



HAL
open science

Élaboration et caractérisation de films minces de cuprate de lanthane

Nolwenn Tranvouez

► **To cite this version:**

Nolwenn Tranvouez. Élaboration et caractérisation de films minces de cuprate de lanthane. Autre. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0196 . tel-01749389

HAL Id: tel-01749389

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749389>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITÉ de LORRAINE
Ecole doctorale : ÉNERGIE MÉCANIQUE ET MATÉRIAUX
Laboratoire : INSTITUT JEAN LAMOUR
Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces

Élaboration et caractérisation de films minces de cuprate de lanthane

THÈSE

Présentation prévue le 28/11/2012
Pour l'obtention de grade de Docteur de l'Université de Lorraine
Spécialité : Science et ingénierie des matériaux et métallurgie

Par

Nolwenn TRANVOUEZ

Composition du jury

BRIOIS Pascal	Maître de Conférences, UTBM, LERMPS (Montbéliard)	Rapporteur
JOUAN Pierre Yves	Professeur, UN, IMN (Nantes)	Rapporteur
PRESMANES Lionel	Chargé de Recherche CNRS, CIRIMAT (Toulouse)	Examineur
IMHOFF Luc	Professeur, UB, ICB (Dijon)	Examineur
BAUER Jean-Philippe	Professeur émérite, UDL, IJL (Nancy)	Directeur de thèse
PIERSON Jean-François	Professeur, UDL, IJL (Nancy)	Co-directeur de thèse

*A ma famille et mes amis qui
m'ont soutenue et supportée pendant
ces dernières années et même plus.*

“ The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds new discoveries, is not 'Eureka!' but 'That's funny...' “

(En science, la phrase la plus excitante que l'on peut entendre, celle qui annonce des nouvelles découvertes, ce n'est pas "Eureka" mais c'est "bizarre".)

Isaac Asimov

“ There is a theory which states that if ever anyone discovers exactly what the Universe is for and why it is here, it will instantly disappear and be replaced by something even more bizarre and inexplicable. There is another theory which states that this has already happened. “

(Il y a une théorie qui dit que si un jour on découvre à quoi sert l'univers et pourquoi il est là, il disparaîtra immédiatement pour être remplacé par quelque chose d'encore plus bizarre et inexplicable. Une autre théorie dit que cela s'est déjà passé.)

Douglas Adams

Remerciements

En 2008, le département CP2S de l'Institut Jean Lamour, m'a accueillie pour un travail de thèse dans le cadre d'un projet de l'ICEEL (Institut Carnot Energie et Environnement en Lorraine). Je commencerai donc par remercier la direction du laboratoire et en particulier, MM. Jean Marie Dubois, Thierry Belmonte et Gérard Henrion pour m'y avoir accueillie.

Que l'ICEEL et la Région Lorraine fassent l'objet de ma plus sincère reconnaissance pour leur soutien financier ayant permis la viabilité de l'ensemble de ce travail de thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à M. Luc IMHOFF, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse de doctorat et pour l'intérêt qu'il a porté à ce sujet.

Je suis très reconnaissante à MM. Pierre-Yves JOUAN et Pascal BRIOIS d'avoir accepté le rôle de rapporteur ainsi que pour les discussions enrichissantes que nous avons eues. Ils ont également contribué par leurs remarques et leurs conseils à l'amélioration de la qualité de ce mémoire, je leur en suis très reconnaissante.

M. Lionel PRESMANES m'a fait l'honneur de participer au Jury de soutenance; je l'en remercie profondément.

Je souhaite remercier mon directeur de thèse M. Jean-Philippe BAUER pour ses conseils, son expérience et sa disponibilité qui ont permis l'amélioration du travail ici présenté.

Je tiens à remercier vivement mon co-directeur de thèse M. Jean-François PIERSON pour m'avoir guidée, encouragée et conseillée tout au long de ces années et pour la patience dont il a fait preuve à mon égard.

Je suis très reconnaissante à Mme Christine GENDARME, Mr Pascal BOULET et Mr Jean-Pierre ARNOULT pour la formation respectivement sur le MEB, la diffraction des rayons X et les profilomètres ainsi que pour leurs conseils prodigués sur l'utilisation et l'interprétation des résultats obtenus sur ces appareils. Mes sincères remerciements à Mesdames Sylvie MIGOT-CHOUX et Christine BELLOUARD ainsi que Messieurs Phillippe STEYER, André MEZIN, Abdelkrim REDJAIMIA, Sylvain WEBER, Moukrane DEHMAS, Benoit DENAND, Franck CLEYMAND, Pascal VILLEGGER, Ghouti MEDJAHDI et plus

récemment Pierre NOYREZ et Erwan ETIENNE pour leur amabilité, l'accès à leur savoir et aux différentes analyses qui ont permis la compréhension des points cruciaux de cette thèse.

J'aimerais remercier les membres du laboratoire et de l'équipe 202 pour leur accueil chaleureux et pour leur gentillesse, ainsi que les personnes ayant permis de faciliter la logistique d'une thèse : à Régis PEIGNIER, les secrétaires (en particulier Valérie TAMBURINI), les informaticiens (Francis KOSIOR et Patricio FRANCISCO) et les personnes travaillant à l'atelier (Patrice POIROT et Jacques PATIES).

Ma gratitude s'adresse aussi à ceux qui ont été tour à tour mes collègues de bureau : Tout d'abord, à Carine PETITJEAN pour sa sagesse, sa prévenance et ses merveilleuses pâtisseries. A Maud JULLIEN pour sa jovialité, sa complicité et tout ce que l'on a partagé toutes les deux. Ensuite, à Alexandre MEGE-REVIL, Alexis BOILEAU, William CHAMORRO pour leur humour, les farces et les fous rires qu'on a pu avoir ensemble. A David PILLOUD, pour sa douceur, sa guidance et pour l'accès à son tiroir magique. En dépit de notre conception différente de l'humour à Alan CORVISIER, pour nos discussions animées mais amicales qui m'ont permis de me défouler. Enfin, bien que là depuis peu, à Yong WANG pour sa gentillesse.

J'aimerais témoigner ma reconnaissance aux « gars » du laboratoire. En premier, à Tony, pour sa bienveillance et nos sorties sportives synonyme de détente et de joliesse. A Gregory, amateur de gâteaux, sa gentillesse n'a d'égal e que son espièglerie, à son homonyme pour sa personnalité qui égaye les temps à la cafeteria. A Cyril, amateur de biscuits, pour sa bonté et son naturel qui rend la vie légère. A Nicolas pour son agréable compagnie et pour et les rires qui en ont découlé et à Jonathan pour sa bonne humeur contagieuse et ses « surprises ». A Aurore, pour sa générosité et à Hugo pour les bons moments passés ensemble. Enfin à Fabien, Thomas, Cédric, Ahmad et Ayman, bien que possédant des qualités différentes, j'ai apprécié les discussions que nous avons eues ensemble.

Je tiens à remercier Irina, Hongyuan, Nicolas et mon frère Edern pour leur aide inestimable en particulier en fin de thèse. Merci à mes amis, qui ont été là lors des baisses de moral et durant les moments plus heureux (je sais que vous vous reconnaîtrez). Merci à mon frère Erwan pour ses précieux conseils. Enfin, à ma mère pour son soutien indéfectible tout au long de mes études. Je sais que chacun cité dans ces remerciements connaît mes sentiments à son égard.

Table des matières

Introduction Générale	2
Chapitre I : Structures et propriétés du cuprate de lanthane	5
I.A) Les cuprates de lanthanide	5
I.B) Le système ternaire La-Cu-O	5
I.B.1) LaCu_2O_4	5
I.B.2) LaCuO_3	6
I.B.3) $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ou $\text{LaCuO}_{2,5}$	7
I.B.4) LaCuO_2	7
I.C) Le cuprate de lanthane La_2CuO_4	9
I.C.1) Structures	9
I.C.2) Propriétés des différentes formes structurales de La_2CuO_4	11
I.C.3) Oxydation et stabilité de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	12
I.C.4) Effet d'autres éléments d'addition	15
I.C.5) Effet des contraintes : Cas des couches minces de cuprate de lanthane	16
I.D) Conclusion	18
Chapitre II : Techniques expérimentales	28
II.A) Introduction	28
II.B) Description des procédés d'élaboration des films minces	29
II.B.1) Principe de la pulvérisation cathodique	29
II.B.2) Pulvérisation cathodique magnétron	30
II.B.3) Pulvérisation cathodique magnétron réactive	31
II.C) Description du dispositif expérimental utilisé	33
II.C.1) Les différents types de procédés utilisés dans le cadre de cette étude	34
II.C.2) Bilan de l'influence du procédé de dépôt sur la taille de la zone uniforme	46

II.D) Techniques de caractérisation	47
II.D.1) Profilométrie tactile	47
II.D.2) Microscope électronique à balayage (MEB)	47
II.D.3) Analyses de composition chimique par spectrométrie à dispersion d'énergie des photons X (EDS)	50
II.D.4) Microscope électronique en transmission (MET).....	51
II.D.5) Diffraction des rayons X.....	52
II.D.6) La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS).....	56
II.D.7) Techniques complémentaires et exemple particulier.....	58
II.E) Conclusion.....	61
Chapitre III : Composition, structure et reproductibilité des revêtements.....	64
III.A) Composition et reproductibilité des revêtements	64
III.A.1) Procédé co-pulvérisation réactive.....	64
III.A.2) Procédé utilisant un anneau de cuivre	68
III.A.3) Procédé utilisant une cible composite.....	74
III.A.4) Procédé utilisant une cible céramique	78
III.A.5) Bilan de l'influence du procédé de dépôt sur la zone uniforme en composition et en épaisseur.....	81
III.B) Revêtements bruts d'élaboration	82
III.C) Conclusion.....	85
Chapitre IV : Effet de la composition et de la nature du substrat sur la cristallisation des films de cuprate de lanthane	88
IV.A) Structure cristalline des revêtements.....	88
IV.A.1) Caractérisation d'une poudre commerciale de cuprate de lanthane	88
IV.A.2) Analyse DRX de la cible et d'un film de La_2CuO_4	91
IV.A.3) Analyse par microscopie électronique à transmission.....	93
IV.B) Influence du procédé de dépôt sur la structure cristalline des films	98

IV.C) Influence de la composition chimique des revêtements.....	100
IV.C.1) Structure cristalline des films	100
IV.C.2) Paramètres de maille en fonction de la composition	103
IV.D) Effet de la nature du substrat sur la cristallisation des films	105
IV.D.1) Caractérisation par DRX à température ambiante	105
IV.D.2) Caractérisation par DRX <i>in situ</i>	112
IV.E) Conclusion.....	123
Chapitre V : Influence de la nature du substrat sur les défauts formés en surface des films pendant le recuit de cristallisation	128
V.A) Observation des défauts de surface	128
V.A.1) Morphologie de surface des films après recuit.	128
V.A.2) Influence des conditions de dépôt sur la densité de défauts.	130
V.B) Suivi au cours du temps de la formation des défauts.	135
V.B.1) Analyses <i>ex-situ</i>	135
V.B.2) Analyse du recuit par ESEM <i>in situ</i>	137
V.B.3) Suivi du recuit par microscopie optique confocale.....	140
V.C) Discussion sur la formation des défauts lors des recuits de cristallisation.....	144
V.C.1) Mesure des coefficients de dilatation thermique des substrats.....	144
V.C.2) Comportement thermomécanique des films en fonction de la nature des substrats... ..	146
V.D) Conclusion.....	150
Conclusion Générale.....	154

Introduction Générale

Introduction Générale

Depuis ces cinquante dernières années, les applications des couches minces se sont largement accrues. Diverses techniques ont été développées pour leur élaboration. Parmi celles-ci on peut nommer, le dépôt par centrifugation, l'épitaxie par jet moléculaire, l'ablation laser, l'évaporation, le dépôt chimique en phase vapeur et la pulvérisation cathodique. Si la première méthode est la plus simple d'application et la plus économique, elle est généralement réservée à l'utilisation d'une phase liquide. Les méthodes d'épitaxie par jet moléculaire et l'ablation laser sont les méthodes possédant le meilleur contrôle sur la qualité des films. Cependant, ces techniques nécessitent des vides poussés et ont des vitesses de dépôt assez faibles ; de plus, l'utilisation de substrats ayant des paramètres de maille proches du matériau déposé est nécessaire pour l'épitaxie des films. Le dépôt chimique en phase vapeur est privilégié dans le cas de dépôts en électronique pour le silicium ou le germanium. Enfin, la pulvérisation cathodique permet de déposer un ensemble différent de matériaux cristallins ou amorphes, conducteurs ou isolants. Cette technique d'élaboration présente des potentialités importantes pour le transfert dans le milieu industriel.

