAlAs/InGaAs [76]. La zone rectangulaire en jaune indique la région spectrale où les superréseaux graphène/Al_2O_3 sont rapportés comme hyperbolique, sans précision de valeur de FOM [194].

La FOM des échantillons SL-10%-9nm et SL-20%-7nm est de l'ordre de 1 à 6 entre 1.46 et 4.5 μm, bien meilleure que celle des MMHs "classiques" métal/diélectrique ou que celles des MMHs à base de nitrures. Jusqu'à 1.8 μm, les meilleurs MMHs à base d'AZO et de GZO présentent des FOMs plus grandes que celles de nos échantillons, mais ce n'est plus le cas à plus grandes longueurs d'onde, pour lesquels nos superréseaux constituent l'état de l'art. Ils couvrent même une gamme spectrale dans

laquelle aucun matériau hyperbolique n'était disponible, entre 2 et 4.5µm. Cette gamme spectrale (1ère fenêtre atmosphérique) présente un fort intérêt pour des applications télécom, militaires (guidage de missiles) ou l'analyse de gaz et la détection de CO_2 [195].

IV.4 Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre une nouvelle classe de MMHs à base de superréseaux LSTO/STO, avec une hyperbolicité optique dans une large région spectrale de l'infrarouge. Les analyses structurales montrent que les superréseaux LSTO/STO possèdent une excellente qualité structurale. Pour des longueurs d'onde supérieures à 1.8 μm, nos MMHs présentent une FOM meilleure que l'état de l'art (superréseaux AZO/ZnO et GZO/ZnO). Nos MMHs couvrent une gamme spectrale nouvelle, de 2 à 4.5μm. Par ailleurs, grâce à une large gamme de substitution en La accessible dans les couches de LSTO (de 0 à 100% de La), la gamme spectrale d'hyperbolicité de nos MMHs peut être largement accordée. Ces propriétés optiques remarquables associées à un contrôle de la croissance à des épaisseurs très réduites (couches individuelles de LSTO et STO de quelques nanomètres), confèrent à nos matériaux de LSTO/STO un intérêt fort pour la filière photonique, pour la conception de composants compacts et ultraperformants. Par ailleurs, d'un point de vue structural, nos MMHs sont monocristallins, épitaxiés et homogènes chimiquement. Ceci est susceptible de faciliter leur structuration par gravure par rapport aux MMHs classiques, où des processus plus compliqués avec plusieurs étapes de gravure sont nécessaires, du fait de la nature hétérogène de ces composés (couches métalliques alternées aves des couches isolantes). Enfin, les superréseaux LSTO/STO peuvent être facilement intégrés par épitaxie avec d'autres membres de la grande famille des oxydes fonctionnels, pour réaliser des hétérostructures multifonctionnelles ou bien sur des plateformes technologiques comme le Si et GaAs, grâce à des templates de STO/Si [37,44] et de STO/GaAs [122,123], ce qui renforce leur intérêt applicatif.

V Chapitre 5 : phases Ruddlesden-Popper à base de $SrTiO_3$ ($Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$)

V.1 Introduction 116
V.2 Contrôle de la croissance des phases RP 118
V.3 Propriétés diélectriques des couches minces de phases RP-STO .. 127
V.4 Conclusion 133

V.1 Introduction

La grande flexibilité chimique et structurale de la structure pérovskite ABO_3 constitue un levier pour contrôler leurs propriétés fonctionnelles, comme nous l'avons montré dans les chapitres précédents. Cette flexibilité permet, de manière ultime, de modifier leur structure à l'échelle de la monocouche pour fabriquer de nouvelles sous-classes de matériaux, ce qui ajoute un degré de liberté supplémentaire pour contrôler leurs propriétés (voir la section I.1.2.2). Ainsi, les phases dites de Ruddlesden-Popper (RP), de formule générale $(AO)(ABO_3)_n$ ou $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ sont obtenues en insérant des plans supplémentaires AO de manière périodique toutes les n mailles de STO (pour une phase RP d'ordre n notée RP_n dans la suite) [196] (voir figure V.1). L'ordre n des phases RP, qui peut être varié de 1 à l'infini (RP_∞ = STO), est un paramètre clé pour le contrôle et l'accordabilité de leurs propriétés. Ainsi, des travaux théoriques montrent que les phases RP peuvent présenter des propriétés fonctionnelles intéressantes : hyperbolicité optique [22], magnétorésistance géante [23], forte activité catalytique [24], ferroélectricité accordable [25], …etc. Les rares travaux expérimentaux concernant les phases RP confirment leur intérêt potentiel. Ils ont en effet permis de concevoir de nouveaux matériaux diélectriques à faible pertes pour des applications RF [26], de créer des ferroélectriques artificiels aux propriétés ajustables [27], et des empilements de conductivité thermique réduite pour les applications à la récupération d'énergie thermoélectrique [28].

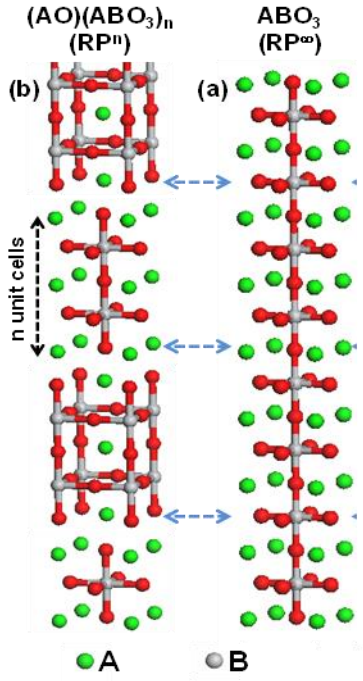


Figure V.1 : structure cristalline des phases Ruddlesden-Popper.

Dans ce chapitre, une étude détaillée des phases RP_n avec n = 1 à 5 à base de $SrTiO_3$ ($Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ avec n=1, 2, 3, 4 et 5) est présentée. Nous montrons tout d'abord comment la mise en œuvre de procédures de croissance spécifiques permet d'optimiser leur qualité structurale. Nous présentons ensuite une étude des propriétés optiques de ces couches minces, qui tend à montrer qu'elles présentent une forte anisotropie optique susceptible de servir des applications intéressantes (voir la section V.3).

V.2 Contrôle de la croissance des phases RP

La croissance des phases RP est particulièrement délicate, d'une part car elle nécessite un contrôle plan atomique par plan atomique de l'empilement, et d'autre part leur formation est en compétition avec celles de phases parasites (notamment dans le cas d'écarts à la stœchiométrie, même faibles) et avec celles des produits de démixtion TiO_2 + BO_2 et ABO_3 [196]. Par conséquent, les techniques traditionnelles de croissance des oxydes comme la PLD et la pulvérisation cathodique sont peu adaptées à la croissance épitaxiale des phases RP. La synthèse de ces dernières n'a été réalisée que sous forme massive par voie chimique [197,198,199], ou sous forme de couches minces épitaxiées par MBE [26,200], technique que nous avons bien sûr utilisée pour la synthèse des échantillons dont l'étude est présentée dans ce chapitre.

Tous les échantillons considérés dans le cadre de cette étude ont été épitaxiés sur des substrats de STO. Comme la synthèse des phases RP requiert un contrôle de croissance à l'échelle de la monocouche atomique, la surface des substrats a été préparée de manière à ce que leur terminaison soit de type TiO_2 (STO terminé TiO_2), en déposant avant le début de la croissance environ une demie monocouche de TiO_2, car la surface des substrats de STO commerciaux utilisés ont une terminaison mixte (environ 50 % TiO_2 et 50 % SrO). Les phases RP ont ensuite été épitaxiées monocouche par monocouche en déposant des séquences de type $SrO/(SrO/TiO_2)_n/SrO/(SrO/TiO_2)_n/\ldots$ où n est l'ordre de la phase RP_n (voir principe dans figure V.2). Cette croissance monocouche-par-monocouche atomique a été réalisée par ouverture/fermeture alternées des caches des cellules Sr et Ti. L'une des principales difficultés de cette procédure est le contrôle de la vitesse de croissance : un faible écart à un taux de remplissage de 1 de chaque monocouche déposée suffit pour faire apparaitre des phases parasites [200]. Dans une première étude, nous avons optimisé la température de croissance. Pour la phase RP1-STO (Sr_2TiO_4 : n=1) une série de six échantillons de 50 nm d'épaisseur (225 plans atomiques) a été réalisée avec différentes températures de croissance : 600, 650, 700, 730, 760 et 800 °C, sous une pression d'oxygène de 10^{-7} Torr et avec une vitesse de croissance d'environ 1.5 MC/min. Après le dépôt, les échantillons ont été analysés par XRD. Les résultats sont présentés dans la figure V.3.

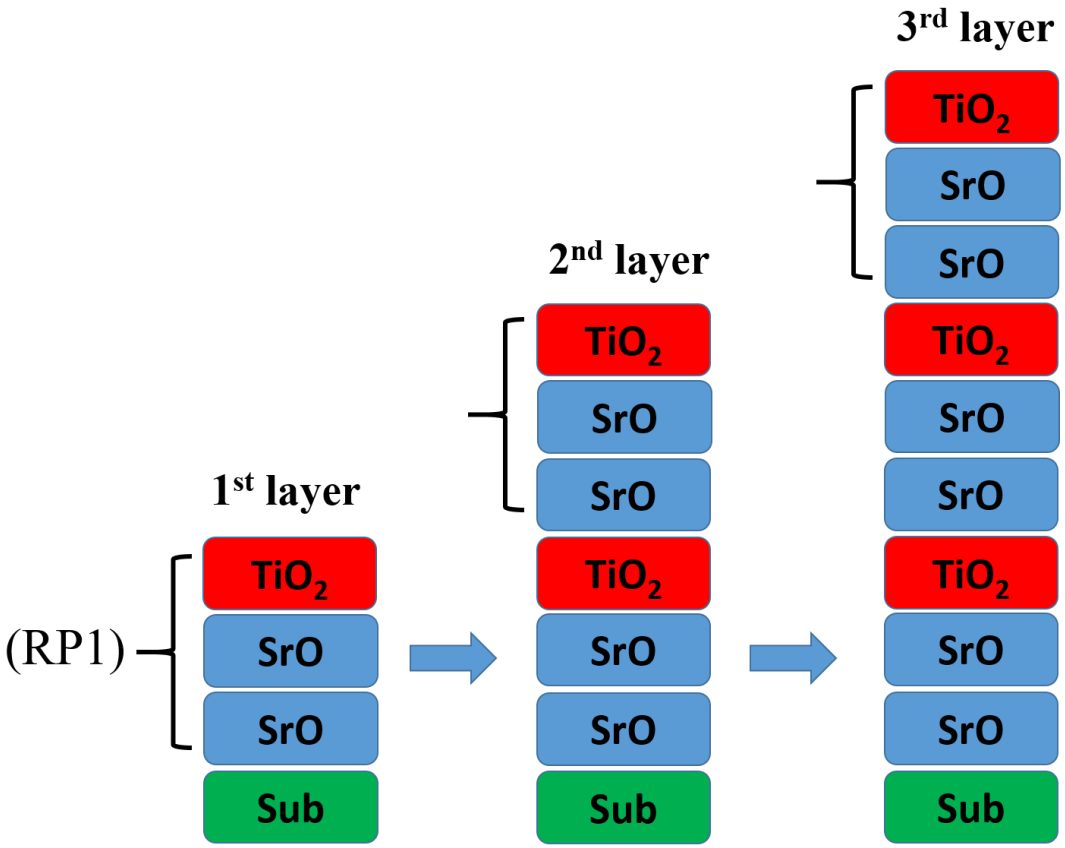


Figure V.2 : principe de croissance monocouche par monocouches des phases RP-STO. L'exemple présenté montre la séquence de monocouches utilisée pour faire croitre une phase RP1-STO.