Si le rôle des couches minces au départ était principalement de protéger le massif, celui-ci s'est élargi au fur et à mesure du temps. Ainsi, les couches minces ont été utilisées afin d'améliorer ou de conférer des propriétés particulières au matériau massif qui constitue alors le substrat. Les couches minces ont été par exemple largement développées dans le domaine de la mécanique. Elles permettent de recouvrir les outils de coupe pour améliorer leur durabilité ou pour recouvrir des pièces utilisées dans des atmosphères oxydantes pour éviter la corrosion du matériau massif pour ne citer que celles-ci. Les applications sont aussi très nombreuses dans le domaine de l'optique, du décoratif ou bien évidemment dans le domaine de l'électronique. Dans le premier, les couches minces sont utilisées pour modifier et/ou contrôler la réflectance et l'absorption du matériau. Les applications les plus connues étant la thermochromie, l'électrochromie ou encore les guides d'ondes. Dans le domaine du décoratif, les couches minces permettent de modifier la couleur du matériau et même de l'iriser par l'utilisation d'une couche mince interférentielle. Dans le domaine de l'électronique, les composants sont réalisés par un empilement de couches minces isolantes, semi-conductrices et métalliques.

Avec le développement de la supraconductivité, l'élaboration de couches minces supraconductrices est recherchée. En effet, des couches minces supraconductrices de larges dimensions permettraient par exemple la réalisation d'écrans magnétiques. Dans ce domaine, les cuprates de lanthane sont particulièrement étudiés eu égard à leur simplicité chimique.

Introduction Générale

Parmi cette famille, le La_2CuO_4 est le matériau ayant une température critique élevée ($\approx 30 \text{ K}$) quand ce dernier est suroxydé.

Le but de cette étude est de déterminer la faisabilité de la synthèse de films de cuprate de lanthane par pulvérisation cathodique magnétron sur une large surface en utilisant des substrats économiques, ceci dans l'optique d'un transfert industriel. Plusieurs aspects ont été investigués et seront présentés comme suit.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres. Le premier chapitre présente les matériaux composant la famille des cuprates de terre rare en mettant l'accent sur la famille des cuprates de lanthane avec l'occurrence des différentes structures cristallographiques, leurs différentes propriétés et les procédés d'élaboration afférents.

Le deuxième chapitre présentera l'ensemble des techniques utilisées lors de cette étude. La première partie sera la pulvérisation cathodique magnétron et les différents procédés utilisés ainsi qu'une pré-étude sur l'optimisation des procédés. La deuxième partie illustrera les différentes techniques qui nous ont permis de caractériser nos films.

Le troisième chapitre sera consacré aux moyens d'obtention des films stœchiométriques pour les différents procédés, avec leurs avantages et inconvénients. Enfin une comparaison de ces procédés sera effectuée en termes de tailles des zones homogènes en composition chimique et de la reproductibilité des films.

Le quatrième chapitre constitue une étude de la cristallisation des films de La_2CuO_4 . Dans un premier temps, la structure cristalline des films sera étudiée. L'influence de la composition et l'effet de la nature du substrat sur les caractéristiques cristallographiques seront examinés dans un deuxième temps.

Enfin, le cinquième chapitre portera sur l'étude de l'effet des contraintes internes inhérentes aux processus de dépôt en phase vapeur et de l'effet des contraintes thermiques sur les films lors de traitements thermiques indispensables. Ces effets induisent des phénomènes de décohésion film-substrat (apparition de fissures et de cloques) qui sont autant d'obstacles au transfert en aval.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale et par les perspectives amenées par ces travaux sur l'élaboration de cuprate de lanthane par PVD magnétron.

Chapitre I :
Structures et propriétés du
cuprate de lanthane

Chapitre I : Structures et propriétés du cuprate de lanthane

Depuis la découverte de la supraconductivité dans les oxydes par Bednorz et Müller [1], les lanthanides ont donné lieu à de très nombreux travaux de recherche visant à décrire les relations entre leur structure, leur microstructure et leurs propriétés fonctionnelles. Parmi les différents lanthanides, les cuprates à base de lanthane représentent une famille de composés particulièrement étudiée. Dans ce chapitre nous présenterons une étude bibliographique de la structure, des propriétés et des méthodes de synthèse de La_2CuO_4 . Il est divisé en trois parties principales. La première rappelle quelques généralités sur les cuprates de lanthanide. La deuxième est focalisée sur l'étude des différentes phases rencontrées dans le système ternaire Cu-La-O. Enfin, la troisième partie est dédiée à l'étude du composé La_2CuO_4 .

1.A) Les cuprates de lanthanide

Depuis la découverte de la supraconductivité en deux dimensions, les cuprates de terre rare ont été particulièrement étudiés. Cette famille, notée Ln_2CuO_4 (où $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd} \dots$), présente des propriétés supraconductrices lorsque ces composés sont dopés ou sous-stœchiométriques. Dans ce dernier cas, d'après Matsumoto et al., la suppression d'atomes d'oxygène sur des sites particuliers, situés soit au-dessus soit en dessous des plans CuO_2 [2], améliorerait les propriétés de supraconduction [3][4]. Ces propriétés viendraient de l'arrangement particulier des plans CuO_4 . En effet, il a été suggéré qu'une structure de symétrie inférieure à $I4/mmm$ serait la cause de la perte de cette propriété [5]. Dans le cas de Eu_2CuO_4 contrairement à celui de Gd_2CuO_4 , le dopage par du cérium permet de rendre ces matériaux supraconducteurs ($T_c \approx 13 \text{ K}$ [6]). De plus, aucune présence de ferromagnétisme faible n'est observée [5].

La possibilité d'être supraconducteur n'est pas la seule propriété intéressante de cette famille de matériaux. Une conductivité thermique inhabituelle a été observée et étudiée. Berggold et al. ont remarqué une structure en double pics de la conductivité en fonction de la température [7]. Ce comportement serait dû à une excitation magnétique contribuant au transport de chaleur. Enfin, Nd_2CuO_4 et La_2CuO_4 sont connus pour être des semi-conducteurs antiferromagnétiques isolants lorsqu'ils ne sont pas dopés [7] [8]. Ce sont également des

Chapitre I : Structures et propriétés du cuprate de lanthane

candidats potentiels en tant que cathode de piles à combustible fonctionnant à des températures intermédiaires de type oxyde solide [9][10].

Dans le cas des pérovskites de formule LnCuO_3 , seuls LaCuO_3 , NdCuO_3 et CeCuO_3 ont pu être synthétisés. CeCuO_3 est étudié pour ses propriétés catalytiques [11]. Il permet de dégrader les colorants E143 et jaunes orangés. Chen et al. avancent l'hypothèse que la taille des atomes de Sm, Y et Gd, inférieure à celle de Nd, ne permettrait pas de stabiliser les coordinences huit ou plus nécessaires à la formation d'une structure pérovskite [12]. Ainsi, ils ont obtenu un mélange de CuO et de Ln_2CuO_4 . Enfin, Demazeau et al. ne sont pas parvenus à élaborer les LnCuO_3 [12] prouvant la difficulté de l'élaboration de cette famille de matériaux. L'étude des propriétés de LaCuO_3 et de NdCuO_3 ont été entreprises en raison de leur parenté avec les cuprates supraconducteurs.

Des différents cuprates de lanthanides, la famille la plus étudiée correspond aux matériaux contenant du lanthane que nous allons décrire plus particulièrement.

I.B) Le système ternaire La-Cu-O

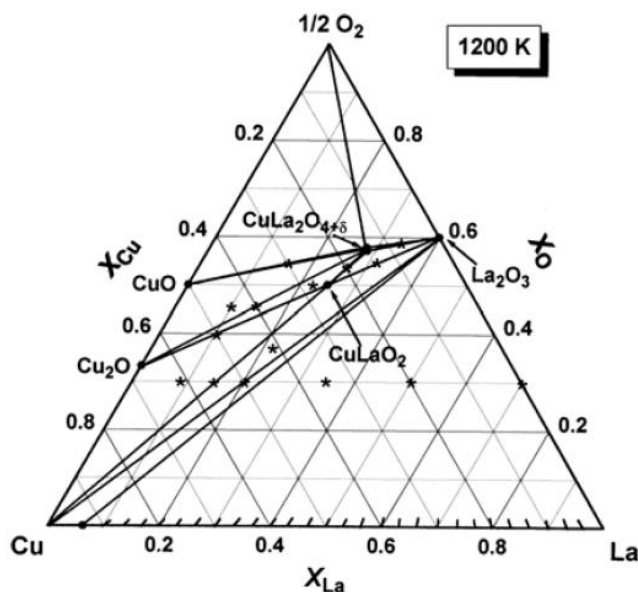


Figure I- 1: Coupe isotherme du diagramme ternaire La-Cu-O [13]

Le diagramme de phases du système ternaire La-Cu-O comprend plusieurs composés binaires (La_2O_3 , Cu_2O , CuO) et plusieurs composés ternaires La_2CuO_4 et LaCuO_2 (Figure I-1). Toutefois, d’autres composés définis sont également décrits dans la littérature comme LaCuO_3 , $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ou encore LaCu_2O_4 .

I.B.1) LaCu_2O_4

Keller et al. sont les premiers à être parvenus à élaborer la phase LaCu_2O_4 . Dans celle-ci, le cuivre présente un degré d’oxydation moyen de 2,5 (mélange équimolaire de Cu^{2+} et Cu^{3+}). De ce fait, ce matériau possède des propriétés magnétiques particulières. En dessous de la température de 30 K (température d’arrangement des moments magnétique du cuivre) cette phase présenterait des propriétés antiferromagnétiques et ferromagnétiques. Keller et al. développent l’idée de l’existence de deux sous-réseaux, un ferromagnétique et un antiferromagnétique ou d’une inclinaison particulière des atomes de cuivre en fonction de la température [14].

Keller et al. ont déterminé que la structure de LaCu_2O_4 est monoclinique avec un groupe d’espace $\text{I}2/a$ [14]. Cette observation est confirmée par le groupe de Luce et al. [15]. De plus, Chen et al. ont obtenu cette même structure pour les matériaux de la famille

Chapitre I : Structures et propriétés du cuprate de lanthane

LnCu_2O_4 ($\text{Ln}=\text{Nd, Gd, Er, Lu, Y}$) [16]. LaCu_2O_4 est élaboré lors d'une réaction entre l'oxyde de lanthane (La_2O_3), la ténorite (CuO) et la soude fondue à 400 °C pendant 48 heures. Une tentative d'élaboration de ce composé par l'utilisation de KClO_3 , de CuO et de $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ à une pression de 40-100 kbar à des températures de 1000-1200 °C n'a pas permis l'obtention de LaCu_2O_4 [16].

I.B.2) LaCuO_3

La perovskite de formule LaCuO_3 peut présenter différentes structures en fonction de sa composition en oxygène et de la pression utilisée lors de son élaboration. Lorsqu'il est stœchiométrique et élaboré à haute pression, la structure est rhomboédrique avec un groupe d'espace $R3c$ [17] [18]. Dans le cas d'une sous stœchiométrie en oxygène de type LaCuO_{3-y} où $0 < y < 0,2$ après une élaboration à basse pression, ce composé est quadratique avec un groupe d'espace $P4/m$ [17] [19] [20]. La distorsion quadratique est due à une élongation des octaèdres CuO_6 du type Jahn-Teller. Cependant cette structure est métastable [17]. Même à température ambiante LaCuO_{3-y} perd une partie de son oxygène donnant lieu à une phase monoclinique qui cristallise dans des groupes d'espace $P2/m$ [19] [21] ou $C2/c$ [20] [21]. Cette phase existe pour y compris entre 0,2 et 0,38 [22]. Enfin, pour $y = 0,4$ un arrangement des lacunes en oxygène est observé. Celle-ci se termine lorsque $y = 0,5$ et mène à une structure orthorhombique dans le groupe d'espace $Pbam$ (cette phase est parfois appelée $\text{LaCuO}_{2,5}$) [21] [22].

Comme énoncé dans le paragraphe précédent, LaCuO_3 n'est pas stable lorsqu'il est stœchiométrique. Ainsi, il perd une partie de son oxygène. Il en est de même dans sa forme monoclinique. Dans le cas où il est recuit et fritté on obtient selon la température de recuit soit une démixtion de CuO et de $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$, soit $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ (monoclinique, groupe d'espace $C2/c$) [21].

Les propriétés de LaCuO_{3-y} dépendent de la quantité d'oxygène et de la structure dans laquelle il cristallise. Ainsi dans sa structure monoclinique, il est métallique [17]. Les phases rhomboédriques et quadratiques sont elles aussi métalliques [17] [22] [23]. Cependant, elles sont parfois reportées, de façon controversée, comme étant isolantes ([19] [24]). Dans le cas de la phase orthorhombique, le matériau devient isolant lorsque y tend vers 0,5 [17].

Concernant les propriétés magnétiques, LaCuO_3 est généralement paramagnétique (paramagnétisme de Pauli) [21] [22] [25]. Cependant la phase monoclinique est

Chapitre I : Structures et propriétés du cuprate de lanthane

diamagnétique [19]. Concernant la phase quadratique elle a été observée comme étant ferromagnétique faible avec une composante paramagnétique due à la présence d'impuretés [19].

Trois méthodes permettent de préparer LaCuO_3 , elles utilisent une réaction soit entre La_2O_3 et CuO [17] [21], soit entre La_2CuO_4 et CuO [20] [26], soit l'oxydation de $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ obtenu par une réaction préalable entre La_2O_3 et CuO . Dans le cas de l'utilisation d'oxyde de lanthane, un prétraitement à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ dans l'air de l'oxyde est nécessaire pour enlever l'eau et le CO_2 présents dans la poudre. Le recuit puis la trempe du mélange oxyde de lanthane et oxyde de cuivre permet, sous une pression d'oxygène de 5 GPa aux températures supérieures à $1400\text{ }^\circ\text{C}$, d'obtenir la structure rhomboédrique de LaCuO_3 . Dans le cas d'un recuit à la température de $1400\text{ }^\circ\text{C}$ à 4 GPa, un mélange de phases quadratique et rhomboédrique a été obtenu [21]. Enfin, dans le cas de l'utilisation de La_2CuO_4 , les réactifs sont chauffés à $1500\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 min puis trempés. Ceci permet l'obtention de la structure rhomboédrique [26].

I.B.3) $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ou $\text{LaCuO}_{2,5}$

Comme nous l'avons vu précédemment, $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ (ou $\text{LaCuO}_{2,5}$) est un cas particulier de LaCuO_{3-y} . Cependant, la structure de $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ diffère de celle de la perovskite sous stœchiométrique [22] [27]. Elle peut être orthorhombique [28] avec un groupe d'espace Pbam [21] et est, dans ce cas, isostructurale à $\text{CaMnO}_{2,5}$. Une forme monoclinique [19] [22] de groupe d'espace C2/c [18] est également reportée. Darracq et al. émettent l'hypothèse d'un paramètre de pression influant la structure obtenue, cependant cette hypothèse n'a pas été confirmée par l'expérience [28]. Quelles que soient leurs structures, toutes ces phases sont métastables [13].

I.B.4) LaCuO_2

Cet oxyde, de formule LaCuO_2 , appartient à la famille des delafossites et cristallise dans une structure orthorhombique R3m [29]. Dans le cas où un peu d'oxygène est inséré dans la maille, la structure devient hexagonale avec un groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{mmc}$ (Figure I- 2) [30]. Ce composé s'oxyde dès la température de $200\text{ }^\circ\text{C}$ pour former du LaCuO_{2+x} . Kato et al. ont pu calculer grâce à une mesure ATG une augmentation de 0,59 en oxygène [30].

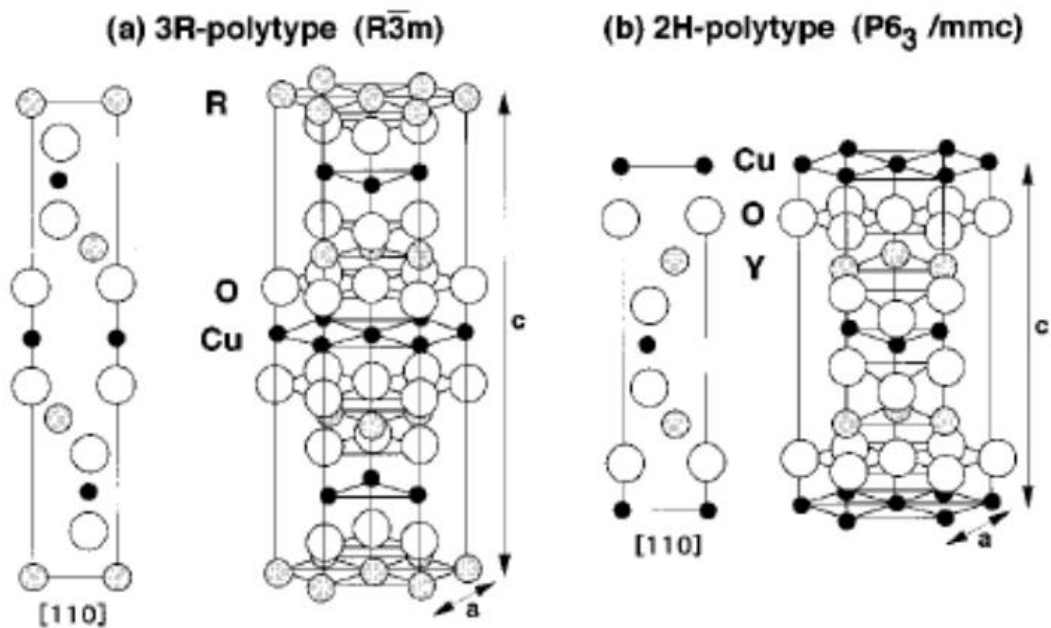


Figure I- 2 : Représentation schématique de la structure delafossite (a) 3R polytype et (b) 2H polytype. Une vue de la structure dans le plan [110] est aussi montrée. Les cercles fermés et ombrés représentent le lanthane (noté R ou Y). Les atomes de Cu et O, sont respectivement dans des plans de type (00l). Les ions Cu^+ sont reliés linéairement avec l'oxygène et les ions La^{3+} sont en coordination 6 avec l'oxygène, selon [31].

LaCuO_2 est élaboré par une réaction à l'état solide entre La_2O_3 et Cu_2O . Le mélange a été recuit à $1050\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 3 jours, dans un tube scellé mis sous vide. Ce composé possède des propriétés magnétiques et optiques intéressantes. En effet, des bandes de fluorescence à 600 nm , ainsi qu'à 545 et 520 nm ont été observées lors de l'excitation respectivement à 310 et 380 nm [32]. Concernant les propriétés magnétiques, LaCuO_2 stœchiométrique est diamagnétique. Cependant, il devient paramagnétique avec l'insertion d'oxygène. Ainsi Saadi et al. ont dosé la quantité d'oxygène inséré par la modification de la constante de Curie [33]. Cette capacité d'acceptation de l'oxygène permet à LaCuO_2 d'être un candidat potentiel pour le stockage de l'oxygène. Kato et al. ont ainsi étudié la stabilité chimique de la delafossite et ont obtenu une décomposition en La_2CuO_4 et CuO . Cette décomposition s'initie à la température de $500\text{ }^\circ\text{C}$ et est complète à la température de $800\text{ }^\circ\text{C}$ [30].

Enfin, ce composé possède un coefficient de dilatation thermique négatif en dessous de la température ambiante. Au-dessus de la température ambiante la dilatation des plans La-O est plus importante que la réduction des plans Cu-O, modifiant le signe du coefficient de dilatation thermique. Contrairement aux autres composés de la famille des delafossites, ce comportement a été observé à la fois pour l'axe c et pour l'axe a [34].

I.C) Le cuprate de lanthane La_2CuO_4

La_2CuO_4 est le matériau le plus étudié de la famille des cuprates de lanthane, en particulier pour ces propriétés supraconductrices. De même que pour le $LaCuO_3$, les propriétés du La_2CuO_4 dépendent de la structure de ce dernier. Ainsi, la structure cristalline sera présentée puis les propriétés et enfin les paramètres influençant la structure de ce matériau. Ces paramètres sont:

- la température d'élaboration et de la méthode de refroidissement,
- la composition en oxygène [35][36],
- la composition en élément d'addition tel que Sr, Ba ou Ca [37][38][36],
- la déformation induite par la présence de contraintes dans le cas de films minces [39][40][41].

I.C.1) Structures

Le La_2CuO_4 stœchiométrique est connu pour cristalliser sous deux structures principales : la structure T de K_2NiF_4 et la structure T' de Nd_2CuO_4 . La structure T est une structure quadratique généralement stable à haute température, c'est à dire au-dessus de la température de 515 K [39][42][43]. Dans cette structure, les atomes de cuivre sont au centre d'un octaèdre d'oxygène et la coordinence des atomes de lanthane est de 2. Les octaèdres d'oxygène sont alignés selon l'axe c de la maille (Figure I- 3). Elle appartient au groupe d'espace $I4/mmm$, dans la structure quadratique [44][45] Les valeurs des paramètres de maille a et c sont respectivement de 3,78 et 13,25 Å (fiche JCPDS 01-088-2460). La structure T' est quant à elle orthorhombique avec un groupe d'espace $Bmab$ [46], de paramètres de maille a , b et c de 5,35, 5,40 et 13,15 Å (fiche JCPDS 04-007-2770). Cette structure est également rencontrée avec le groupe d'espace $Cmca$ (ou $Cmce$ dans la nouvelle nomenclature), ce dernier étant la nomination standardisée. Ces deux variantes diffèrent simplement par une permutation des axes du réseau, la structure de type $Bmab$ permet de conserver un axe c parallèle à celui de la phase quadratique [46]. Le changement de structure entre la structure orthorhombique et la structure quadratique vient d'une légère inclinaison des plans Cu-O et d'une fermeture de l'angle O-Cu-O [40]. Cela entraîne une élongation du paramètre de maille a et une diminution du paramètre b . La phase orthorhombique est centrée sur les octaèdres CuO_6 alors que la phase quadratique est centrée sur des plans CuO_4 [47] [48].