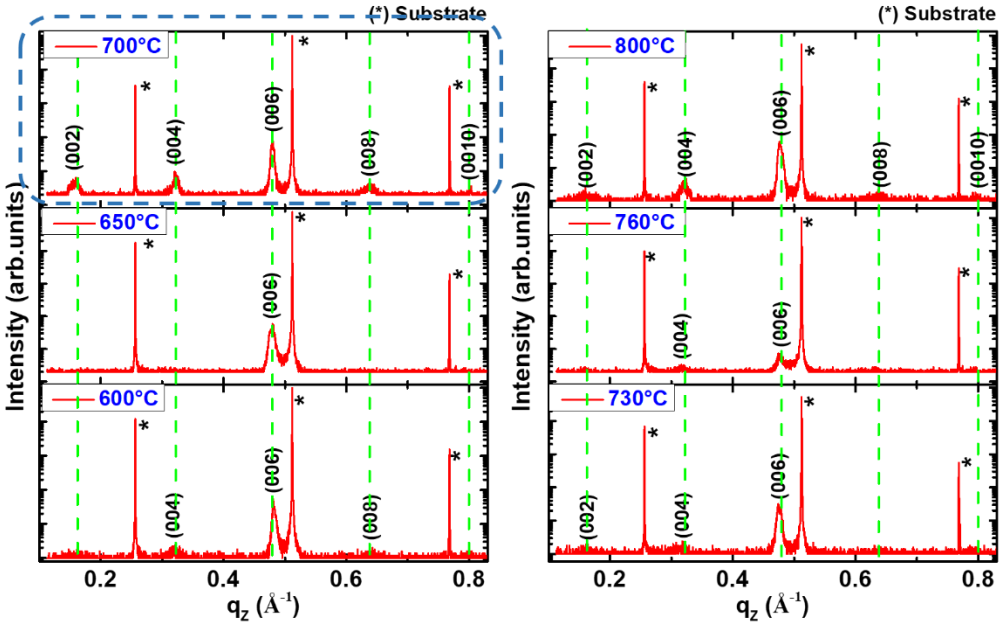


Figure V.3 : diagrammes de diffraction XRD obtenus pour une série de six films minces RP1-STO (Sr_2TiO_4) déposés à différentes températures de croissance. Les épaisseurs déposées pour les six échantillons sont autour de 50 nm. q_z est le vecteur de diffraction le long de la direction perpendiculaire à la surface. * désigne les réflexions du substrat de STO. Les lignes pointillées en vert indiquent les positions de réflexions attendues pour la phase RP1-STO.

D'après ces diagrammes de diffraction, l'échantillon déposé à 700 °C présente la meilleure cristallinité : absence de toute signature de phases parasites et détection de réflexions de type (00L) uniquement. Pour les autres températures de croissance, les pics de diffraction relatifs à la phase RP1-STO sont moins intenses et même absents pour certains ordres (notamment à 600, 650, 730 et 760 °C), avec des positions de réflexions ne correspondant pas exactement à celles attendues. Cette température optimale de 700 °C a été choisie pour réaliser des couches minces de RP2, 3, 4 et 5 de 50 nm d'épaisseur, dans les mêmes conditions de croissance que celles décrites précédemment. Les diagrammes de diffraction XRD ainsi que les images RHEED (capturées en fin de croissance) obtenus sur ces échantillons sont présentés sur la Fig. V.4.

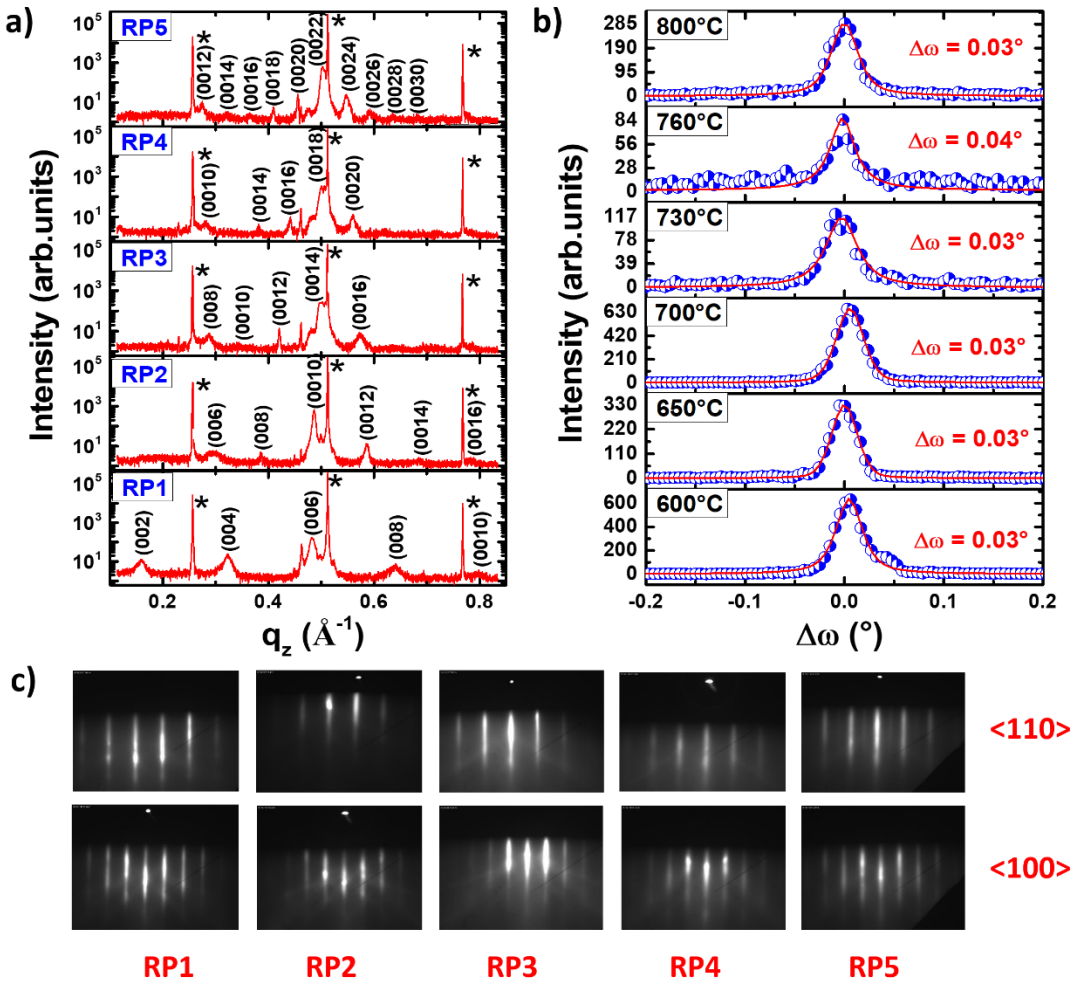


Figure V.4 : résultats d'analyses XRD et RHEED menées sur les couches minces de RP-STO (n = 1, 2, 3, 4 et 5) de 50 nm d'épaisseur épitaxiés à 700 °C. a) Diagrammes XRD (q_z désigne le vecteur de diffraction le long de la direction de croissance). b) rocking curves mesurées autour des réflexions les plus intenses. c) Images RHEED relevées en fin croissance.

Les images RHEED (figure V.4-c), indiquent une croissance 2D et une bonne qualité de la surface pour les 5 échantillons. Les diagrammes de XRD (figure V.4-a et V.4-b) indiquent une croissance épitaxiale, de bonne qualité cristalline et présentent des réflexions aux positions attendues pour les différentes phases. D'après les mesures de la rocking curve (figure V.4-b), les 5 phases RP présentent de très faibles mosaïcités ($\Delta\omega < 0.05°$), témoignant d'un parfait ordre cristallin. Néanmoins, l'intensité des différentes réflexions est faible, et ce, associé à un certain élargissement des pics de

diffraction, indique un désordre structural assez marqué dans ces différents échantillons.

Pour améliorer la qualité structurale des couches minces de phases RP épitaxiées, nous nous sommes appuyé sur une étude réalisée par *J. H. Lee* et coauteurs [201]. Dans cette étude, les auteurs montrent que lorsque qu'une séquence de dépôt monocouche-par-monocouche SrO/SrO/TiO_2 est réalisée, un échange entre les deux monocouches de surface SrO et TiO_2 a lieu pour donner l'ordre SrO/TiO_2/SrO : la couche supérieure de TiO_2 passe spontanément sous la couche de SrO sous-jacente (mécanisme de swapping). Les calculs présentés indiquent que la configuration SrO/TiO_2/SrO est plus stable que la configuration SrO/SrO/TiO_2, ce qui est à l'origine de cet effet d'échange spontané. Des mesures de diffraction de rayonnement synchrotron menées in-situ pendant la croissance apportent une preuve expérimentale de ce mécanisme [201].

Sur la base de cette idée, nous avons modifié le procédé de croissance des phases RP-STO. Un plan supplémentaire de SrO a été ajouté au début de la croissance, afin d'amorcer le processus de swapping décrit par Lee, comme illustré sur la figure V.5

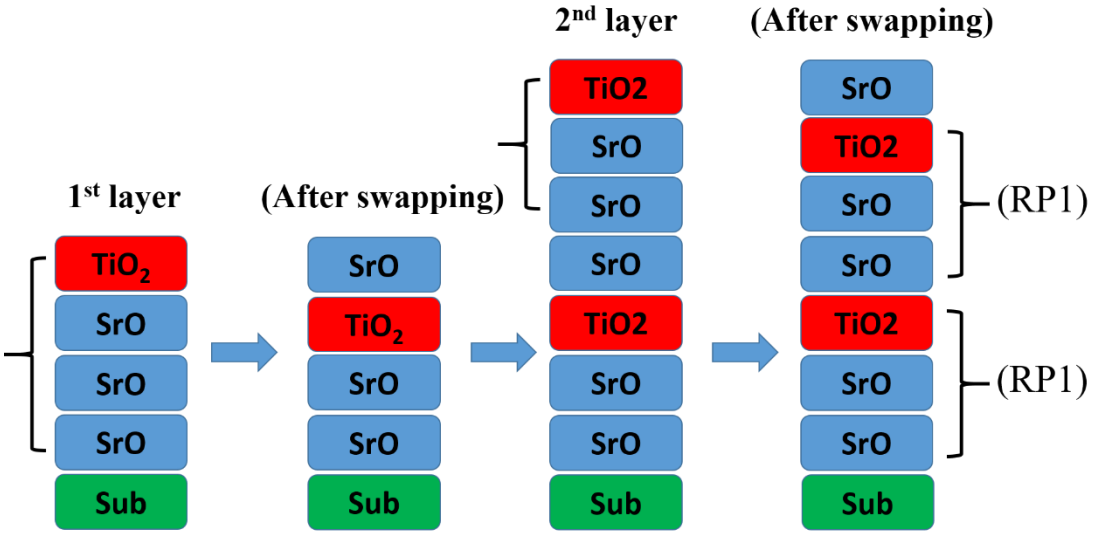


Figure V.5 : principe de croissance des phases RP-STO en utilisant une méthode prenant en compte l'effet du réarrangement de type « swapping ». L'exemple présenté montre la séquence utilisée pour faire croitre une phase RP1-STO.

Dans le cas de la phase RP1-STO par exemple, la procédure « normale », décrite plus haut (voir le principe dans figure V.2), consiste à déposer un certain nombre de fois la

séquence $SrO/SrO/TiO_2$. La procédure modifiée consiste à remplacer la première itération par une séquence $SrO/SrO/SrO/TiO_2$, c'est-à-dire comme dit plus haut simplement à rajouter un plan de SrO en début de croissance (cf figure V.5). Le reste de la couche est formé, comme dans le cadre de la procédure normale, en déposant un certain nombre de séquences $SrO/SrO/TiO_2$. Par effet de swapping, la première séquence $SrO/SrO/SrO/TiO_2$ conduit spontanément à la formation d'un empilement $SrO/SrO/TiO_2/SrO$, soit une maille de RP1-STO ($SrO/SrO/TiO_2$) + un plan SrO supplémentaire. Ce plan supplémentaire de SrO permet de déclencher le swapping lors dépôt de chaque séquence $SrO/SrO/TiO_2$ suivante, conduisant à la formation du réseau de RP1 souhaité. Autrement dit, le SrO supplémentaire catalyse la formation de la phase RP sans s'incorporer : il surnage à la surface (effet surfactant). Un mécanisme comparable est observé lors de la croissance de STO/Si [44]. Les deux figures V.6 et V.7 présentent les résultats de caractérisation structurale (XRD, RHEED, AFM et TEM) pour cinq couches minces de 50 nm de RP-STO (n = 1, 2, 3, 4 et 5), élaborées en appliquant la nouvelle procédure décrite ci-dessus.

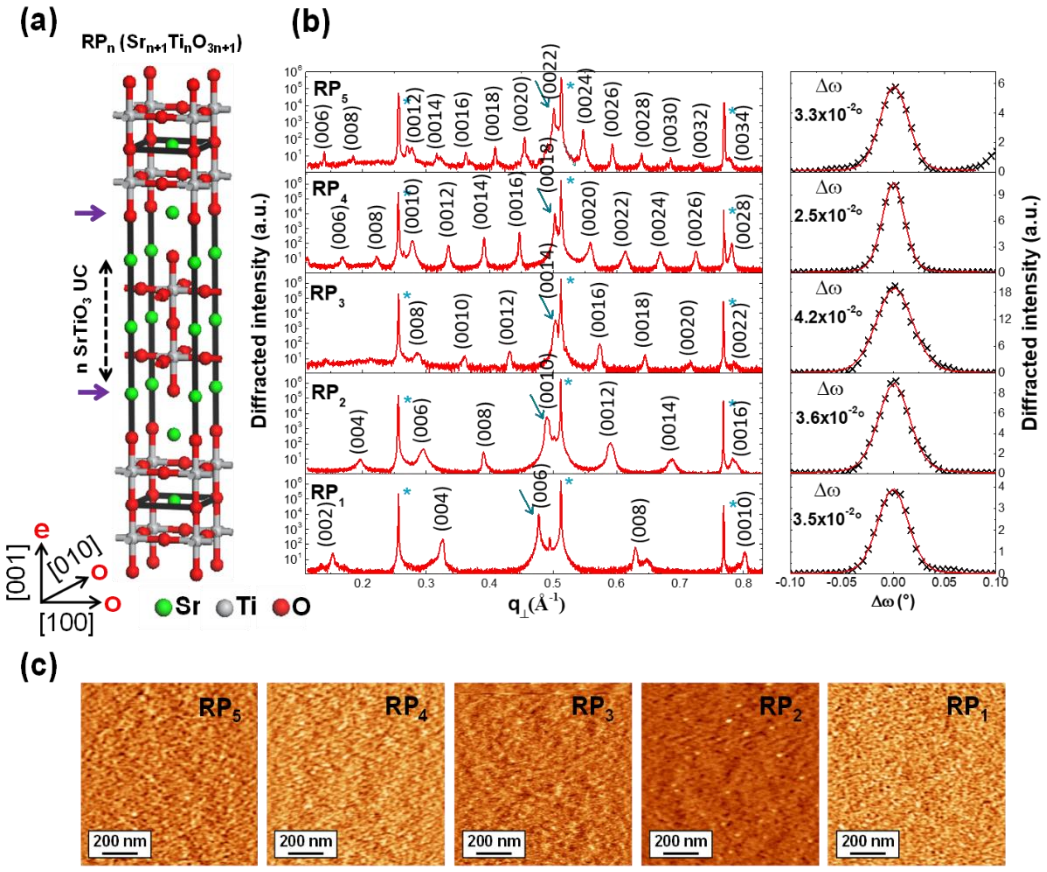


Figure V.6 : a) maille unitaire (parallélépipède noir) d'une RP-STO d'ordre n (l'exemple présenté correspond à n = 2). b) Résultats d'analyses XRD effectuées sur les cinq phases RP-STO (n = 1, 2, 3, 4 et 5) obtenues avec la méthode de croissance exploitant le swapping. La figure à gauche correspond aux diagrammes de diffraction hors plan ($q_\perp$ désigne le vecteur de diffraction le long de la direction de croissance, les * désignent les réflexions du substrat). La figure à droite montre les rocking curves mesurées autour des réflexions indiquées par les flèches bleues sur la figure de gauche : (006) pour la RP1, (0010) pour la RP2, (0014) pour la RP3, (0018) pour la RP4 et (0022) pour la RP5. Les valeurs indiquées sur les courbes de balayage en ω correspondent à largeur à mi-hauteur des pics obtenus. c) images en microscopie à force atomique (AFM) correspondant aux 5 phases élaborées.

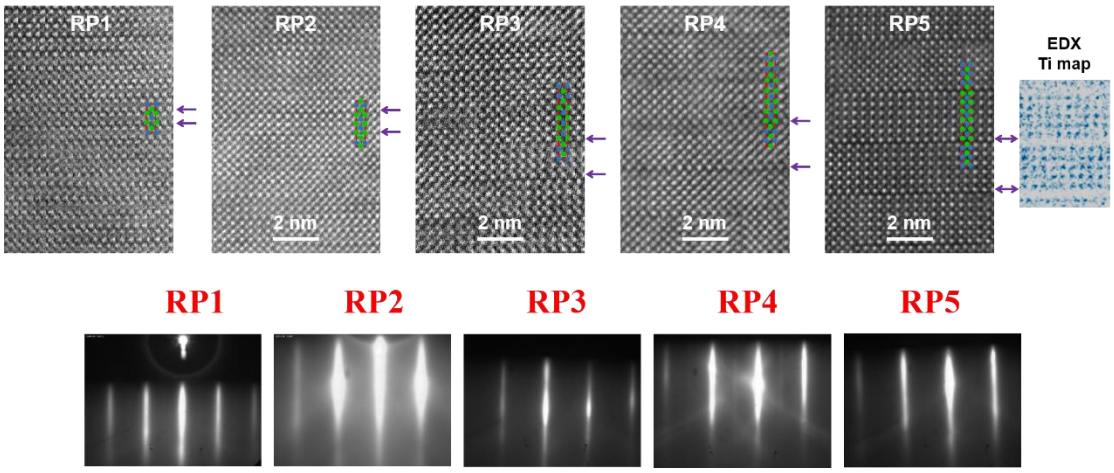


Figure V.7 : résultats d'analyse TEM (figures en haut, Ludovic Largeau C2N) et RHEED (selon l'azimut <110>) (figures en bas) obtenus pour les cinq couches minces de phases RP-STO obtenues par procédure de swapping.

Dans le tableau V.1 sont regroupées les différentes informations structurales (extraites par XRD, XRR et AFM) pour les cinq couches minces RP : paramètre de maille hors plan c, épaisseur T, mosaïcité Δω (en unité arc-seconde) et la rugosité (RMS).

Sample	T (nm)	c (nm)	Δω (arcsec)	RMS (nm)
RP_5	46.2 +/- 0.2	4.18 +/- 0.09	118.8	0.16
RP_4	48.4 +/- 0.7	3.59 +/- 0.01	90.0	0.19
RP_3	49.3 +/- 0.2	2.81 +/- 0.015	151.2	0.17
RP_2	53.9 +/- 0.9	2.04 +/- 0.013	165.6	0.19
RP_1	48.7 +/- 0.1	1.25 +/- 0.015	126.0	0.21

Tableau V.1 : informations structurales sur les échantillons présentés dans les figures V.6 et V.7 :T épaisseurs de la couche (extraite par XRR), c paramètre de maille de la phase RP dans la direction de croissance (mesuré par XRD), Δω mosaïcité cristalline (mesurée par XRD) et rugosité RMS déduite de l'AFM.

Les échantillons élaborés en utilisant le procédé basé sur le mécanisme de swapping sont de bien meilleure qualité que ceux élaborés en utilisant la procédure standard. Il est à ce titre frappant de constater comment le simple ajout d'un plan de SrO en début

de croissance améliore la qualité des échantillons. Les diagrammes XRD (figure V.6-b) présentent des pics de diffraction plus intenses, plus fins et mieux définis, et aucune trace de phase parasite n'est détectée. Pour tous les échantillons, les rocking curves montrent de très faibles mosaïcités (de l'ordre de 10^{-2} °). Le paramètre de maille c mesuré pour les cinq phases RP (tableau V.1) est tout à fait cohérent et en bon accord avec les mesures rapportées dans la littérature (cRP1=12.46 Å, cRP2=20.35 Å, cRP3=28.1 Å, cRP4=35.6 Å, cRP5=43.5 Å) [200]. Les analyses TEM (figure V.7-haut) confirment aussi une croissance épitaxiale des cinq phases RP et indiquent une excellente cristallinité. La périodicité des doubles plans SrO est en particulier clairement visible. D'après les mesures AFM (figure V.6-c) et RHEED (figure V.7-bas), toutes les phases RP possèdent une surface cristalline, lisse et bidimensionnelle, avec des rugosités de surface très faibles (voir tableau V.1).

V.3 Propriétés diélectriques des couches minces de phases RP-STO

Les phases RP présentent une anisotropie structurale claire (voir la Fig. V.6, par exemple) qui peut être ajustée en faisant varier l'ordre de la RP. Cette anisotropie structurale suggère par ailleurs une anisotropie optique potentielle : on s'attend à ce que les phases RP soient des matériaux anisotropes uniaxes, avec un axe ordinaire dans le plan (indiqué par o sur le schéma de la Fig.V.6) et un axe extraordinaire le long de la direction de croissance, (indiqué par e sur le schéma de la Fig.V.6). Cette hypothèse est également étayée par le fait que les doubles plans de SrO dans les phases RP rompent périodiquement les chaines Ti-O, dont on a vu qu'elles conditionnaient toutes les transitions optiques jusqu'à plus de 15 eV dans le matériau. L'analyse des propriétés diélectriques des phases RP présentée dans cette section, basée sur des mesures d'ellipsométrie, est donc faite dans l'hypothèse d'une anisotropie optique uniaxe, avec la configuration schématisée sur la Fig. V.6. Cette analyse est comparée avec une autre, faite dans l'hypothèse d'un matériau isotrope. Les résultats présentés dans cette section sont préliminaires et doivent être considérés avec précaution, l'ellipsométrie ne permettant pas d'établir clairement que les matériaux sont anisotropes. Nous travaillons actuellement à la démonstration expérimentale irréfutable de cette anisotropie.

La série des cinq phases RP-STO (n = 1, 2, 3, 4 et 5) obtenues en utilisant le mécanisme de swapping a été analysée par ellipsométrie. La permittivité diélectrique des couches de RP-STO a été déduite des mesures expérimentales en utilisant des modèles d'oscillateurs anisotropes uniaxes (cf section II.3.4.4). Dans le but de minimiser le nombre de solutions possibles dans le modèle et de converger vers un résultat cohérent et physique, des mesures angulaires suivant six angles d'incidence (55, 60, 65, 70, 75 et 80°) ont été effectuées et les dispersions de Is et Ic (voir définition dans section III.3.2.1) ont été simulées simultanément (figure V.8) avec ces modèles d'oscillateurs.