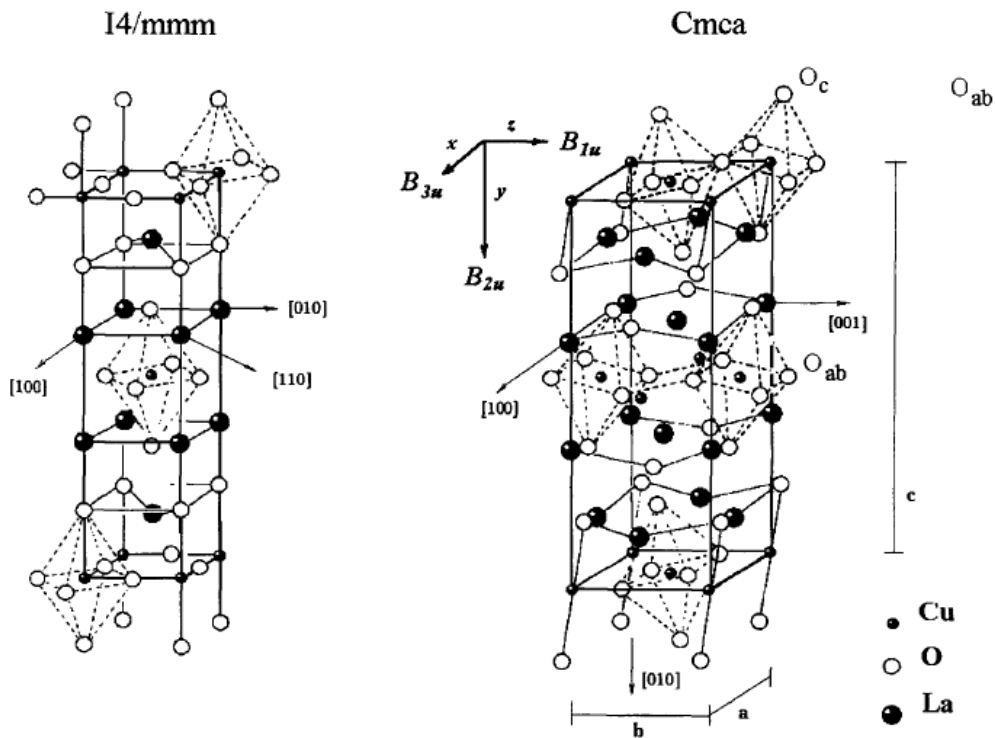


Figure I- 3: Schéma issu de la publication de Bazhenov et al. décrivant les deux structures I4/mmm et Cmca.[48]

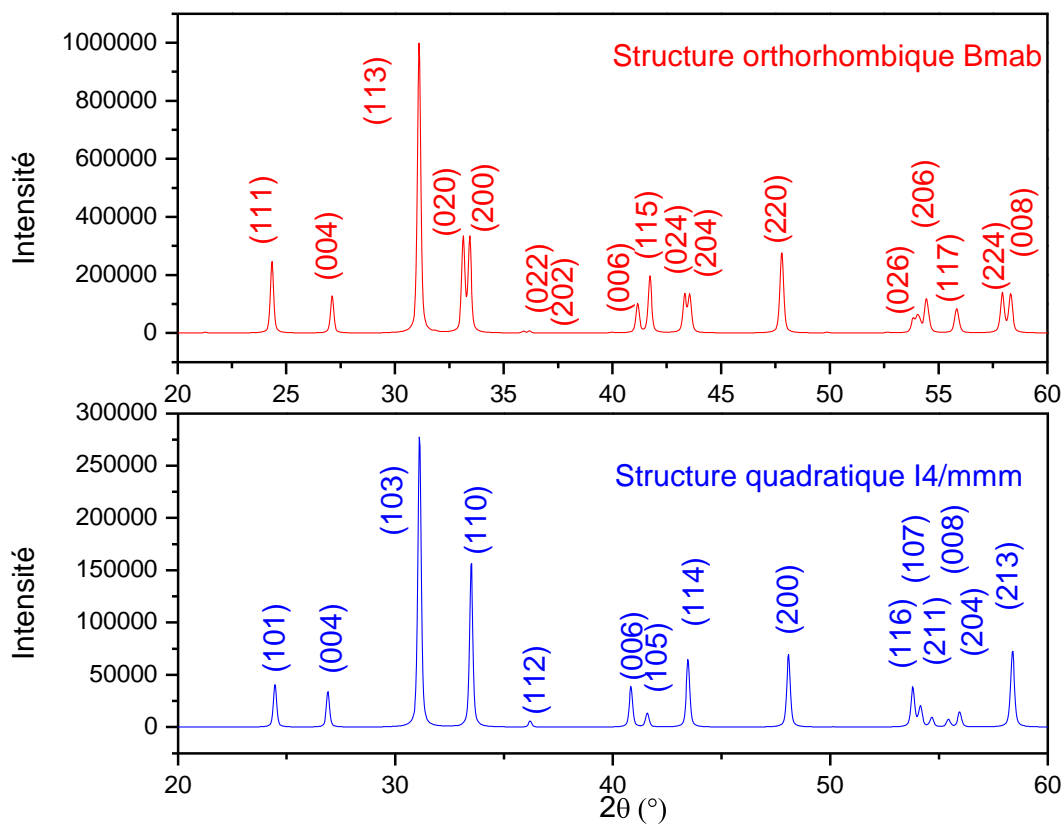


Figure I- 4 diffractogrammes des rayons X calculés à l'aide de Fullprofs pour la phase orthorhombique (a) et la phase quadratique (b) de La₂CuO₄.

Compte tenu des paramètres de maille de ces deux structures, la distinction entre les phases T et T' est assez délicate. En effet, ce changement est observable en diffraction des rayons X uniquement par le dédoublement de certains pics comme par exemple au voisinage de 33° (Figure I- 4). Par ailleurs, de faibles tailles de grains ou l'existence de nombreux défauts peut conduire à l'élargissement des pics de diffraction et donc masquer le dédoublement attendu (nous reviendrons largement sur ce point dans le chapitre IV).

I.C.2) Propriétés des différentes formes structurales de La_2CuO_4

De même que pour LaCuO_3 , les propriétés de La_2CuO_4 varient en fonction de sa structure et/ou de sa composition. La_2CuO_4 stœchiométrique, donc orthorhombique Bmab, est connu comme étant un antiferromagnétique, semi-conducteur ou isolant. Ainsi Fang et al. ont étudié la possible utilisation de La_2CuO_4 et de SrTiO_3 dopé Nb en tant que jonction p-n. La_2CuO_4 est un semiconducteur de type p de gap 2 eV et SrTiO_3 dopé Nb est un semiconducteur de type n de gap 3,2eV. Les caractéristiques obtenues pour une telle jonction sont une tension de claquage de -1,6 V à 300 °C, et une tension seuil de 0,8 V. Ils sont donc parvenus à démontrer la faisabilité et le potentiel de cette application [49].

La_2CuO_4 est surtout connu comme faisant partie de la famille des supraconducteurs à haute température critique (HTC). Bien que la température critique de ce matériau soit relativement faible (≈ 30 K), ce composé a été particulièrement étudié car il est l'un des matériaux les plus simples et des plus anciens de cette famille [50] [51]. Cependant comme précisé plus haut, la forme parente de La_2CuO_4 n'est pas supraconductrice. Il a été observé une compétition entre les propriétés antiferromagnétique et les propriétés de supraconduction. En effet, lorsque l'on augmente la concentration en oxygène ou en élément d'addition (tels que le strontium) les propriétés antiferromagnétiques diminuent et les propriétés supraconductrices augmentent. Le "tilt" des atomes d'oxygène frustrerait le sous réseau antiferromagnétique et permettrait, par l'augmentation du nombre de porteurs de charge, de révéler les propriétés supraconductrices [52]. Cependant, Grant et al. ont pu observer dans le cas d'un échantillon en sous-stœchiométrie en lanthane la non-disparition des propriétés antiferromagnétiques [51].

Différents moyens permettent de rendre ce matériau supraconducteur :

- Etre en sur-stœchiométrie d'oxygène, comme décrit dans le paragraphe précédent.

Chapitre I : Structures et propriétés du cuprate de lanthane

- Être en sur-stœchiométrie de cuivre. Cependant dans ce cas la supraconduction coexiste avec l'antiferromagnétisme. Bien que le dopage en oxygène ne soit pas suffisant, le cuivre forcerait à ségréger les trous et permettrait localement l'obtention d'une concentration de trous suffisante à la supraconduction [53].
- Additionner des éléments tels que Sr, Ba, Ca, F. L'ajout de strontium modifierait l'arrangement des atomes d'oxygène ou le taux d'oxydation du cuivre. L'effet du baryum ou du calcium serait similaire au strontium mais nécessiterait un taux de dopage inférieur ($x = 0,15$ pour Sr [54], $x = 0,125$ pour Ba [55] et $x = 0,05$ pour Ca [37]). L'effet de l'addition du fluor est similaire à celle de l'insertion d'oxygène [56].
- Effet des contraintes. Elles permettent, dans le cas où les films sont contraints dans le plan xy et ayant une microstructure colonnaire avec l'axe c perpendiculaire à la surface, de détentionner la maille. La diffusion de l'oxygène dans les films serait ainsi facilitée.

Dans tous ces cas, une transformation structurale modifie la maille de La_2CuO_4 . Certains auteurs ont ainsi vu dans cette modification de structure l'explication de l'apparition de la supraconduction. Cependant il a été reporté que la phase orthorhombique n'amène pas forcément la destruction des propriétés supraconductrices [51]. Ainsi aucun consensus ne semble avoir été obtenu sur l'origine du phénomène de supraconduction dans La_2CuO_4 .

I.C.3) Oxydation et stabilité de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

Comme introduit dans le paragraphe I.C.1), la sur-stœchiométrie en oxygène dans La_2CuO_4 permet de modifier les propriétés et la structure de ce matériau. Dans le cas stœchiométrique, le film est isolant ou semi-conducteur et antiferromagnétique. Cependant dans le cas où l'on insère de l'oxygène, il devient supraconducteur en deçà d'une température critique variant de 32 à 40 K selon la méthode d'oxydation [57] [58]. A température ambiante, le matériau est métallique. Trois méthodes différentes sont utilisées pour oxyder les films. La plus usitée requiert un recuit (qui peut être réalisé entre 600 et 900 °C) [59] sous haute pression d'oxygène (entre 3 et 24 kbar) [60][61]. Elle permet d'obtenir des températures critiques élevées jusqu'à 40 K. Les techniques alternatives utilisées sont l'oxydation électrochimique à température ambiante ou à température modérée (RT ou 60 °C) et

Chapitre I : Structures et propriétés du cuprate de lanthane

l'oxydation chimique. En effet, une oxydation *in situ* lors de la synthèse du matériau (dans le cas de films minces) est difficile car elle nécessite une atmosphère très oxydante à base d'ozone ou d'oxygène atomique [62].

Dans les deux cas d'oxydation postérieure à la synthèse, les réactifs utilisés sont : KOH, KMnO_4 , NaBrO ou NaClO. L'utilisation de KMnO_4 n'est pas recommandée car des résidus de MnO non miscibles dans l'eau peuvent être mélangés avec le matériau [63]. Ils peuvent alors interférer avec les analyses des diverses propriétés. NaBrO et NaClO peuvent être indifféremment utilisés, puisque tous les éléments de réaction sont miscibles dans l'eau. Cependant il semblerait que NaClO soit un oxydant plus efficace que NaBrO car possédant un potentiel redox supérieur [64].

Dans le cas où la sur-stœchiométrie en oxygène est inférieure à 0,01, une seule phase est présente. Cependant, une diminution du paramètre de maille b et une augmentation des paramètres a et c sont observées. Cela démontrerait une déformation de la maille par l'insertion d'oxygène [65]. En effet, les atomes s'insérant dans la maille modifient l'angle entre les liaisons O-Cu-O, inclinent les plans CuO_2 et modifient les paramètres de maille et les propriétés du matériau. Lorsque l'on augmente encore le temps d'oxydation, correspondant à un taux d'oxygène compris entre 0,01 et 0,055, à une température comprise entre 250 et 350 K (Figure I- 5) une séparation de phases apparaît. $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ se décomposerait en une phase pauvre en oxygène (Bmab, antiferromagnétique) et une phase riche en oxygène (Fmmm, supraconductrice) [60] [66] [35]. Cependant McCarty et al. ont réfuté cette hypothèse et ont identifié les deux phases comme étant de type Cmca [44]. L'existence de ces deux phases tient à la différence d'oxygène inséré et donc aux différences de paramètre de maille. La phase Fmmm présentant une symétrie plus élevée que celle de la phase Cmca, cette structure ne permet pas un déplacement autour des positions des atomes d'oxygène et des atomes de lanthane. Celle-ci est plus verrouillée et ne permet le "tilt" des plans CuO_2 . Ce changement de structure s'observe par l'apparition des plans (121) et (032) en diffraction des rayons X. l'intensité de ces plans est cependant faible [46]. La séparation de phase s'observe par le dédoublement des raies (001) [58]. En résumé, l'identification des phases basse température reste encore discutée.