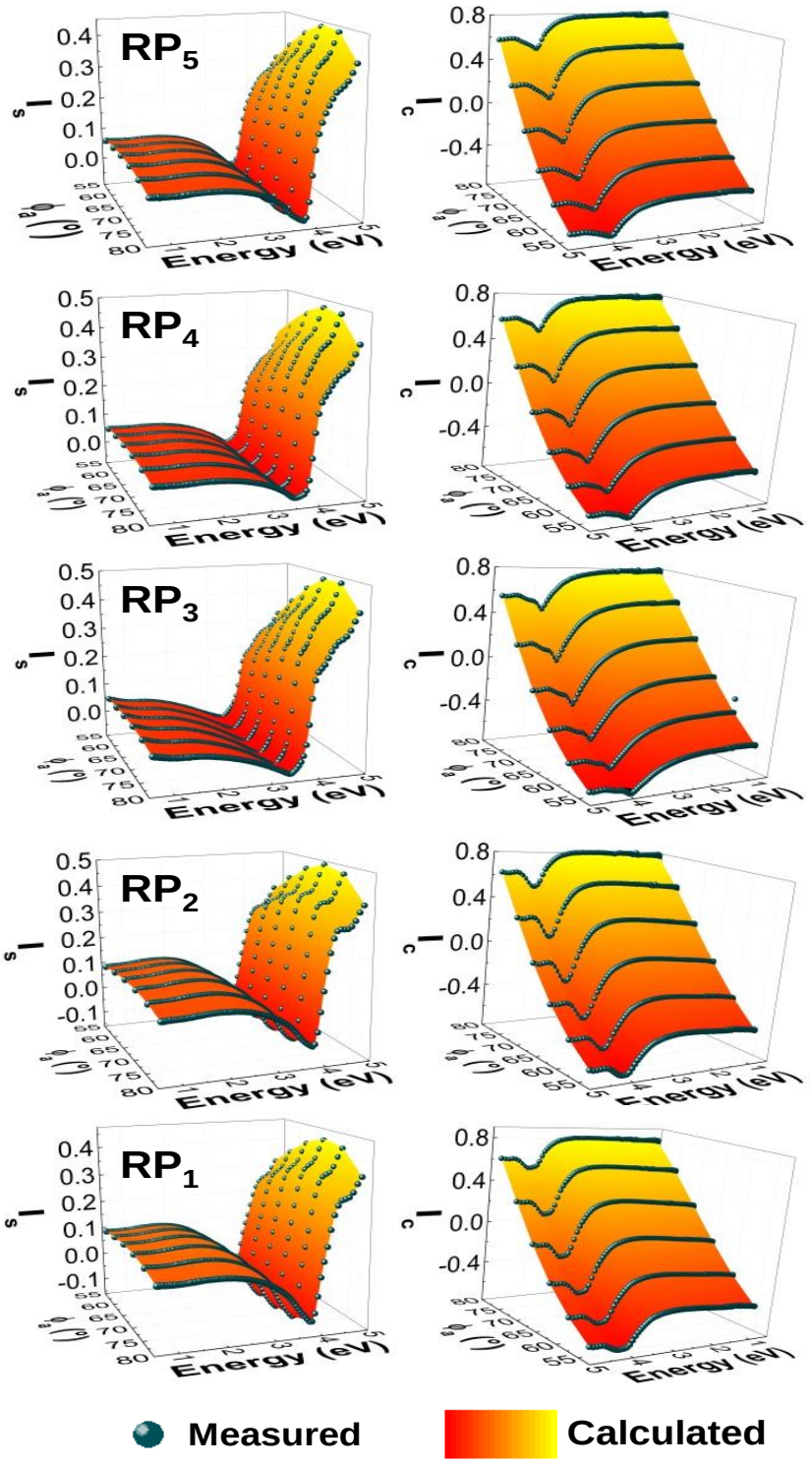


Figure V.8 : valeurs mesurées (points bleus) et simulées avec les modèles d'oscillateurs (nappes) des paramètres ellipsométriques Is et Ic, obtenus pour les cinq couches minces de RP-STO (n = 1, 2, 3, 4 et 5) déposées sur substrat STO (échantillons présentés dans les figures V.5 et V.6) selon 6 angles d'incidence (55, 60, 65, 70, 75 et 80).

Les courbes mesurées et simulées (avec un modèle anisotrope) des paramètres ellipsométriques Is et Ic obtenues montrent une grande similitude pour les cinq échantillons et selon tous les angles d'incidence, comme le montre la figure V.8 Pour tous ces fits, les coefficients de convergence χ^2 obtenus (voir définition dans chapitre II) sont très proches de 0, comme le montre la figure V.9

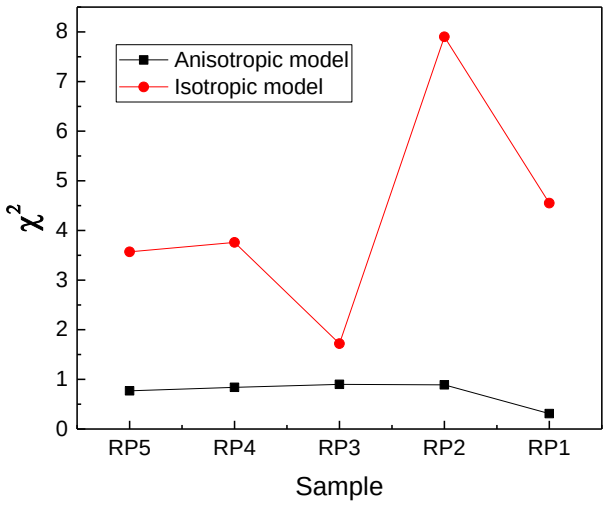


Figure V.9 : comparaison entre les valeurs de χ^2 obtenues pour des simulations basées sur des modèles isotropes (courbe rouge) et anisotropes (courbe noire).

Sur la figure V.9, ces critères de convergence sont comparés à ceux obtenus en utilisant des modèles isotropes pour les 5 échantillons. Il apparait clairement que les valeurs obtenues dans le cas des modèles anisotropes sont nettement inférieures à celles obtenues dans le cas des modèles isotropes, ce qui est un élément supplémentaire confortant la validité des modèles anisotropes. Ceci indique la fiabilité des mesures et la cohérence du modèle de simulation, mais ne garantit pas que ces modèles soient une solution unique pour décrire nos résultats, étant donné la non-unicité des solutions caractéristique de l'ellipsométrie (à noter cependant que l'utilisation de plusieurs angles d'incidence et de l'ellipsométrie spectroscopique réduit cette incertitude liée à la non-unicité des solutions).

Les différents oscillateurs utilisés avec leurs paramètres associés issus des fits sont donnés dans le Tab. V.2 (les équations décrivant ces oscillateurs sont donnés à la

section II.3.4.4). Les permittivités associées pour les 5 couches minces sont données sur la Fig. V.10

Sample		E_g (eV)	ε_∞	Drude		Tauc-Lorentz 1			Tauc-Lorentz 2			Tauc-Lorentz 3		
				$\hbar\omega_p$ (eV)	$\hbar\Gamma_D$ (eV)	E_0 (eV)	A (eV)	C (eV)	E_0 (eV)	A (eV)	C (eV)	E_0 (eV)	A (eV)	C (eV)
RP1	$\varepsilon_{//}$	0.32	2.44	0.56	0.26	4.24	1.8	0.54	4.95	10.36	0.77	Ø		
	$\varepsilon_{\perp}$	1.19	2.66	Ø		3.31	11.57	0.33	4.01	0.52	0.26	4.39	4.47	0.27
RP2	$\varepsilon_{//}$	0.89	1.73	0.55	0.26	4.13	3.59	0.54	4.82	12.85	0.7	Ø		
	$\varepsilon_{\perp}$	1.08	1.66	Ø		3.39	5.61	0.39	4.28	3.58	0.33	5.16	0.49	0.59
RP3	$\varepsilon_{//}$	1.5	0.88	0.46	0.11	3.83	3.22	0.3	4.58	20.98	0.75	Ø		
	$\varepsilon_{\perp}$	1.47	0.98	Ø		3.21	7.79	0.84	4.21	2.04	0.14			
RP4	$\varepsilon_{//}$	1.81	2.08	0.44	0.15	3.91	2.94	0.34	4.35	15.8	0.88	5.69	3.9	0.23
	$\varepsilon_{\perp}$	1.99	1.86	Ø		3.46	5.17	0.7	3.64	0.33	0.19	4.25	2.28	0.59
RP5	$\varepsilon_{//}$	1.56	1.94	0.48	0.19	3.94	2.03	0.36	4.27	5.55	0.72	4.8	12.72	0.68
	$\varepsilon_{\perp}$	1.7	1.68	Ø		3.48	3.33	0.53	3.62	0.91	0.24	4.44	4.26	0.66
STO	ε	3.24	2.59	Ø		3.97	92.3	0.74	4.88	34	1.05	Ø		

Tableau V.2 : oscillateurs et paramètres associés, utilisés pour simuler les mesures d'ellipsométrie (voir description des différents oscillateurs dans la section II.3.4.4). Les paramètres obtenus pour la modélisation de la permittivité du STO sont aussi présentés à titre de comparaison.

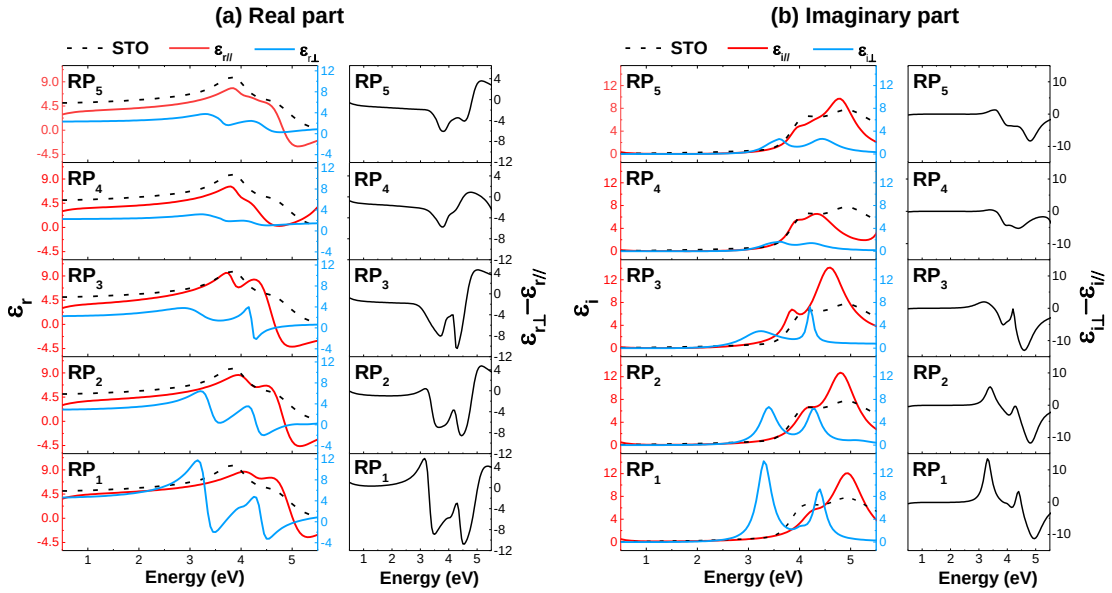


Figure V.10 : parties réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité extraite pour les cinq couches de RP-STO (n = 1, 2, 3, 4 et 5). Les courbes rouges et bleues représentent respectivement les composantes ordinaires et extraordinaires, tandis que les courbes en pointillées correspondent à la permittivité du STO (pour comparaison). Les panneaux à droite (courbes noires) donnent une mesure de l'anisotropie de la permittivité diélectrique ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_{r//} - \varepsilon_{r\perp}$).

Ces résultats indiquent que les cinq phases RP présentent une forte anisotropie optique dans toute la gamme spectrale sondée. $\Delta\varepsilon_r$ dépasse 10 pour les RP1, 2, et 3 pour certaines énergies. Ce comportement, qui comme nous l'avons déjà signalé doit être confirmé par des mesures complémentaires, auxquelles nous sommes en train de réfléchir, est prometteur pour de nombreuses applications dans le domaine de la photonique, comme pour la fabrication des polariseurs, des lames à quart-d'onde/et demi-d'onde, des résonateurs optiques ou des Q-switches [202,203,204,205]. Il peut être aussi exploité pour concevoir de nouveaux composants photoniques, permettant par exemple le contrôle et la commutation ultrarapide de la polarisation de lumière [206,207], ou bien la génération des modes optiques de surface avec de faibles pertes pour le confinement de la lumière et la conception des guides d'onde [208,209]. Ceci est d'autant plus intéressant qu'il existe assez peu de matériaux naturels présentant une anisotropie optique (calcite, quartz [210], rutile [211], YVO_4 [212], CdS et CdSe [213], MgF_2 [214], phosphore noir [215], $BaTiS_3$ [216] et certains borates dans l'UV [217,218,219,220]), et encore présentant une hyperbolicité optique [221,90,221] (Sr_2RuO_4, $Sr_3Ru_2O_7$ [22], cuprates $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$, $LaSrCuO_4$ and $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [221], Al_2O_3 [222], le nitrure de bore hexagonal [223,224], calcite [225], Bi [226] et sulfate de triglycine [227] dans la région infrarouge, Bi_2Se_3, Bi_2Te_3 [228] et MgB_2 [229] dans le visible et le graphite dans le domaine UV [89]). Par ailleurs, la figure. V.10 montre que la permittivité varie en fonction de l'ordre de la phase. Ceci est un élément important qui confère un degré de liberté supplémentaire pour ajuster la réponse diélectrique en fonction de l'application visée. Comme attendu, plus l'ordre de la phase augmente, c'est-à-dire plus la structure se rapproche de la structure isotrope du STO, plus l'anisotropie diminue. Ce comportement est un élément rassurant concernant la cohérence des résultats obtenus.

Par ailleurs, la figure V.11 montre que les cinq phases RP présentent une hyperbolicité optique dans le domaine UV, qui s'étale même au domaine visible dans le cas de la phase RP1.

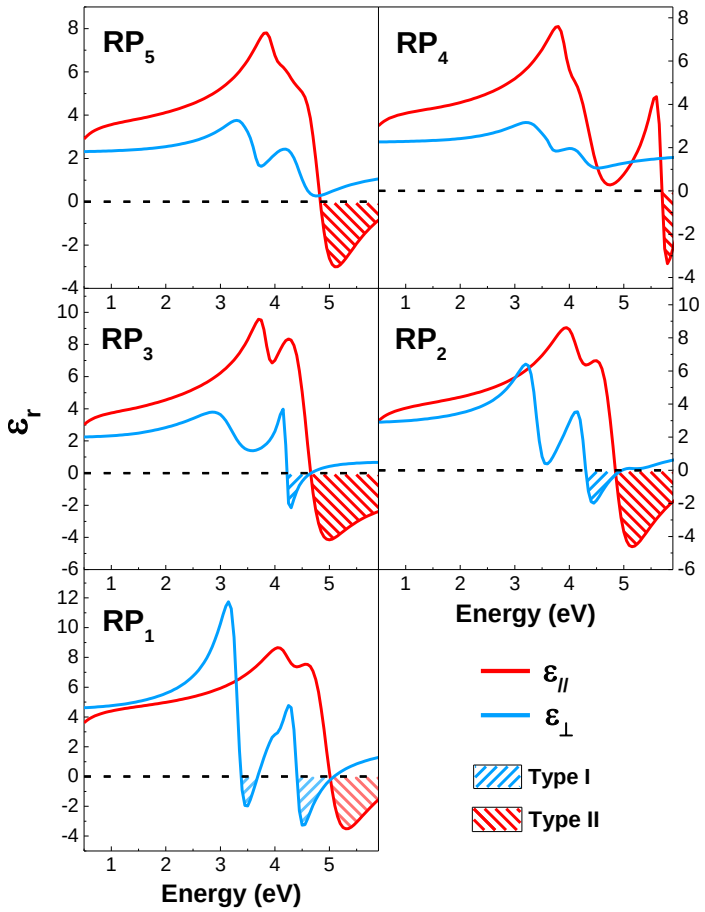


Figure V.11 : composantes ordinaires (courbes rouges) et extraordinaires (courbes bleues) de la partie réelle de la permittivité pour les 5 phases RP-STO. Les zones hachurées indiquent les régions spectrales ou les couches minces sont hyperboliques.

Si ces résultats préliminaires sont confirmés par des expériences complémentaires que nous sommes en train de définir, les phases RP pourraient compter comme une nouvelle classe de métamatériaux hyperboliques [221], intégrables à l'échelle nanométrique et présentant des propriétés optiques (biréfringence et hyperbolicité) parfaitement ajustable avec l'ordre de la phase.

V.4 Conclusion

En conclusion, nous avons montré dans ce chapitre que la MBE permettait de fabriquer des couches minces de RP-STO d'excellente qualité, en mettant en œuvre un mécanisme spécifique de « swapping » SrO/TiO_2 proposé par Lee [201]. Ce mécanisme de catalyse de la croissance par le Sr sera approfondi et pourra être exploité pour un contrôle accru de la croissance cristalline des oxydes pérovskites. La permittivité des phases RP a été mesurée, et analysée dans l'hypothèse d'une anisotropie uniaxe, suggérée par la structure cristalline du matériau. Si l'analyse ellipsométrique seule ne suffit pas à confirmer de manière certaine cette hypothèse et que des expériences complémentaires auxquelles nous réfléchissons sont nécessaires pour ce faire, la cohérence des résultats obtenus et la comparaison avec une analyse basée sur un modèle isotrope tendent à justifier l'hypothèse anisotrope. Si elle s'avère, nous aurons démontré que les phases RP présentent une anisotropie optique remarquable et comptent parmi les rares matériaux naturellement hyperboliques, ce qui les rend particulièrement intéressante pour des applications en photonique.

VI Conclusion et perspectives

Dans le cadre de cette thèse les travaux de recherches menés avaient pour objectif d'exploiter le potentiel des oxydes fonctionnels pérovskites ABO_3, et de mettre à profit leurs propriétés physiques remarquables et diversifiées, par le biais de l'ingénierie de leur croissance épitaxiale en utilisant l'épitaxie par jets moléculaires (MBE). Nous avons étudié des couches minces, des superréseaux et des phases de Ruddlesden-Popper basés sur le $SrTiO_3$ et le $LaSrTiO_3$ pour des applications en photonique.

En premier lieu, nous avons maîtrisée la croissance épitaxiale de couches de LSTO sur STO et le contrôle de leur composition sur toute la gamme de dopage (de 0 à 100% de La). Ces couches de LSTO ont montré des propriétés thermoélectriques prometteuses (avec un facteur de puissance thermoélectrique atteignant 36 $\mu W.cm^{-1}.K^{-2}$ à l'ambiante), pouvant rivaliser avec celles des matériaux thermoélectriques commerciales à bases de Bi_2Te_3. Nous avons aussi montré que les propriétés électriques de ces couches de LSTO sont parfaitement ajustables par la concentration de La. De plus, nos mesures optiques à l'aide de l'ellipsométrie spectroscopique ont révélé que les couches épitaxiées de LSTO peuvent être de nouveaux matériaux plasmoniques alternatifs, concurrents des semiconducteurs III-V et des oxydes transparents conducteurs (TCOs) dans l'infrarouge, et très largement accordables grâce au contrôle de la composition en La.

En exploitant ces propriétés plasmoniques et optiques remarquables, nous avons pu réaliser des métamatériaux hyperboliques (MMHs), constitués de superréseaux LSTO/STO. Nous avons pu contrôler la croissance de ces structures complexes, mesurer leurs propriétés diélectriques et mettre en évidence l'impact de leur structure (composition en La, épaisseurs individuelles des couches dans les superréseaux) sur leurs propriétés optiques. Nous avons démontré que l'hyperbolicité optique de ces métamatériaux LSTO/STO peut être accordée sur une large gamme de longueurs d'ondes (entre 1.46-4.5 μm), gamme non couverte par aucun autre métamatériau hyperbolique et de fort intérêt pour des applications militaires, aux télécommunications ou à la détection de polluants atmosphériques.

Enfin, nous avons étudié la croissance et les propriétés de couches minces de phases Ruddlesden-Popper à base de $SrTiO_3$ ($Sr_{n+1}Ti_nO_{3+1}$) sur substrat de STO. La croissance de ces matériaux aux propriétés prometteuses représente un défi. Nous avons maîtrisé la croissance épitaxiale des cinq premiers membres de ces phases RP-STO (n = 1, 2, 3, 4 et 5) sur des substrats de STO, en utilisant une procédure spécifique de « swapping » SrO/TiO_2. Les mesures ellipsométriques que nous avons menées sur ces couches minces, même si elles doivent être confirmées par des mesures complémentaires (mesures en transmission optique et autres mesures en photospectrométrie), tendent à mettre en évidence des propriétés optiques remarquables : anisotropie optique remarquable très élevée et hyperbolicité optique naturelle, ce qui rend ces matériaux potentiellement très intéressants pour des applications en photonique.

Les différents matériaux fonctionnels réalisés dans le cadre de cette thèse et qui présentent des propriétés remarquables, ont été épitaxiés sur des substrats de STO. Ceci les rend, en fait, particulièrement intéressants pour une intégration ultérieure dans la filière micro/nanoélectronique, en utilisant les plateformes STO/Si et STO/GaAs, et ouvre la voie à la conception de nouveaux composants technologiques plus compacts, multifonctionnels et ultraperformants.

Enfin, ces travaux ouvrent de nombreuses perspectives. Par exemple, il sera très intéressant d'intégrer des métamatériaux hyperboliques LSTO/STO et des phases RP-STO sur Si et GaAs, en utilisant les templates STO/Si et STO/GaAs. Par ailleurs, plusieurs autres pistes restent à explorer, comme la mise en évidence de l'effet de dopage sur les propriétés optiques et thermoélectriques des phases RP, ou bien la stabilisation de nouveaux types de phases RP, à base de $BaTiO_3$ par exemple dans lesquelles on espère contrôler la ferroélectricité. Quant aux métamatériaux hyperboliques (superréseaux à base de LSTO/STO), nous envisageons de remplacer les couches de LSTO par des couches de $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ qui ont été développés récemment à l'INL (thèse de Han Dong) et autres laboratoires et qui ont montré des propriétés électroniques et optiques prometteuses.

Bibliographie

[1] Intel News Release: “Intel's Fundamental Advance in Transistor Design Extends Moore's Law, Computing Performance: Sixteen Eco-Friendly, Faster and 'Cooler' Chips Incorporate 45nm Hafnium-Based High-k Metal Gate Transistors”, (2007).

[2] Y. A. Vlasov, “Silicon CMOS-integrated nano-photonics for computer and data communications beyond 100G”, IEEE Communications Magazine, 50, S67, (2012).

[3] D. Pasquariello and K. Hjort, “Plasma-assisted InP-to-Si low temperature wafer bonding”, IEEE J. Sel. Top. Quantum. Electron, 8, 118, (2002).

[4] B. Kunert et al, “Monolithic integration of Ga(NAsP)/(BGa)P multi-quantum well structures on (0 0 1) silicon substrate by MOVPE”, J. Cryst. Growth, 310, 4776, (2008).

[5] Laurent Malier and leti CEO, Cea Leti day, Leti’s vision for CMOS roadmap, (2013).

[6] Wenk, Hans-Rudolf; Bulakh, Andrei (2004). Minerals: Their Constitution and Origin. New York, NY: Cambridge University Press. p. 413.

[7] D. G. Schlom et al, “A Thin Film Approach to Engineering Functionality into Oxides”, J. Am. Ceram. Soc, 91, 2429, (2008).

[8] C. J. Bartel et al, “New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides”, Sci. Adv, 5, 2, (2019).

[9] M. Ghasdi and H. Alamdari, “CO sensitive nanocrystalline $LaCoO_3$ perovskite sensor prepared by high energy ball milling”, Sens. Actuator. B. Chem, 148, 478, (2010).

[10] J. W. Fergus, “Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors”, Sens. Actuator. B. Chem, 123, 1169, (2007).

[11] F. Jia et al, “A novel nonenzymatic ECL glucose sensor based on perovskite $LaTiO_3$-Ag0.1 nanomaterials”, Sens. Actuator. B. Chem, 212, 174, (2015).

[12] K. W. Song and K. T. Lee, “Characterization of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}M_{1-x}FexO_{3-\delta}$ (M = Co and Cu) perovskite oxide cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells”, Ceram. Int, 38, 5123, (2012).

[13] A. Galal et al, “Investigation of the catalytic activity of $LaBO_3$ (B = Ni, Co, Fe or Mn) prepared by the microwave-assisted method for hydrogen evolution in acidic medium”, Electrochim. Acta, 56, 5722, (2011).

[14] Y. Watanabe et el, “Current-driven insulator–conductor transition and nonvolatile memory in chromium-doped $SrTiO_3$ single crystals”, Appl. Phys. Lett, 78, 3738, (2001).

[15] C. Xiong et al, "Active Silicon Integrated Nanophotonics: Ferroelectric $BaTiO_3$ Devices", Nano. Lett, 14, 1419, (2019).

[16] R. Beyers et al, "Crystallography and microstructure of $Y_1Ba_2Cu_3O_{9-x}$, a perovskite-based superconducting oxide", Appl. Phys. Lett, 50, 1918, (1987).

[17] K. Koumoto et al, "Thermoelectric Ceramics for Energy Harvesting", J. Am. Ceram. Soc, 96, 1, (2012).

[18] H. Zhou et al, "Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells", Science, 345, 542, (2014).

[19] M. Tyunina and J. Levoska, "Coexistence of ferroelectric and relaxor properties in epitaxial films of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$", Phys. Rev. B, 70, 132105, (2004).

[20] B. Jalan and S. Stemmer, "Large Seebeck coefficients and thermoelectric power factor of La-doped $SrTiO_3$ thin films", Appl. Phys. Lett, 97, 042106, (2010).

[21] D. G. Schlom et al, "Strain Tuning of Ferroelectric Thin Films", Annu. Rev. Mater. Res, 37, 589, (2007).

[22] E. E. Narimanov and A. V. Kildishev, "Naturally hyperbolic", Nat. Photonics, 9, 214, (2015).

[23] T. Motohashi et al, "Enhancement of giant magnetoresistance effect in the Ruddlesden–Popper phase $Sr_3Fe_{2-x}CoxO_{7-\delta}$: predominant role of oxygen nonstoichiometry and magnetic phase separation", J. Phys. Condens. Matter, 18, 2157, (2006).

[24] A. Yamada et al, "Ruddlesden-Popper-Type Epitaxial Film as Oxygen Electrode for Solid-Oxide Fuel Cells", Adv. Mater, 20, 4124, (2008).