A basse température, lorsque la sur-stœchiométrie en oxygène est supérieure à 0,055 seule la phase Fmmm subsiste, le paramètre de maille a re-diminue et le paramètre de maille b ré-augmente, augmentant ainsi "l'orthorhombicité" du matériau (Figure I- 5) [57][65].

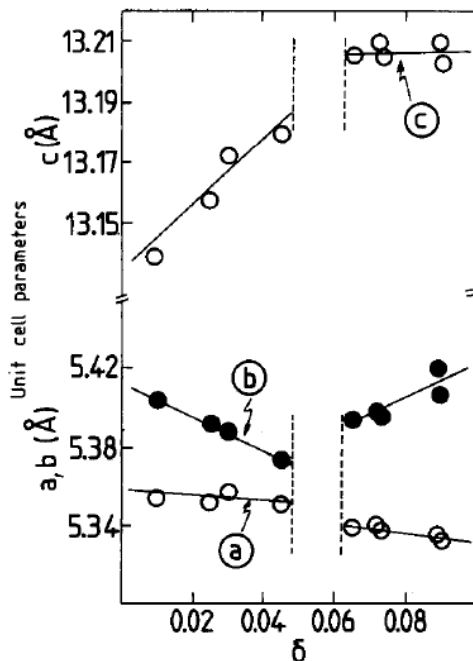


Figure I- 5 : graphique présentant les paramètres de maille de La_2CuO_4 en fonction du pourcentage d'oxygène inséré d'après Grenier et al. [36].

L'arrangement particulier des atomes d'oxygène interstitiels modifierait la structure et relaxerait les contraintes dans les plans La-O. L'ensemble des différentes propriétés en fonction du pourcentage d'oxygène est résumé dans la Figure I- 6 [36].

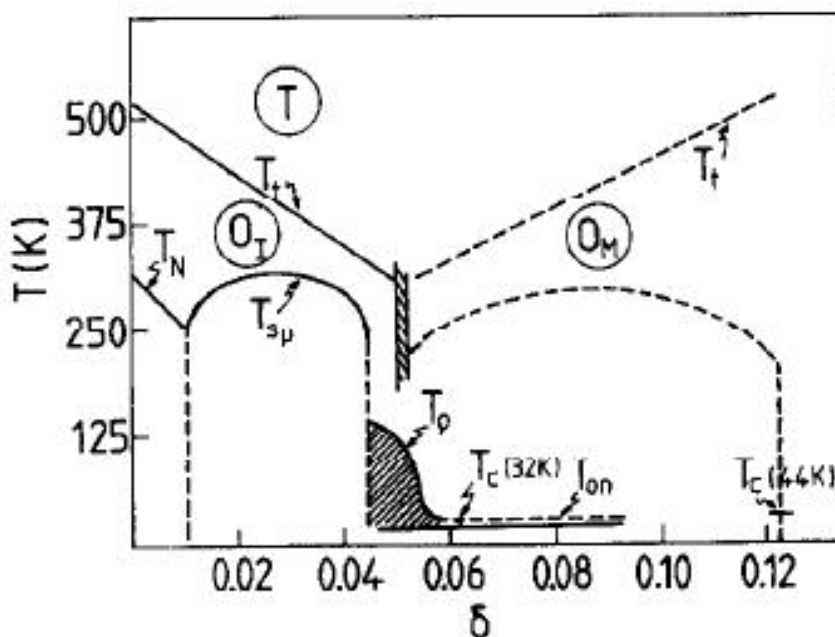


Figure I- 6: Schéma issu de la publication de Grenier et al. présentant un rapide diagramme de phases en fonction de la quantité d'oxygène inséré dans La_2CuO_4 . Où T_N est la température de Néel, T_{sp} est la température de séparation de phases, T_t la température de transition quadratique-orthorhombique. O_I représente la phase orthorhombique isolante et O_M la phase orthorhombique métallique. T_c étant la température critique de supraconduction [36].

L'apparition de cette séparation de phases exprime le caractère métastable de la phase oxydée. Lors du vieillissement de certains échantillons de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, il a été observé une perte d'oxygène jusqu'à un retour à la stœchiométrie [67]. De plus des expériences de thermogravimétrie ont montré une perte d'oxygène à faible température (100 °C, 200-400 °C) [58].

I.C.4) Effet d'autres éléments d'addition

Il est connu que l'addition de certains éléments permet de modifier les propriétés du matériau de base. L'addition de Sr, Ba ou Ca en faible quantité permet d'améliorer les propriétés supraconductrices. Les ions de Sr^{2+} , Ba^{2+} ou Ca^{2+} viennent en substitution des ions de La^{3+} . Cette modification du degré d'oxydation du métal modifie le degré d'oxydation des atomes de cuivre qui devient supérieur à 2. Ce même phénomène intervient dans le cas de la suroxydation ou lors de la fluorisation de La_2CuO_4 .

Lorsque le taux de Sr est supérieur à 0,15, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ devient un simple métal. Cela implique qu'un taux de trous optimal est nécessaire à la supraconduction. Emery et al. ont réalisé un diagramme présentant les propriétés en fonction de la quantité de strontium et d'oxygène insérés [68](Figure I- 7).

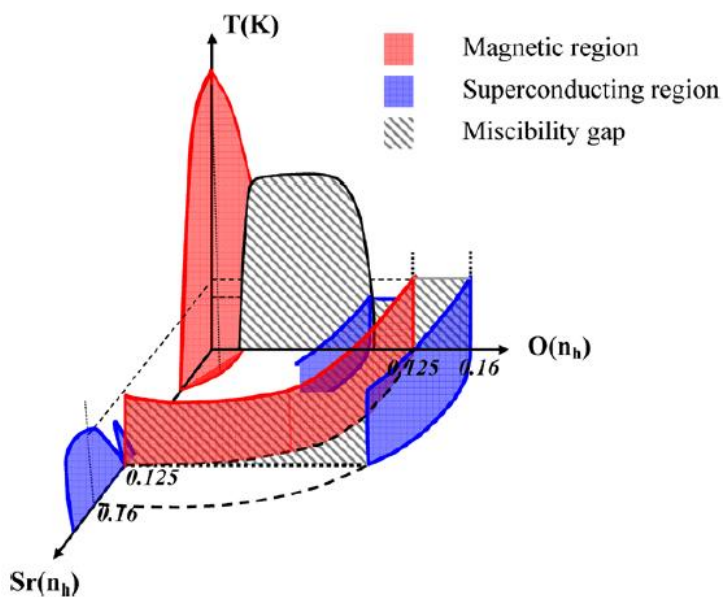


Figure I- 7 : Schéma présentant les propriétés en fonction de la composition en éléments insérés [68].

Chapitre I : Structures et propriétés du cuprate de lanthane

De plus, l'insertion de Ba ou de Sr modifie les propriétés thermiques. Ainsi quand $x = 0,1$ pour Ba et $x = 0,115$ pour Sr, une discontinuité du coefficient de dilatation thermique apparaît à une température de respectivement 36 et 58 K [69]. Lang et al. ont interprété ce comportement comme la transition entre la phase LTT et LTO (Low Temperature Tetragonal et Low Temperature Orthorhombic) et ont observé une forte dépendance du coefficient de dilatation thermique en fonction de la composition en Sr dans la gamme de températures 25-60 K. En effet, l'insertion de ces éléments au-delà d'une valeur seuil ($x = 0,2$ pour Sr [54], $x = 0,125$ pour Ba [55] ou $x = 0,05$ pour Ca [37]) modifie les paramètres de maille et conduit à la formation d'une phase quadratique (I4/mmm dans le cas de Sr et de Ca et en $P4_2/nm$ pour Ba [55]).

I.C.5) Effet des contraintes : cas des couches minces de cuprate de lanthane

I.C.5.a) Elaboration par épitaxie par jet moléculaire (MBE) et ablation laser (PLD)

Les techniques MBE et PLD sont les plus utilisées dans le cas de l'élaboration de films minces de La_2CuO_4 . Généralement, une cible réalisée par réaction en phase solide est utilisée.

Ces deux techniques générant une croissance épitaxiale, la nature du substrat est primordiale. En effet, plusieurs études ont été réalisées sur l'importance du substrat et de sa microstructure comme par exemple l'effet du substrat sur les propriétés supraconductrices ou antiferromagnétique [47] [70] [71]. Il a été ainsi établi que la différence de paramètre de maille entre le substrat et le film était importante. Ainsi, une stabilisation de la phase quadratique à basse température a été observée. En effet, les contraintes de compression induites par une différence de paramètre de maille entre le film et le substrat modifient la structure [42] [48] [72]. Dans le cas où cette différence induit des contraintes de traction dans le film dans le plan (a, b), la température critique diminue. Dans le cas où ces contraintes sont compressives, les propriétés supraconductrices sont améliorées [48] [73]. Ainsi dans le cas de films de La_2CuO_4 , le substrat de LaSrAlO_4 est plus intéressant que SrTiO_3 [72].

Cette dernière affirmation est d'autant plus vraie dans le cas où les films sont texturés avec un axe c perpendiculaire au substrat [62] [48] car les contraintes de compression diminuent l'écart entre les paramètres a et b et augmentent l'axe c . Cela permettrait d'augmenter la quantité d'oxygène insérable dans le film. Ainsi dans le cas texturé, ce

phénomène est accentué et permettrait même la création de canaux de diffusion d'oxygène qui augmenterait la mobilité des atomes d'oxygène [74].

I.C.5.a) Élaboration par pulvérisation cathodique magnétron (PVD)

Bien que la PVD soit une technique intéressante et versatile pour l'élaboration d'oxydes, peu d'équipes se sont intéressées à l'élaboration de La_2CuO_4 par PVD magnétron. Seulement deux procédés d'élaboration ont été expérimentés : la co-pulvérisation réactive [9] ou la pulvérisation d'une cible céramique [38] [64].

Dans le cas de la co-pulvérisation réactive, Briois et al. se sont intéressés au domaine d'existence de la phase quadratique de La_2CuO_4 en fonction de la quantité de cuivre pulvérisée. Pour un rapport atomique La/Cu dans le film de 2 ils obtiennent un mélange de LaCuO_3 et de La_2CuO_4 [9]. Des films « purs » de La_2CuO_4 ne sont obtenus que pour un rapport atomique mesuré comme étant égal à 2,4. Saadat et al. ont observé une forte dépendance de la composition en Sr et une modification du rapport La/Cu en fonction de la position sur le porte-échantillons [38]. Ils montrent également l'effet de la teneur en strontium sur la structure des films : pour $x < 0,06$ les films sont orthorhombiques et deviennent quadratiques pour $0,06 < x < 0,18$. Dans ces deux cas, un recuit post dépôt est nécessaire à la cristallisation des échantillons. Il est intéressant de noter que Saadat et al. ont déposé leurs films sur des substrats habituellement utilisés pour le dépôt de La_2CuO_4 c'est-à-dire MgO , SrTiO_3 et SrLaAlO_4 alors que Briois et al. se sont intéressés à des substrats moins courants pour ce type de revêtements : acier inoxydable, pastille d'alumine, lame de verre et cermet de zirconie yttrée.

Dans le cas des travaux de Liu et al., une température de dépôt optimisée de 700 °C sur un substrat LaSrAlO_4 est présentée [64]. Bien qu'utilisant une technique de pulvérisation magnétron, ils reportent une croissance épitaxiale de la phase T et ont observé une texture de croissance préférentielle selon l'axe c . Cela est certainement dû à la température de substrat élevée.

1.D) Conclusion

Dans ce chapitre, l'ensemble de la famille des composés définis du système ternaire La-Cu-O a été présenté. Les matériaux les plus étudiés de cette famille étant LaCuO_3 et La_2CuO_4 .

LaCuO_3 est un matériau difficile à synthétiser qui peut selon sa composition et sa méthode d'élaboration apparaître sous différentes structures (cubique, quadratique, orthorhombique, monoclinique). Ces propriétés, essentiellement électriques et magnétiques, dépendent de la structure obtenue.