[25] E. Bousquet et al, "Improper ferroelectricity in perovskite oxide artificial superlattices", Nature, 452, 732, (2008).

[26] C. H. Lee et al, "Exploiting dimensionality and defect mitigation to create tunable microwave dielectrics", Nature, 502, 532, (2013).

[27] Y. S. Oh et al, "Experimental demonstration of hybrid improper ferroelectricity and the presence of abundant charged walls in $(Ca,Sr)_3Ti_2O_7$ crystals", Nat, Mater, 14, 407, (2015).

[28] K. H. Lee, "Ruddlesden-Popper phases as thermoelectric oxides: Nb-doped $SrO(SrTiO_3)n$ (n=1,2)", Appl. Phys. Lett, 100, 063717, (2006).

[29] T. Li et al, "Characteristics of highly (001) oriented $(K,Na)NbO_3$ films grown on $LaNiO_3$ bottom electrodes by RF magnetron sputtering", Ceram. Int, 39, 1359, (2013).

[30] D. Pergolesi et al, "High proton conduction in grain-boundary-free yttrium-doped barium zirconate films grown by pulsed laser deposition", Nat. Mater, 9, 846, (2010).

[31] S. Fuentes et al, "Structural characterisation of slightly Fe-doped $SrTiO_3$ grown via sol-gel hydrothermal synthesis", JSST, 75, 593, (2015).

[32] T. Tybell et al, “Ferroelectricity in thin perovskite films”, Appl. Phys. Lett, 75, 856, (1999).

[33] D. G. Schlom et al, “Oxide nano-engineering using MBE”, Mater. Sci. Eng. B, 87, 282, (2001).

[34] R. Droopad et al, “Development of integrated heterostructures on silicon by MBE”, J. Cryst. Growth, 251, 638, (2003).

[35] F. Arrouy et al, “Growth, microstructure, and electrochemical oxidation of MBE-grown c-axis La_2CuO_4 thin films”, Phy. Rev. B, 54, 7512, (1996).

[36] O. Bierwagen and J. S. Speck, “Plasma-assisted molecular beam epitaxy of Sn-doped In_2O_3: Sn incorporation, structural changes, doping limits, and compensation”, Phys. Status. Solidi. A, 211, 48, (2013).

[37] R. A. McKee et al, “Crystalline Oxides on Silicon: The First Five Monolayers”, Phys. Rev. Lett, 81, 3014, (1998).

[38] Z. P. Wu et al, “Structural and dielectric properties of epitaxial $SrTiO_3$ films grown directly on GaAs substrates by laser molecular beam epitaxy”, J. Appl. Phys, 104, 054103, (2008).

[39] R. A. McKee et al, “Molecular beam epitaxy growth of epitaxial barium silicide, barium oxide, and barium titanate on silicon”, Appl. Phys. Lett, 59, 782, (1991).

[40] C. Xiong et al, “Active Silicon Integrated Nanophotonics: Ferroelectric $BaTiO_3$ Devices”, Nano. Lett, 14, 1419, (2014).

[41] W. Huang et al, “Electrical properties of ferroelectric $BaTiO_3$ thin film on $SrTiO_3$ buffered GaAs by laser molecular beam epitaxy”, Appl. Phys. Lett, 94, 032905, (2009).

[42] G. Y. Gao et al, “Heteroepitaxial growth and multiferroic properties of Mn-doped $BiFeO_3$ films on $SrTiO_3$ buffered III–V semiconductor GaAs”, J. Appl. Phys, 114, 094106, (2013).

[43] G. Delhaye et al, “Structural properties of epitaxial $SrTiO_3$ thin films grown by molecular beam epitaxy on Si(001)”, J. Appl. Phys, 100, 124109, (2006).

[44] G. Saint-Girons et al, “Epitaxy of $SrTiO_3$ on Silicon: The Knitting Machine Strategy”, Chem. Mater, 28, 5347, (2016).

[45] G. Niu et al, “Molecular beam epitaxy of $SrTiO_3$ on Si (001): Early stages of the growth and strain relaxation”, Appl. Phys. Lett, 95, 062902, (2009).

[46] L. Louahadj et al, “Molecular beam epitaxy of $SrTiO_3$ on GaAs(001): GaAs surface treatment and structural characterization of the oxide layer”, Thin. Solid. Films, 563, 2, (2014).

[47] B. Meunier et al, “The role of titanium at the $SrTiO_3$/GaAs epitaxial interface”, J. Cryst. Growth, 433, 139, (2016).

[48] Application Note 1217-1, "Basics of measuring the dielectric properties of materials", Hewlett Packard literature number 5091-3300E, (1992).

[49] W. L. Barnes et al, “Surface plasmon subwavelength optics”, Nature, 424, 824, (2003).

[50] S. Lal et al, “Nano-optics from sensing to waveguiding”, Nat. Photonics, 1, 641, (2007).

[51] R. Kirchain and L. Kimerling, “A roadmap for nanophotonics”, Nat. Photonics, 1, 303, (2007).

[52] S. A. Maier and H. A. Atwater, “Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures”, J. Appl. Phys, 98, 011101, (2005).

[53] S. A. Maier et al, “Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides”, Nat. Mater, 2, 229, (2003).

[54] S. I. Bozhevolnyi et al, “Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators”, Nature, 440, 508, (2006).

[55] J. Takahara et al, “Guiding of a one-dimensional optical beam with nanometer diameter”, Opt. Lett, 22, 475, (1997).

[56] L. Novotny and C. Hafner, “Light propagation in a cylindrical waveguide with a complex, metallic, dielectric function”, Phys. Rev. E, 50, 4094, (1994).

[57] D. F. P. Pile and D. K. Gramotnev, “Channel plasmon–polariton in a triangular groove on a metal surface”, Opt. Lett, 29, 1069, (2004).

[58] W. Rechberger et al, “Optical properties of two interacting gold nanoparticles”, Opt. Commun, 220, 137, (2003).

[59] R. M. Bakker et al, “Enhanced localized fluorescence in plasmonic nanoantennae”, Appl. Phys. Lett, 92, 043101, (2008).

[60] A. Poddubny et al, “Hyperbolic metamaterials”, Nat. Photonics, 7, 958, (2013).

[61] G. V. Naik et al, “Titanium nitride as a plasmonic material for visible and near-infrared wavelengths”, Opt. Mater. Express, 2, 478, (2012).

[62] J. Kim et al, “Improving the radiative decay rate for dye molecules with hyperbolic metamaterials”, Opt. Express, 20, 8100, (2012).

[63] J. Kanungo and J. Schilling, “Experimental determination of the principal dielectric functions in silver nanowire metamaterials”, Appl. Phys. Lett, 97, 021903, (2010).

[64] B. Saha et al, “Rocksalt nitride metal/semiconductor superlattices: A new class of artificially structured materials”, Appl. Phys. Rev, 5, 021101, (2018).

[65] G. Naik and A. Botasseva, “Semiconductors for plasmonics and metamaterials”, Phys. Status. Solidi, 4, 295, (2010).

[66] P. West et al, “Searching for better plasmonic materials”, Laser. Photonics. Rev, 4, 795, (2010).

[67] M. Noginov et al, “Transparent conductive oxides: Plasmonic materials for telecom wavelengths”, Appl. Phys. Lett, 99, 021101, (2011).

[68] A. Frolich and M. Wegener, “Spectroscopic characterization of highly doped ZnO films grown by atomic-layer deposition for three-dimensional infrared metamaterials”, Opt. Mater. Express, 1, 883, (2011).

[69] G. Naik et al, “Oxides and nitrides as alternative plasmonic materials in the optical range”, Opt. Mater. Express, 1, 1090, (2011).

[70] G. V. Naik et al, “Titanium nitride as a plasmonic material for visible and near-infrared wavelengths”, Opt. Mater. Express, 2, 478, (2012).

[71] G. V. Naik et al, “Alternative Plasmonic Materials: Beyond Gold and Silver”, Adv. Mater, 25, 3264, (2013).

[72] P. Johnson and R. Christy, “Optical Constants of the Noble Metals”, Phys. Rev. B, 6, 4370, (1972).

[73] I. I. Smolyaninov et al, “Hyperbolic metamaterial interfaces: Hawking radiation from Rindler horizons and spacetime signature transitions”, Phys. Rev. B, 85, 235122, (2012).

[74] Y. He et al, “Optical field enhancement in nanoscale slot waveguides of hyperbolic metamaterials”, Opt. Lett, 37, 2907, (2012).

[75] Z. J. Wong et al, “Optical and acoustic metamaterials: superlens, negative refractive index and invisibility cloak”, J. Opt, 19, 084007, (2017).

[76] A. J. Hoffman et al, “Negative refraction in semiconductor metamaterials”, Nat. Mater, 6, 946, (2007).

[77] J. Yao et al, “Optical Negative Refraction in Bulk Metamaterials of Nanowires”, Science, 321, 930, (2008).

[78] Z. Liu et al, “Far-Field Optical Hyperlens Magnifying Sub-Diffraction-Limited Objects”, Science, 315, 1686, (2007).

[79] J. Rho et al, “Spherical hyperlens for two-dimensional sub-diffractional imaging at visible frequencies”, Nature. Commun, 1, 143, (2010).

[80] X. Zhang and Z. Liu, “Superlenses to overcome the diffraction limit”, Nat. Mater, 7, 435, (2008).

[81] J. B. Pendry, “Negative Refraction Makes a Perfect Lens”, Phys. Rev. Lett, 85, 3966, (2000).

[82] S. Ishii et al, “Sub-wavelength interference pattern from volume plasmon polaritons in a hyperbolic medium”, Laser. Photonics. Rev, 7, 265, (2013).

[83] D. Lu and Z. Liu, “Hyperlenses and metalenses for far-field super-resolution imaging”, Nat. Commun, 3, 1205, (2012).

[84] C. Ma et al, “Extraordinary light focusing and Fourier transform properties of gradient-index metalenses”, Phys. Rev. B, 84, 195142, (2011).

[85] Z. Jacob et al, “Broadband Purcell effect: Radiative decay engineering with metamaterials”, Appl. Phys. Lett, 100, 181105, (2012).

[86] M. Y. Shalaginov et al, “Hyperbolic Metamaterials for Single-Photon Sources and Nanolasers”, Quntum. Photonics, 185, 97, (2017).

[87] M. A. Noginov et al, “Controlling spontaneous emission with metamaterials”, Opt. Lett, 35, 1863, (2010).

[88] Y. Guo et al, “Broadband super-Planckian thermal emission from hyperbolic metamaterials”, Appl. Phys. Lett, 101, 131106, (2012).

[89] J. Sun et al, “Indefinite permittivity and negative refraction in natural material: Graphite”, Appl. Phys. Lett, 98, 101901, (2011).

[90] K. Korzeb et al, “Compendium of natural hyperbolic materials”, Opt. Express, 23, 25406, (2015).

[91] Y. Guo et al, “Applications of Hyperbolic Metamaterial Substrates”, Adv. Optoelectron, 2012, 1, (2012).

[92] V. M. Agranovich and V. E. Kravtsov, “Notes on crystal optics of superlattices”, Solid. State. Commun, 55, 85, (1985).

[93] T. Xu et al, “All-angle negative refraction and active flat lensing of ultraviolet light”, Nature, 497, 470, (2013).

[94] J. Liu et al, “Optical absorption of hyperbolic metamaterial with stochastic surfaces”, Opt. Express, 22, 8893, (2014).

[95] A. Cho, “Film Deposition by Molecular-Beam Techniques”, J. Vac. Sci. Tech, 8, S31, (1971).

[96] A. Cho and J. Arthur, “Molecular beam epitaxy”, Prog. Solid. State. Chem, 10, 157, (1975).

[97] D. G. Schlom et al, “Oxide nano-engineering using MBE”, Prog. Mater. Sci. Eng, 87, 282, (2001).

[98] A. A. Demkov and A. B. Posadas, “Integration of Functional Oxides with Semiconductors”, (2014).

[99] Z. Dauter, Data-collection stratergies, Acta. Cryst. D, 55, 1703, (1999).

[100] www.saryan.info

[101] Jürgen Klein, PhD Thesis, University of Cologne, (2001).

[102] Thèse de Benjamin Caracan, Super-réseaux à base de BiFeO3 et de LaFeO3 : Croissance, étude structurale et transitions de phases, LPMC, (2016).

[103] J. H. Neave et al, “Dynamics of film growth of GaAs by MBE from Rheed observations”, Appl. Phys. A, 31, 1, (1983).

[104] K. Dorywalski et al, “Spectroscopic ellipsometry technique as a materials characterization tool for mechatronic systems—The case of composition and doping concentration monitoring in SBN crystals”, Mechatronics, 37, 33, (2016).

[105] http://hlee.khu.ac.kr/research.htm

[106] H. G. Tompkins and E. A. Irene, Handbook of Ellipsometry, (2005).

[107] J. A. Woollam, Ellipsometry solutions, Ellipsometry data analysis.

[108] M. Schubert, “Polarization-dependent optical parameters of arbitrarily anisotropic homogeneous layered systems”, Phys. Rev. B, 53, 4265, (1996).

[109] https://www.ossila.com/pages/sheet-resistance-measurements-thin-films

[110] F. M. Smits, “Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe”, Syst. Tech. J, 37, 711, (1958).

[111] L. B. Valdes, “Resistivity Measurements on Germanium for Transistors”, Proc. IRE, 42, 420, (1954).

[112] Q. Ma et al, “Y-substituted $SrTiO_3$–YSZ composites as anode materials for solid oxide fuel cells: Interaction between SYT and YSZ”, J. Power. Sources, 195, 1920, (2010).

[113] J. Gerblinger and H. Meixner, “Fast oxygen sensors based on sputtered strontium titanate”, Sens. Actuator. B, 4, 99, (1991).

[114] J. G. Mavroides et al, “Photoelectrolysis of water in cells with $SrTiO_3$ anodes”, Appl. Phys. Lett, 28, 241, (1976).

[115] F. T. Wagner and G. A. Somorjai, “Photocatalytic and photoelectrochemical hydrogen production on strontium titanate single crystals”, J. Am. Chem. Soc, 102, 5494, (1980).

[116] A. Janotti et al, “Controlling the density of the two-dimensional electron gas at the $SrTiO_3/LaAlO_3$ interface”, Phys. Rev. B, 86, 241108, (2012).

[117] Y. S. Ham and J. H. Koh, Ferroelectrics, 382, 85, (2009).

[118] C. Jorel et al, “High performance metal-insulator-metal capacitor using a $SrTiO_3/ZrO_2$ bilayer”, Appl. Phys. Lett, 94, 253502, (2009).

[119] Y. Nakano and N. Ichinose, “Oxygen adsorption and VDR effect in $(Sr,Ca)TiO_{3-x}$ based ceramics”, J. Mater. Res, 5, 2910, (1990).

[120] T. Menke et al, “Impact of the electroforming process on the device stability of epitaxial Fe-doped SrTiO3 resistive switching cells”, Appl. Phys. Lett, 106, 11407, (2009).

[121] S. A. Hayward and E. K. H. Salje, “Cubic-tetragonal phase transition in $SrTiO_3$ revisited: Landau theory and transition mechanism”, Phase. Transit, 68, 501, (1999).

[122] Y. Liang et al, “Hetero-epitaxy of perovskite oxides on GaAs(001) by molecular beam epitaxy”, Appl. Phys. Lett, 85, 1217, (2004).

[123] L. Louahadj et al, Appl. Phys. Lett, 103, 212901, (2013).

[124] R. A. McKee et al, “Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O3 epitaxial layers on GaAs”, Phy. Rev. Lett, 81, 782, (1991).

[125] W. Huang et al, “Electrical properties of ferroelectric $BaTiO_3$ thin film on $SrTiO_3$ buffered GaAs by laser molecular beam epitaxy”, Appl. Phys. Lett, 94, 032905, (2009).

[126] G. Y. Gao et al, "Heteroepitaxial growth and multiferroic properties of Mn-doped $BiFeO_3$ films on $SrTiO_3$ buffered III–V semiconductor GaAs", J. Appl. Phys, 114, 094106, (2013).

[127] M. A. Saifi and L. E. Cross, "Dielectric Properties of Strontium Titanate at Low Temperature", Phys. Rev. B, 2, 677, (1970).

[128] Thèse de Alastair George Hartley Smith, University College London, (2011).

[129] S. A. Hayward and E. K. H. Salje, "Cubic-tetragonal phase transition in SrTiO3 revisited: Landau theory and transition mechanism", Phase Transitions, 68, 501, (1999).

[130] A. D. Hilton and B. W. Ricketts, "Dielectric properties of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ceramics", J. Phys. D: Appl. Phys, 29, 132, (1996).

[131] J. H. Haeni et al, "Room-temperature ferroelectricity in strained $SrTiO_3$", Nature, 430, 758, (2004).

[132] N. Shanthi and D. D. Sarma, "Electronic structure of electron doped $SrTiO_3$: $SrTiO_{3-\delta}$ and $Sr_{1-x}La_xTiO_3$", Phys Rev. B, 57, 2153, (1998).

[133] J. Ravichandran and al, "An Epitaxial Transparent Conducting Perovskite Oxide: Double-Doped $SrTiO_3$", Chem. Mater, 22, 3983, (2010).

[134] T. Tomio and H. Miki, "Control of electrical conductivity in laser deposited $SrTiO_3$ thin films with Nb doping", J. Appl. Phys, 76, 5886, (1994).

[135] S. Zollner et al, "Optical properties of bulk and thin-film $SrTiO_3$ on Si and Pt", J. Vac. Sci. Technol. B, 18, 2242, (2000).

[136] K. V. Benthem and C. Elsasser, "Bulk electronic structure of $SrTiO_3$ Experiment and theory", J. Appl. Phys. , 90, 6156, (2001).

[137] C. Zhang et al, "Substitutional position and insulator-to-metal transition in Nb-doped $SrTiO_3$", Mater. Chem. Phys, 107, 215, (2008).

[138] M. Cardona, "Optical Properties and Band Structure of $SrTiO_3$ and $BaTiO_3$", Phys. Rev, 140, A651, (1965).

[139] A. H. Kahn and A. J. Leyendecker, "Electronic Energy Bands in Strontium Titanate", Phys. Rev, 135, A1321, (1964).

[140] T. Fix et al, "Influence of the dopant concentration in In-doped $SrTiO_3$ on the structural and transport properties", Solid. State. Commun, 146, 428, (2008).

[141] Y. Tokura et al, "Filling dependence of electronic properties on the verge of metal–Mott-insulator transition in $Sr_{1-x}La_xTiO_3$", Phys. Rev. Lett, 70, 2126, (1993).

[142] J. Son et al, "Epitaxial $SrTiO_3$ films with electron mobilities exceeding 30,000 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$", Nat. Mater, 9, 482, (2010).

[143] M. Apreutesei et al, "Thermoelectric La-doped $SrTiO_3$ epitaxial layers with single-crystal quality: from nano to micrometers", Sci. Technol. Avd. Mater, 18, 430, (2017).

[144] T. Okuda et al, “Large thermoelectric response of metallic perovskites: $Sr_{1-x}La_xTiO_3(0<\sim x<\sim 0.1)$”, Phys. Rev. B, 63, 113104, (2001).

[145] M. Choi et al, “Structural, optical, and electrical properties of strained La-doped $SrTiO_3$ films”, J. Appl. Phys, 116, 043705, (2014).

[146] W. Choi et al, “Polaron Transport and Thermoelectric Behavior in La-Doped $SrTiO_3$ Thin Films with Elemental Vacancies”, Adv. Funct. Mater, 25, 799, (2015).

[147] T. Cain et al, “La-doped $SrTiO_3$ films with large cryogenic thermoelectric power factors”, Appl. Phys. Lett, 102, 182101, (2013).

[148] K. Ahadi et al, “Enhancing superconductivity in $SrTiO_3$ films with strain”, Sci. Adv, 5, 0120, (2019).

[149] M. Bouras et al, ASC photonics, “Perovskite-Oxide Based Hyperbolic Metamaterials”, (2019).

[150] V. S. Oudovenko et al, “Calculations of optical properties in strongly correlated materials”, Phys. Rev. B, 70, 125112, (2004).

[151] B. Vilquin et al, “Effect of Sr doping on $LaTiO_3$ thin films”, Appl. Surf. Sci, 244, 494, (2005).

[152] T. Arima et al, “Variation of optical gaps in perovskite-type 3d transition-metal oxides”, Phys. Rev. B, 48, 17006, (1993).

[153] D. A. Maclean and J. E. Greedan, “Crystal growth, electrical resistivity, and magnetic properties of lanthanum titanate and cerium titanate. Evidence for a metal-semiconductor transition”, Inorg. Chem, 4, 1025, (1981).

[154] Y. Taguchi et al, “Critical behavior in $LaTiO_{3+\delta/2}$ in the vicinity of antiferromagnetic instability”, Phys. Rev. B, 59, 7917, (1999).

[155] M. Bradha et al, “Synthesis, structure and total conductivity of A-site doped $LaTiO_{3-\delta}$ perovskites”, J. Alloy. Compd, 626, 245, (2015).

[156] L. Hu et al, “Point Defect Engineering of High-Performance Bismuth-Telluride-Based Thermoelectric Materials”, Adv. Funct. Mater, 24, 5211, (2014).

[157] D. Wu et al, “Origin of the High Performance in GeTe-Based Thermoelectric Materials upon Bi_2Te_3 Doping”, J. Am. Chem. Soc, 136, 11412, (2014).

[158] P. Vaqueiro and A. V. Powell, “Recent developments in nanostructured materials for high-performance thermoelectrics”, J. Mater. Chem, 20, 9577, (2010).

[159] J. He et al, “Oxide thermoelectrics: The challenges, progress, and outlook”, J. Mater. Res, 26, 1762, (2011).

[160] W. S. Choi et al, “Thermopower Enhancement by Fractional Layer Control in 2D Oxide Superlattices”, Adv. Mater, 26, 6701, (2014).

[161] J. P. Fleurial et al, “Thermal properties of high quality single crystals of bismuth telluride—Part I: Experimental characterization”, J. Phys. Chem. Solids, 49, 1237, (1988).

[162] Thèse de Lamis Louahaj, Développement de l’épitaxie par jets moléculaires d’oxydes fonctionnls sur silicium, université de Lyon, (2014).

[163] Y. S. Kim et al, “Sr flux stability against oxidation in oxide-molecular-beam-epitaxy environment: Flux, geometry, and pressure dependence”, J. Vac. Sci. Technol. A, 28, 271, (2010).

[164] E. S. Hellman and E. H. Hartford, “Effects of oxygen on the sublimation of alkaline earths from effusion cells”, J. Vac. Sci. Techol. B, 12, 1178, (1994).

[165] D. J. Rogers et al, “Critical parameters in the molecular beam epitaxy growth of $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ and $(Sr, Ca)_mCu_nO_y$ superconductor thin films”, Supercond. Sci. Techol, 12, R75, (1999).

[166] Thèse de Dawhar Ferrah, Etude des propriétés physico-chimiques d’interfaces par photoémission, université de Lyon, (2013).

[167] Thèse de Benjamin Meunier, Epitaxie d’hétérostructures en combinant oxydes fonctionnels et semiconducteurs III-V pour la réalisation de nouvelles fonctions photoniques, université de Lyon, (2016).

[168] C. M. Brooks et al, “Growth of homoepitaxial $SrTiO_3$ thin films by molecular-beam epitaxy”, Appl. Phys. Lett, 94, 162905, (2009).

[169] T. Ohnishi et al, “Defects and transport in complex oxide thin films”, J. Appl. Phys, 103, 103703, (2008).

[170] J. E. Sunstrom et al, “Synthesis, structure, and properties of lanthanum strontium titanate (La1-xSrxTiO3)”, Chem. Mater, 4, 346, (1992).

[171] J. Ranvichandran et al, “Tuning the electronic effective mass in double-doped $SrTiO_3$”, Phys. Rev. B, 83, 035101, (2011).

[172] T. A. Cain et al, “La-doped $SrTiO_3$ films with large cryogenic thermoelectric power factors”, Appl. Phys. Lett, 102, 182101, (2013).

[173] G. Bouzerar et al, “Unified modelling of the thermoelectric properties in $SrTiO_3$”, EPL, 118, 67004, (2017).

[174] H. W. Eng et al, “Investigations of the electronic structure of d^0 transition metal oxides belonging to the perovskite family”, J. Solid. State. Chem, 175, 94, (2003).

[175] I. F. Almog and M. S. Bradley and V. Bulovic, The Lorentz Oscillator and its applications, MITOpenCourseWare, (2011).