Le cuprate de lanthane La_2CuO_4 a été principalement étudié pour sa capacité à transiter entre un isolant/antiferromagnétique et un métal/supraconducteur dans l'objectif de comprendre les paramètres à l'origine et ceux influençant ses propriétés supraconductrices. Ainsi, la sur-oxydation, l'addition de divers éléments ont été étudiées. Les modifications de la structure par ces différents biais ont donc amené de nombreux auteurs à suspecter la structure d'être à l'origine de la supraconduction. De plus, il a été démontré que la composition, la structure, la microstructure, les contraintes et les propriétés supraconductrices sont intimement liées. Nous avons également montré que la quasi-totalité des travaux publiés concerne des matériaux massifs ou des films minces élaborés par MBE. Peu d'informations existent donc dans la littérature pour la synthèse de cuprate de lanthane par PVD. Ainsi nous nous sommes donc fixés comme objectif, dans un premier temps d'étudier l'effet de la méthode opératoire sur l'élaboration de La_2CuO_4 . Dans un deuxième temps, nous avons examiné l'influence de la composition des films sur leur structure. Et enfin, nous avons étudié l'influence de la nature du substrat sur la structure et l'état de contraintes de nos films de cuprate de lanthane.

Chapitre I : Structures et propriétés du cuprate de lanthane

Références Bibliographiques:

- [1] J. G. Bednorz et K. A. Müller, « Possible highT_c superconductivity in the Ba- La- Cu- O system », *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 1986, vol. 64, p. 189–193.
- [2] L. F. Feiner, M. Grilli, et C. Di Castro, « Apical oxygen ions and the electronic structure of the high-T_c cuprates », 1992, *Physical Review B*, vol. 45, p. 10647.
- [3] O. Matsumoto, A. Utsuki, A. Tsukada, H. Yamamoto, T. Manabe, et M. Naito, « Synthesis and properties of superconducting T'-R₂CuO₄ (R=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) », 2009, *Physical Review B*, vol. 79.
- [4] T. Sekitani, M. Naito, et N. Miura, « Kondo effect in underdoped n-type superconductors », 2003, *Physical Review B*, vol. 67.
- [5] P. Vigoureux, A. Gukasov, S. N. Barilo, et D. Zhigunov, « Neutron scattering study of the structural phase transition in Eu₂CuO₄ », 1997, *Physica B: Condensed Matter*, vol. 234, p. 815–817.
- [6] C. Rettori, S. B. Oseroff, D. Rao, J. A. Valdivia, G. E. Barberis, G. B. Martins, J. Sarrao, Z. Fisk, et M. Tovar, « ESR of Gd³⁺ in magnetically ordered Eu₂CuO₄ », 1996, *Phys. Rev. B*, vol. 54, p. 1123-1127.
- [7] K. Berggold, T. Lorenz, J. Baier, M. Kriener, D. Senff, H. Roth, A. Severing, H. Hartmann, A. Freimuth, S. Barilo, et F. Nakamura, « Magnetic heat transport in R₂CuO₄ (R=La, Pr, Nd, Sm, Eu, and Gd) », 2006, *Physical Review B*, vol. 73, p. 1-7.
- [8] P. R. Kenway, S. C. Parker, et W. C. Mackrodt, « The calculated structure, stability and composition of the low index surfaces of La₂CuO₄ and Nd₂CuO₄ », 1995, *Surface science*, vol. 326, p. 301–310.
- [9] P. Briois, J. C. Oliveira, F. Lapostolle, F. Perry, A. Billard, et A. Cavaleiro, « Synthesis and electrical properties of Ln₂CuO_{4+δ} (Ln: Nd or La) mixed conductor sputter deposited coatings », 2008, *Ionics*, vol. 14, p. 455-461.

- [10] X. Ding, L. Gao, Y. Liu, Y. Zhen, et L. Guo, « Thermal expansion and electrochemical properties of $\text{La}_{0.7}\text{AE}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ (AE=Ca, Sr, Ba) cathode materials for IT-SOFCs », 2007, *Journal of Electroceramics*, vol. 18, n°. 3-4, p. 317-322.
- [11] I. Bhati, A. Kumar, et S. C. Ameta, « Degradation of some dyes using nanosized CeCuO_3 photocatalyst: synthesis and characterization », 2010, *journal of the Iranian Chemical Research*, Vol.3, p. 211-217.
- [12] B. H. Chen, D. Walker, E. Suard, B. A. Scott, B. Mercey, M. Hervieu, et B. Raveau, « High Pressure Synthesis of $\text{NdCuO}_{3-\delta}$. Perovskites ($0 < \delta < 0.5$) », 1995, *Inorganic Chemistry*, vol. 34, p. 2077–2083.
- [13] K. T. Jacob et K. P. Jayadevan, « Phase relations in the system Cu-La-O and thermodynamic properties of CuLaO_2 and CuLa_2O_4 », 2002, *Journal of materials science*, vol. 37, p. 1611–1620.
- [14] S. W. Keller, V. A. Carlson, D. Sandford, F. Stenzel, A. M. Stacy, G. H. Kwei, et M. Alario-Franco, « A New Series of Magnetic Rare Earth Cuprates: RCu_2O_4 (R= La, Nd, Sm, and Eu) », 1994, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 116, p. 8070–8076.
- [15] J. L. Luce et A. M. Stacy, « Crystallization of LnCu_2O_4 (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y, Er) from Hydroxide Melts: Synthesis and Structure », 1997, *Chem. Mater.*, vol. 9, p. 1508-1515.
- [16] B. H. Chen, D. Walker, E. Y. Suard, et B. A. Scott, « High-Pressure Synthesis and Structure of the New Spinel-Related Series LnCu_2O_4 (Ln= Nd, Gd, Er, Lu, Y) », 1995, *Chemistry of materials*, vol. 7, p. 355–358.
- [17] M. Karppinen, H. Yamauchi, H. Suematsu, et O. Fokunaga, « Synthesis of various LaCuO_{3-y} phases by high-pressure technique and subsequent post-annealing treatments », 1996, *Physica C: Superconductivity*, vol. 264, p. 268-274.

Chapitre I : Structures et propriétés du cuprate de lanthane

- [18] F. Tietz, A. Schmidt, et M. Zahid, « Investigation of the quasi-ternary system LaMnO_3 – LaCoO_3 –“ LaCuO_3 ”—I: the series $\text{La}(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ », 2004, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, p. 745–751.
- [19] J. F. Bringley, B. A. Scott, S. J. La Placa, T. R. McGuire, F. Mehran, M. W. McElfresh, et D. E. Cox, « Structure and properties of the $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ perovskites », 1993, *Physical Review B*, vol. 47, p. 15269.
- [20] G. Demazeau, A. Baranov, G. Heymann, H. Huppertz, A. Sobolev, et I. Presniakov, « A novel preparation process for LaCuO_3 involving a high pressure oxidation of precursor derived from the perovskite structure: An appropriate route for doping with ^{57}Fe Mössbauer probe », 2007, *Solid State Sciences*, vol. 9, p. 376-379.
- [21] M. Karppinen, H. Yamauchi, H. Suematsu, K. Isawa, M. Nagano, R. Itti, et O. Fukunaga, « Control on the Copper Valence and Properties by Oxygen Content Adjustment in the LaCuO_{3-y} System ($0 < y < 0.5$) », 1997, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 130, p. 213-222.
- [22] S. J. La Placa, J. F. Bringley, B. A. Scott, et D. E. Cox, « Structure of $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ by high-resolution synchrotron X-ray powder diffraction », 1993, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, vol. 49, p. 1415–1417.
- [23] T. Mizokawa, T. Konishi, A. Fujimori, Z. Hiroi, M. Takano, et Y. Takeda, « Cu2p X-ray absorption and Cu2p-3d resonant photoemission spectroscopy of LaCuO_3 », 1998, *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, vol. 92, p. 97–101.
- [24] M. T. Czyżyk et G. A. Sawatzky, « Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of La_2CuO_4 and LaCuO_3 », 1994, *Physical Review B*, vol. 49, p. 14211.
- [25] J. H. Choy, D. K. Kim, S. H. Hwang, et G. Demazeau, « Cu K-edge x-ray-absorption spectroscopic study on the octahedrally coordinated trivalent copper in the perovskite-related compounds $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$ and LaCuO_3 », 1994, *Physical Review B*, vol. 50, p. 16631.

Chapitre I : Structures et propriétés du cuprate de lanthane

- [26] D. B. Currie et M. T. Weller, « Structure of LaCuO_3 by powder neutron diffraction », 1991, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, vol. 47, p. 696–698.
- [27] R. J. Cava, T. Siegrist, B. Hesse, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr, B. Batlogg, H. Takagi, J. V. Waszczak, L. F. Schneemeyer, et H. W. Zandbergen, « A new type of homologous series in the La-Cu-O system », 1991, *Physica C: Superconductivity*, vol. 177, n° 1-3, p. 115–121.
- [28] S. Darracq, G. Demazeau, et A. Largeteau, « Sur quelques oxyde de cuivre $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ (A=Sr, Y) lacunaires en oxygène et dérivés de la perovskite LaCuO_3 », 1995, *Solid state communications*, vol. 94, p. 629-634.
- [29] N. Miyasaka, Y. Doi, et Y. Hinatsu, « Synthesis and magnetic properties of ALnO_2 (A=Cu or Ag; Ln=rare earths) with the delafossite structure », 2009., *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, p. 2104-2110
- [30] S. Kato, H. Sato, M. Ogasawara, T. Wakabayashi, Y. Nakahara, et S. Nakata, « Oxygen storage capacity of delafossite-type CuLnO_2 (Ln = La, Y) and their stability under oxidative/reductive atmosphere », 2012, *Solid State Sciences*, vol. 14, p. 177-181.
- [31] K. Isawa, Y. Yaegashi, M. Komatsu, M. Nagano, S. Sudo, M. Karppinen, et H. Yamauchi, « Synthesis of delafossite-derived phases, $\text{RCuO}_{2+\delta}$ with R= Y, La, Pr, Nd, Sm, and Eu, and observation of spin-gap-like behavior », 1997, *Physical Review B*, vol. 56, p. 3457.
- [32] A. Jacob, C. Parent, P. Boutinaud, G. Le Flem, J. P. Doumerc, A. Ammar, M. Elazhari, et M. Elaatmani, « Luminescent properties of delafossite-type oxides LaCuO_2 and YCuO_2 », 1997, *Solid State Communications*, vol. 103, p. 529-532.
- [33] S. Saadi, A. Bouguelia, A. Derbal, et M. Trari, « Hydrogen photoproduction over new catalyst CuLaO_2 », 2007, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 187, p. 97–104.

Chapitre I : Structures et propriétés du cuprate de lanthane

[34] J. Li, A. W. Sleight, C. Y. Jones, et B. H. Toby, « Trends in negative thermal expansion behavior for AMO_2 (A=Cu or Ag; M=Al, Sc, In, or La) compounds with the delafossite structure », 2005, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, p. 285-294.

[35] Q. Y. Tu, X. L. Chen, B. K. Ma, Z. X. Zhao, Y. C. Lan, et J. K. Liang, « Superconductivity at 45 K in $La_2CuO_{4+\delta}$ oxidized by NaClO », 2002, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 74, n° 1, p. 79-82.

[36] J.-C. Grenier, N. Lagueyte, A. Wattiaux, J.-P. Doumerc, P. Dordor, J. Etourneau, M. Pouchard, J. B. Goodenough, et J. S. Zhou, « Transport and magnetic properties of the superconducting $La_2CuO_{4+\delta}$ phases ($0 < \delta < 0.09$) prepared by electrochemical oxidation », 1992, *Physica C: Superconductivity and its applications*, vol. 202, p. 209-218.

[37] M. K. R. Khan, Y. Mori, I. Tanaka, et H. Kojima, « Growth and superconductivity of $La_{2-x}Ca_xCuO_4$ single crystals », 1996, *Physica C: Superconductivity*, vol. 262, n° 3-4, p. 202-206.