[176] Y. Fujishima et al, “Optical-conductivity spectra of $Sr_{1-x}La_xTiO_3$: Filling-dependent effect of the electron correlation”, Phys. Rev. B, 46, 17, (1992).

[177] V. P. Drachev et al, “The Ag dielectric function in plasmonic metamaterials”, Opt. Express, 16, 1186, (2008).

[178] G. V. Naik and A. Boltasseva, "A comparative study of semiconductor-based plasmonic metamaterials", Metamaterials, 5, 1, (2011).

[179] E. E. Fullerton et al, "Structural refinement of superlattices from x-ray diffraction", Phys. Rev. B, 45, 9292, (1992).

[180] A. Boltasseva et al, "Low-Loss Plasmonic Metamaterials", Science, 331, 290, (2011).

[181] R. E. Camley et al, "Collective excitations of semi-infinite superlattice structures: Surface plasmons, bulk plasmons, and the electron-energy-loss spectrum", Phys. Rev. B, 29, 1695, (1984).

[182] M. Yoshida et al, "Resonant photon transport through metal-insulator-metal multilayers consisting of Ag and SiO_2", Phys. Rev, 82, 045410, (2010).

[183] G. V. Naik et al, "Demonstration of Al:ZnO as a plasmonic component for near-infrared metamaterials", Proc. Natl. Acad. Sci, 109, 8834, (2012).

[184] M. Desouky et al, "Silicon based mid-IR super absorber using hyperbolic metamaterial", Sci. Rep, 8, 2036, (2018).

[185] S. M. Rytov, "Electromagnetic properties of a finely stratified medium", Sov. Phys. JETP, 2, 466, (1956).

[186] P. Apell et al, "Superlattice Optics", Physica Scripta, 34, 348, (1986).

[187] B. Wood et al, "Directed subwavelength imaging using a layered metal-dielectric system", Phy. Rev. B, 74, 115116, (2006).

[188] V. P. Drachev et al, "Hyperbolic metamaterials: new physics behind a classical problem, Opt. Express", 21, 15048, (2013).

[189] M. Born and E. Wolf, Principle of Optics, Cambridge University Press, (1999).

[190] R. Wangberg et al, "Nonmagnetic nanocomposites for optical and infrared negative-refractive-index media", J. Opt. Soc. Am. B, 23, 498, (2006).

[191] M. Eich et al, "Gold-silicon metamaterial with hyperbolic transition in near infrared", Appl. Phys. Lett, 103, 021905, (2013).

[192] B. Saha et al, "TiN/(Al,Sc)N metal/dielectric superlattices and multilayers as hyperbolic metamaterials in the visible spectral range", Phys. Rev. B, 90, 125420, (2014).

[193] S. kalusniak et al, "Demonstration of hyperbolic metamaterials at telecommunication wavelength using Ga-doped ZnO", Opt. Express, 23, 32555, (2015).

[194] Y. C. Chang et al, "Realization of mid-infrared graphene hyperbolic metamaterials", Nat. Commun, 7, 10568, (2016).

[195] R. M. Mihalcea et al, "Diode-laser absorption measurements of CO_2, H_2O, N_2O, and NH_3 near 2.0 μm", Appl. Phys. B, 67, 283, (1998).

[196] L. Glasser, “Systematic Thermodynamics of Layered Perovskites: Ruddlesden–Popper Phases”, ACS. Inorg. Chem. 56, 8920, (2017).

[197] S. N. Ruddlesden and P. Popper, “New compounds of the K2NIF4 type”, Acta. Cryst, 10, 538, (1957).

[198] S. N. Ruddlesden and P. Popper, “The compound $Sr_3Ti_2O_7$ and its structure”, Acta. Cryst, 11, 54, (1958).

[199] G. J. Mccathy et al, “Phase Equilibria in the 1375°C Isotherm of the System Sr-Ti-O”, J. Am. Ceram. Soc, 52, 463, (1969).

[200] J. H. Haeni et al, “Epitaxial growth of the first five members of the $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ Ruddlesden–Popper homologous series”, Appl. Phys. Lett, 78, 3292, (2001).

[201] J. H. Lee et al, “Dynamic layer rearrangement during growth of layered oxide films by molecular beam epitaxy”, Nat. Mater, 13, 879, (2014).

[202] Y. Yasuno et al, “Birefringence imaging of human skin by polarization-sensitive spectral interferometric optical coherence tomography”, Opt. Lett, 27, 1803, (2002).

[203] M. F. Weber et al, “Giant Birefringent Optics in Multilayer Polymer Mirrors”, Science, 287, 2451, (2000).

[204] S. Ghosh et al, “Enhancement of spin coherence using *Q*-factor engineering in semiconductor microdisc lasers”, Nat. Mater, 5, 261, (2006).

[205] K. Aoki et al, “Microassembly of semiconductor three-dimensional photonic crystals”, Nat. Mater, 2, 117, (2003).

[206] J. Gomis-Bresco et al, “Anisotropy-induced photonic bound states in the continuum”, Nat. Photonics, 11, 232, (2017).

[207] L. H. Nicholls et al, “Ultrafast synthesis and switching of light polarization in nonlinear anisotropic metamaterials”, Nat. Photonics, 11, 628, (2017).

[208] O. Takayama et al, “Lossless directional guiding of light in dielectric nanosheets using Dyakonov surface waves”, Nat. Nanotechnol, 9, 419, (2014).

[209] S. Jahani et al, “Transparent subdiffraction optics: nanoscale light confinement without metal”, Optica 1, 96, (2014).

[210] S. Ghosh et al, “Dispersion-equation coefficients for the refractive index and birefringence of calcite and quartz crystals”, Opt. Commun, 163, 95, (1999).

[211] W. M. Sinton et al, “Birefringence of Rutile in the Infrared”, JOSA, 51, 1309, (1961).

[212] H. T. Luo et al, “High birefringence of the yttrium vanadate crystal in the middle wavelength infrared”, Opt. Lett, 31, 616, (2006).

[213] D. B. Chenault and R. A. Chipman, “Infrared birefringence spectra for cadmium sulfide and cadmium selenide”, Appl. Opt, 32, 4223, (1993).

[214] M. J. Dodge et al, “Refractive properties of magnesium fluoride”, Appl. Opt, 23, 1980, (1984).

[215] N. Mao et al, “Optical Anisotropy of Black Phosphorus in the Visible Regime”, JACS, 138, 300, (2016).

[216] S. Niu et al, “Giant optical anisotropy in a quasi-one-dimensional crystal”, Nat. Photonics, 12, 392, (2018).

[217] Z. Guoqing et al, “Growth and spectrum of a novel birefringent α-BaB_2O_4 crystal”, J. Cryst. Growth, 191, 517, (1998).

[218] D. Cyranoski et al, “Materials science: China's crystal cache”, Nature, 457, 953, (2009).

[219] H. Zhang et al, “$Na_3Ba_2(B_3O_6)_2F$: Next Generation of Deep-Ultraviolet Birefringent Materials”, Cryst. Growth. Des, 15, 523, (2014).

[220] Z. Jia et al, “Top-Seeded Solution Growth and Optical Properties of Deep-UV Birefringent Crystal $Ba_2Ca(B_3O_6)_2$”, Cryst. Growth. Des, 17, 558, (2017).

[221] J. Sun et al, “Indefinite by Nature: From Ultraviolet to Terahertz”, ACS. Photonics, 1, 293, (2014).

[222] K. Wang et al, “Thermally evaporated Cu2ZnSnS4 solar cells, Appl. Phys. Lett”, 97, 143508, (2010).

[223] S. Dai et al, “Subdiffractional focusing and guiding of polaritonic rays in a natural hyperbolic material”, Nat. Commun, 6, 6963, (2015).

[224] J. D. Caldwell et al, “Sub-diffractional volume-confined polaritons in the natural hyperbolic material hexagonal boron nitride”, Nat. Commun, 5, 5221, (2014).

[225] Y. Zhang el al, “Total negative refraction in real crystals for ballistic electrons and light”, Phys. Rev. Lett, 91, 157404, (2003).

[226] E. Gerlach et al, “Dynamical conductivity and plasmon excitation in Bi”, Phys. Status Solidi, 75, 553, (1976).

[227] L. V. Alekseyev et al, “Homogeneous hyperbolic systems for terahertz and far-infrared frequencies”, Adv. Optoelectron, 2012, 267564, (2012).

[228] M. Esslinger et al, “Tetradymites as Natural Hyperbolic Materials for the Near-Infrared to Visible”, ACS. Photonics, 1, 1285, (2014).

[229] J. Kortus et al, “Superconductivity of Metallic Boron in MgB_2”, Phys. Rev. Lett, 86, 4656, (2001).

Résumé

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse ont porté sur l'ingénierie de la croissance épitaxiale (par épitaxie par jets moléculaires, MBE) et des propriétés d'oxydes fonctionnels pérovskites ABO_3. Ces matériaux suscitent un intérêt fort, du fait notamment de leur grande flexibilité chimique et structurale donnant accès à de nombreuses propriétés physiques : ferroélectricité, piézoélectricité, supraconductivité à hautes températures, thermoélectricité, etc…. Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse était d'utiliser la souplesse et le contrôle ultime de la croissance offerts par l'MBE pour exploiter au mieux cette flexibilité chimique et structurale et démontrer le potentiel des couches minces, des superréseaux et des phases de Ruddlesden-Popper basés sur le $SrTiO_3$ et le $LaSrTiO_3$ pour des applications en photonique. Nous avons en particulier démontré que de telles structures, si elles sont contrôlées, ouvrent des perspectives importantes pour la plasmonique, pour la réalisation de métamatériaux optiques aux performances inégalées, et pour la fabrication de couches minces fortement anisotropes. Plus spécifiquement, les principaux résultats de cette thèse sont (i) la mise en évidence des excellentes propriétés plasmoniques dans l'infrarouge des couches minces conductrices de $La_xSr_{1-x}TiO_3$ ($SrTiO_3$ dopé au La), et leur forte accordabilité obtenue en contrôlant la concentration en La, (ii) la démonstration d'une nouvelle classe de métamatériaux hyperboliques dans l'infrarouge constitués de superréseaux $La_xSr_{1-x}TiO_3/SrTiO_3$, dont l'hyperbolicité peut être largement accordée, et dont les performances surpassent celles des meilleurs métamatériaux hyperboliques basés sur du ZnO dopé au Ga ou à l'Al, et (iii) l'exploration de la croissance et de l'anisotropie optique potentiellement très forte des phases homologues de Ruddlesden-Popper à base de $SrTiO_3$ ($Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$). Ces résultats originaux ouvrent des perspectives intéressantes pour l'utilisation de couches minces et de superréseaux structurés jusqu'à l'échelle de la monocouche à base d'oxydes pérovksites pour des applications à la photonique.

Abstract :

The work conducted during this thesis focused on the epitaxial growth (by molecular beam epitaxy, MBE) and the optical properties engineering of perovskite functional oxides ABO_3. These materials arouse strong interest, in particular thanks to their strong chemical and structural flexibility giving access to many physical properties: ferroelectricity, piezoelectricity, high temperature superconductivity, thermoelectricity, etc.... In this context, the objective of this thesis was to use the flexibility and ultimate growth control offered by the MBE to exploit this strong chemical and structural flexibility and to demonstrate the potential of thin layers, superlattices and Ruddlesden-Popper phases based on $SrTiO_3$ and $LaSrTiO_3$ for photonics applications. In particular, we have demonstrated that such structures, if they are controlled, open important prospects for plasmonics, for the production of optical metamaterials with unrivalled performances, and for the production of highly anisotropic thin films. More specifically, the main results of this thesis are (i) the demonstration of the excellent infrared plasmonic properties of the $La_xSr_{1-x}TiO_3$ conductive thin films (La-doped $SrTiO_3$), and their strong tunability obtained by controlling the La concentration, (ii) the demonstration of a new class of hyperbolic metamaterials in the infrared consisting of $La_xSr_{1-x}TiO_3$ / $SrTiO_3$ superlattices, whose hyperbolicity can be broadly adjusted, and whose performances surpass those of the best hyperbolic metamaterials based on Ga or Al doped ZnO, and (iii) the exploration of the growth and potentially very strong optical anisotropy of Ruddlesden-Popper homologous phases based on $SrTiO_3$ ($Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$). These original results open interesting perspectives for the use of thin layers and structured superlattices up to the monolayer scale based on perovskite oxides for photonics applications.