[38] M. Saadat, A. E. George, et K. C. Hewitt, « Densely mapping the phase diagram of cuprate superconductors using a spatial composition spread approach », *Physica C: Superconductivity*, 2009, Vol 470, Pages S59-S61.

[39] Y. Lin, J. E. Eldridge, J. Sichelschmidt, S. W. Cheong, et T. Wahlbrink, « Fröhlich-interaction induced one-phonon Raman scattering in La_2CuO_4 using an infrared laser », 1999, *Solid state communications*, vol. 112, p. 315–318.

[40] C. Rial, E. Morán, M. A. Alario-Franco, U. Amador, et N. H. Andersen, « Structural and superconducting properties of $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+y}$ ($0 < x < 0.15$) prepared by room temperature chemical oxidation », 1995, *Physica C: Superconductivity*, vol. 254, p. 233–248.

[41] A. Daridon, H. Siegenthaler, F. Arrouy, E. J. Williams, E. Mächler, et J.-P. Locquet, « Growth and electrochemical oxidation of MBE-grown c-axis La_2CuO_4 thin films on different substrates », 1997, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 251, p. 118-122.

Chapitre I : Structures et propriétés du cuprate de lanthane

- [42] A. Tsukada, T. Greibe, et M. Naito, « Phase control of La_2CuO_4 in thin film synthesis », 2002, *Physical Review B*, vol. 66, p. 1-5.
- [43] V. Gnezdilov, Y. Pashkevich, J. Tranquada, P. Lemmens, G. Güntherodt, A. Yeremenko, S. Barilo, S. Shiryaev, L. Kurnevich, et P. Gehring, « Interplay of structural and electronic phase separation in single-crystalline $\text{La}_2\text{CuO}_{4.05}$ studied by neutron and Raman scattering », 2004, *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 1-7.
- [44] K. F. McCarty, J. E. Schirber, S.- Cheong, et Z. Fisk, « Superconducting $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ prepared by oxygenation at high pressure: A Raman-scattering study », 1991, *Physical Review B*, vol. 43, p. 7883-7890.
- [45] I. Ohana, M. S. Dresselhaus, Y. C. Liu, P. J. Picone, D. R. Gabbe, H. P. Jenssen, et G. Dresselhaus, « Raman study of pure and doped (Li,Sr) single crystals of $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ », 1989, *Physical Review B*, vol. 39, p. 2293-2298.
- [46] C. Rial, E. Morán, M. A. Alario-Franco, U. Amador, et N. H. Andersen, « Room temperature chemically oxidized $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$: Phase separation induced by thermal treatment », 1997, *Physica C: Superconductivity and its Applications*, vol. 278, p. 122-134.
- [47] A. Tsukada, H. Yamamoto, et M. Naito, « Ce doping in T- La_2CuO_4 films: Broken electron-hole symmetry for high- T_c superconductivity », 2005, *Physica C: Superconductivity*, vol. 426, p. 454–458.
- [48] A. V. Bazhenov, C. B. Rezhikov, et I. S. Smirnova, « Lattice dynamics of the La_2CuO_4 Cmca orthorhombic phase at $\kappa=0$ », 1996, *Physica C: Superconductivity*, vol. 273, p. 9–20.
- [49] J. Fang, Y. Cui, Y. Zhang, et M. Qiu, « Rectifying properties of the $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{Nb-0.7 wt\%}$ -doped SrTiO_3 heterojunction », 2007, *Physica C: Superconductivity*, vol. 458, p. 51–53.
- [50] Y. C. Lan, X. L. Chen, Y. G. Cao, J. K. Huang, G. C. Che, G. D. Liu, Y. P. Xu, T. Xu, et J. Y. Li, « Structure and superconducting properties of chemically oxidized $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ under hydrothermal conditions », 2000, *Physica C: Superconductivity and its Applications*, vol. 336, p. 151-156.

[51] P. M. Grant, S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, E. M. Engler, M. L. Ramirez, J. E. Vazquez, G. Lim, R. D. Jacowitz, et R. L. Greene, « Evidence for superconductivity in La_2CuO_4 », 1987, *Physical Review Letters*, vol. 58, p. 2482-2485.

[52] M. F. Hundley, R. S. Kwok, S.-W. Cheong, J. D. Thompson, et Z. Fisk, « Anisotropic electronic and thermal transport properties of lightly oxygen-doped $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ », 1991, *Physica C: Superconductivity*, vol. 172, p. 455 - 464.

[53] X. L. Dong, Z. F. Dong, B. R. Zhao, Z. X. Zhao, X. F. Duan, L. M. Peng, W. W. Huang, B. Xu, Y. Z. Zhang, S. Q. Guo, et others, « Direct Observation of Incommensurate Modulation in Phase-Separated Cu-Rich $\text{La}_2\text{CuO}_{4.003}$ », 1998, *Physical Review Letters*, vol. 80, p. 2701–2704.

[54] Y. Nakamura et S. Uchida, « Anisotropic transport properties of single-crystal La_2CuO_4 : Evidence for the dimensional crossover », 1993, *Phys. Rev. B*, vol. 47, p. 8369–8372.

[55] K. Chiba, T. Goto, M. Mori, T. Suzuki, K. Seki, et T. Fukase, « ^{139}La -NMR study of spin-flop and spin structure in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x \approx 1/8$) », 1999, *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 117, p. 479–483.

[56] S. T. Lees, I. Gameson, M. O. Jones, P. P. Edwards, C. Greaves, F. Wellhofer, P. Woodall, I. Langford, et M. Slaski, « Induction of superconductivity in pulsed laser ablated La_2CuO_4 thin films by post-deposition fluorination », 1996, *Physica C: Superconductivity and its Applications*, vol. 270, p. 305-310.

[57] T. Hirayama, M. Nakagawa, A. Sumiyama, et Y. Oda, « Superconducting properties in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ with excess oxygen », 1998, *Physical Review B*, vol. 58, p. 5856–5861.

[58] C.-C. Wang, Y.-J. Yan, et J. Zhu, « Chemical oxidation of La_2CuO_4 epitaxial thin films grown by pulsed laser deposition », 2007, *Chinese Physics Letters*, vol. 24, p. 1674-1677.

Chapitre I : Structures et propriétés du cuprate de lanthane

[59] S. K. Misra, S. Isber, et G. Dénès, « Superconductivity in non-stoichiometric and tin-substituted La_2CuO_4 : Preparation, characterization, Mössbauer and microwave-absorption studies », 2002, *Physica C: Superconductivity and its Applications*, vol. 370, p. 219-227.

[60] Y. Oda et M. Yamada, « New superconducting phases in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ annealed in high-pressure oxygen gas », 1991, *Physica C: Superconductivity*, vol. 178, p. 158–160.

[61] Q. Y. Tu, X. L. Chen, B. K. Ma, Z. X. Zhao, Y. P. Xu, B. Q. Hu, et J. K. Liang, « Study on the structure and superconductivity of $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ chemically oxidized by NaClO at 50 °C », 2001, *Superconductor Science and Technology*, vol. 14, p. 517.

[62] C. C. Wang, H. Wang, J. Chen, et J. Zhu, « C-axis textured La_2CuO_4 thin films prepared by NaClO oxidation: II. Electron microscopic characterization », 2004, *Superconductor Science and Technology*, vol. 17, p. 1051-1054.

[63] Q. Y. Tu, X. L. Chen, B. K. Ma, Z. X. Zhao, J. Q. Li, et J. K. Liang, « Structural and superconducting properties of $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ chemically oxidized by NaClO », 2002, *Physica C: Superconductivity*, vol. 370, p. 94–100.

[64] Y. Liu, S. L. Wan, et X. G. Li, « Excess oxygen doping in chemically oxidized $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ films studied by x-ray diffraction and Raman scattering », 2007, *Superconductor Science and Technology*, vol. 20, p. 870-874.

[65] E. Takayama-Muromachi et A. Navrotsky, « Superconducting, structural and thermochemical properties of $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ prepared by KMnO_4 oxidation », 1993, *Physica C: Superconductivity*, vol. 218, p. 164–174.

[66] B. R. Zhao, X. L. Dong, B. Xu, B. Yin, S. Q. Guo, J. W. Li, F. Wu, H. Chen, L. H. Jia, L. H. Zhao, Z. Y. Xu, L. Li, et Z. X. Zhao, « magnetization behavior of lightly doped $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ system », 1996», *Physica C: Superconductivity*, vol. 259, p. 240-244.

Chapitre I : Structures et propriétés du cuprate de lanthane

[67] H. Feng, Z. G. Li, P. H. Hor, S. Bhavaraju, J. F. DiCarlo, et A. J. Jacobson, « Superconducting phases of $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ prepared by electrochemical oxidation at ambient temperature », 1995, *Physical Review B*, vol. 51, n°. 22, p. 16499-16502.

[68] S. B. Emery et B. O. Wells, « Properties of Phase-Separated, Super-Oxygenated $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ », 2008, *J Supercond Nov Magn*, vol. 22, p. 33-36.

[69] M. Lang, R. Kürsch, A. Grauel, C. Geibel, F. Steglich, H. Rietschel, T. Wolf, Y. Hidaka, K. Kumagai, Y. Maeno, et others, « Lattice Instabilities in Cuprate Superconductors: A Possible Limiting Mechanism for T_c », 1992, *Physical review letters*, vol. 69, p. 482–485.

[70] C. Jia, X. Zeng, X. Xi, et K. Urban, « Microstructure and residual strain in La_2CuO_4 thin films on LaSrAlO_4 -buffered SrTiO_3 substrates », 2001, *Physical Review B*, vol. 64, p.1-7.

[71] A. Suter, J.-P. Locquet, E. Morenzoni, T. Prokscha, D. G. Eshchenko, N. Garifianov, R. Khasanov, H. Luetkens, et J. W. Seo, « Antiferromagnetic transition in epitaxial strained La_2CuO_4 thin films », 2004, *journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 272-276, p. 110-111.

[72] W. Si et X. X. Xi, « Epitaxial-strain-induced insulator-superconductor transition in undoped and lightly doped La_2CuO_4 », 2001, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, p. 240.

[73] H. Sato, M. Naito, et H. Yamamoto, « Superconducting thin films of $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ by oxygen doping using ozone », 1997, *Physica C: Superconductivity and its Applications*, vol. 280, p. 178-186.

[74] J. Locquet, F. Arrouy, E. Mächler, M. Despont, P. Bauer, et E. J. Williams, « Local electrochemical oxidation/reduction: First step towards a new lithography? », 1996, *Applied Physics Letters*, vol. 68, p. 1999-2001.

Chapitre II :

Techniques Expérimentales

Chapitre II: Techniques expérimentales

II.A)Introduction

Parmi les différents procédés de traitement de surface employés en production industrielle et au niveau de la recherche, la pulvérisation cathodique magnétron réactive constitue une technique de choix. Les progrès réalisés au cours des deux dernières décennies en matière de compréhension des phénomènes physiques mis en jeu lors de l'élaboration de revêtements PVD ont permis d'implanter durablement ce procédé. Ce chapitre ayant pour but de présenter les différentes techniques expérimentales utilisées lors de notre étude, nous présenterons dans une première partie quelques généralités relatives au procédé de pulvérisation cathodique magnétron pour décrire ensuite de manière plus approfondie notre dispositif expérimental puis les différentes variantes de procédé que nous avons employées. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à la description des techniques utilisées pour la caractérisation physico-chimique, structurale et morphologique des revêtements de cuprate de lanthane.

II.B) Description des procédés d'élaboration des films minces

II.B.1) Principe de la pulvérisation cathodique

Le principe général de la technique de pulvérisation cathodique repose sur la condensation sur un substrat d'une vapeur métallique créée à partir de la pulvérisation d'une cible sous l'action d'un bombardement ionique. La polarisation négative de l'ordre de 1 à 3 kV d'une électrode (cible) en présence d'une atmosphère raréfiée d'argon, à une pression d'environ 1 à 10 Pa selon la taille du réacteur, conduit à l'établissement d'une décharge électrique diode luminescente (ou anormale) entre la cible et les parois du réacteur. Ces dernières, reliées à la masse, jouent le rôle d'anode. Les ions Ar^+ créés dans la décharge sont accélérés dans la gaine cathodique et acquièrent ainsi de l'énergie cinétique qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Ce phénomène peut entraîner l'éjection d'un atome par transfert de quantité de mouvement [1].

L'intérêt même de cette méthode de dépôt est la possibilité de pouvoir réaliser le revêtement dans des conditions thermodynamiques particulières permettant l'élaboration de structures métastables. De plus, selon les paramètres de dépôts utilisés (pression, distance cible-substrat, tension de polarisation...) différents types de microstructures peuvent être obtenus, tels que des microstructures colonnaires ou nanogranulaires [2]. Toutefois, la principale limitation de la pulvérisation cathodique réside dans la faible vitesse de dépôt des revêtements, typiquement de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$. D'autre part, la pression de travail relativement élevée conduit généralement à une thermalisation des espèces pulvérisées. Dans l'objectif d'améliorer ces deux limitations, la pulvérisation magnétron a été développée à partir des années 1970.

La méthode de dépôt par pulvérisation cathodique présente néanmoins une limitation quant aux matériaux qui peuvent être déposés. En effet, si cette technique est efficace pour le dépôt de matériaux « simples » (comportant peu d'éléments), l'obtention de la stœchiométrie voulue peut devenir plus compliquée lorsqu'on augmente le nombre de constituants. Cet inconvénient est aussi présent pour les méthodes de dépôt qui en découlent et qui sont présentées dans la suite de ce chapitre.

II.B.2) Pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique magnétron est une méthode de dépôt qui se différencie de la pulvérisation cathodique classique par la mise en œuvre de l'effet « magnétron ». Un tel effet consiste à utiliser les lignes de champ générées par un magnétron, i.e. deux aimants concentriques de polarité inversée, pour confiner les électrons secondaires au voisinage de la cible. Il en résulte une augmentation significative de la quantité d'ions d'argon au voisinage de la cible conduisant ainsi à augmenter de manière conséquente la quantité de matière pulvérisée et donc la vitesse de dépôt. Cette dernière est typiquement augmentée d'un facteur 10. De plus, l'effet magnétron permet de générer un plasma à des pressions inférieures à 1 Pa [3]. Ce résultat a pour conséquence de diminuer le nombre de chocs en phase vapeur que subissent les atomes pulvérisés. Ainsi, la densité des revêtements est augmentée en comparaison de la pulvérisation cathodique.

L'inconvénient majeur de cette technique, qui découle directement de la forte vitesse de dépôt, est l'échauffement rapide de la cible. Cette technique, pour un fonctionnement optimal, requiert donc l'utilisation d'un système de refroidissement efficace de la cible, tel qu'une circulation d'eau dans le porte cible [4]. Le second inconvénient du procédé magnétron correspond à l'usure inhomogène de la cible. Typiquement, le taux de consommation de la cible est de l'ordre de 30 % au lieu d'un taux proche de 100 % pour un procédé non magnétron.

Pour pulvériser la cible, plusieurs types de générateurs peuvent être utilisés : radiofréquence (13,56 MHz), à courant continu (DC) ou encore à courant pulsé (unipolaire ou bipolaire) à moyenne fréquence dénommé par la suite DC-pulsé. L'utilisation d'un générateur à courant pulsé peut dans certains cas éviter la formation d'arcs électriques en surface de cibles peu conductrices et ainsi augmenter la densité des films déposés. Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé systématiquement des générateurs DC-pulsé pouvant être réglés soit en puissance, en tension ou encore en courant. Concernant les conditions de dépôt en tant que telles, c'est le mode pulsé régulé en intensité, qui a été privilégié dans cette étude. Dans ce mode, le courant passe, pendant le dépôt, successivement d'un état dit « ON », c'est-à-dire qu'il est appliqué, à un état, dit « OFF », c'est-à-dire non appliqué. Le temps correspondant à un cycle d'un état ON et d'un état OFF est appelé une période, l'inverse de cette période définissant la fréquence du pulse. Les paramètres expérimentaux qui sont généralement

ajustés lors d'un dépôt, avec une telle configuration, sont la fréquence et la durée de l'état OFF.

II.B.3) Pulvérisation cathodique magnétron réactive

Lorsqu'il est nécessaire de déposer un revêtement contenant des éléments non métalliques comme l'oxygène, l'azote ou encore le carbone, deux grandes solutions technologiques sont possibles. La première correspond simplement à la pulvérisation d'une cible céramique (à condition bien évidemment que ladite cible soit disponible). Classiquement, ce procédé induit une perte en éléments non métalliques et le revêtement présente une stœchiométrie différente de celle de la cible. Le deuxième inconvénient majeur de cette méthode réside dans la nécessité de disposer d'un grand nombre de cibles. Enfin, cette méthode ne permet que très difficilement de faire varier la stœchiométrie des revêtements. Pour pallier à ces limitations, il peut être préférable d'introduire dans l'enceinte, en complément du gaz neutre, un gaz réactif contenant des atomes qui, incorporés avec les atomes issus de la cible, permettront de synthétiser le matériau céramique. Cette technique est appelée la pulvérisation cathodique magnétron réactive et permet de déposer des matériaux céramiques [1] à partir de la pulvérisation d'une cible métallique et de modifier quasiment à volonté la stœchiométrie des films déposés.

Pour illustrer cette technique nous pouvons prendre comme exemple, un type de dépôt réalisé dans le cadre de ce travail : le cuprate de lanthane de formule La_2CuO_4 . Pour un tel dépôt, le cuivre et lanthane proviennent de la pulvérisation simultanée d'une cible de cuivre et d'une cible de lanthane tandis que l'oxygène est introduit sous forme moléculaire avec l'argon nécessaire pour la pulvérisation. Dans une telle configuration, la composition finale du matériau déposé, et plus précisément sa proportion en oxygène, est directement dépendante de la composition du mélange gazeux introduit dans l'enceinte pendant le dépôt, des valeurs de courant appliqué sur chacune des cibles et de la réactivité des éléments métalliques avec l'oxygène. En effet, en fonction de la quantité d'oxygène dans le mélange gazeux introduit dans l'enceinte, deux régimes peuvent être rencontrés :

a. le régime de pulvérisation élémentaire (RPE) : dans ce régime la quantité d'oxygène introduite n'est pas suffisamment élevée pour oxyder tous les atomes métalliques pulvérisés. Dans le cas d'un métal très réactif comme le titane par exemple, l'oxygène introduit est alors totalement consommé par les parois du réacteur (la pression partielle

Chapitre II : Techniques expérimentales

d'oxygène dans le réacteur est alors nulle). Le dépôt présente un aspect métallique et est habituellement une solution solide métal-oxygène,

b. le régime de pulvérisation de composé (RPC) : ce régime est un régime qui apparaît lorsque la quantité d'oxygène est suffisante pour que les parois de l'enceinte en soient saturées. Dans ces conditions, l'oxygène peut réagir avec la cible et conduire à son oxydation surfacique. Il est généralement observé suite à cette réaction et à la modification de la surface de la cible qui en résulte, une modification des paramètres du dépôt, telle qu'une diminution de la vitesse de dépôt, une variation des conditions électriques sur la cible et l'augmentation brutale de la pression partielle en gaz réactif. Dans ces conditions le dépôt formé est un matériau céramique.

Une particularité de la pulvérisation réactive réside dans la non réversibilité de la transition entre les deux régimes cités précédemment. En effet, la transition entre RPE et RPC se produit à un débit de gaz réactif supérieur à celui induisant la transition de RPC à RPE. Nous observons ainsi l'apparition d'une hystérésis qui définit une zone de transition entre le régime élémentaire et le régime de composé dans lequel le système est instable avec possibilité de basculer d'un régime à l'autre.

Afin de mieux définir ces zones de transition, il est indispensable de réaliser des diagrammes en tension et en pression présentant respectivement la variation de la tension mesurée (dans le cas d'une régulation en courant) et de la pression partielle de gaz réactif en fonction du débit de gaz réactif. De tels diagrammes nous permettent également de connaître le pourcentage d'oxygène à introduire pour le dépôt d'un matériau donné.

II.C) Description du dispositif expérimental utilisé

Le dispositif expérimental utilisé pour ces travaux est un réacteur développé au niveau du laboratoire [5]. Pour ce faire, le dispositif comprend une enceinte à vide d'environ 40 L reliée à un système de pompage composé d'une pompe à diffusion d'huile en série avec une pompe à palettes (Trivac D65B). Le branchement de l'enceinte à ces deux pompes est réalisé de manière à ce que la pompe à diffusion d'huile (Edwards Diffstack A/6GG/700M) puisse être soit isolée de l'enceinte au moyen d'une vanne soit "by-passée". La pression dans l'enceinte est mesurée soit par une jauge de type Penning pour le vide limite soit par une jauge Baratron pour la pression en cours de dépôt.

Pour réaliser la pulvérisation cathodique en tant que telle, l'enceinte comprend également deux cathodes disposées verticalement dans lesquelles sont positionnés les aimants concentriques. Chacun des porte-cibles est refroidi à l'eau. Le diamètre des cibles est de 50 mm et leur épaisseur est typiquement de 3 mm. Le porte-substrats d'un diamètre de 20 cm est situé en vis-à-vis de ces deux cibles. Pour assurer l'homogénéité du dépôt, le porte-substrats est rotatif. Son axe de rotation est situé dans le prolongement de l'équidistance entre les cibles (Figure II- 1). La distance entre le porte-substrats et les cibles est réglable indépendamment pour chacune des cibles de 48 à 100 mm (cibles placées à 5 cm du centre du bâti). Le porte-substrats est polarisable par l'intermédiaire d'un générateur radiofréquence (Enipower système ACG-5).

Les gaz ($\text{Ar} + \text{O}_2$) sont introduits dans le réacteur par l'intermédiaire de régulateurs de débit massique. Pour chacun de ces gaz, le débit maximum est de 30 sccm^1 .

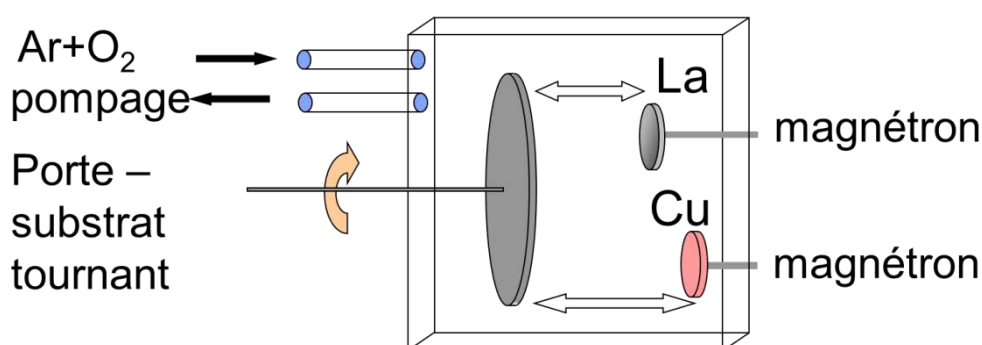


Figure II- 1: Schéma présentant la configuration de l'enceinte de pulvérisation cathodique magnétron.

¹ Par souci de simplification d'écriture, nous utiliserons dans tout ce manuscrit l'unité de débit volumique anglo-saxonne (sccm) au lieu de l'unité française $\text{Ncm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.C.1) Les différents types de procédés utilisés dans le cadre de cette étude

Ce paragraphe a pour but de présenter les protocoles d'élaboration développés afin d'illustrer à titre d'exemple et avec des résultats préliminaires l'influence de l'ensemble des paramètres utilisés lors de cette étude.

II.C.1.a) Les paramètres de dépôt

Pour l'élaboration de films par pulvérisation cathodique magnétron sous atmosphère réactive certains paramètres sont liés au système expérimental et sont donc gardés fixes quel que soit le procédé d'élaboration employé, d'autres, dits paramètres variables, doivent être adaptés et optimisés en fonction du procédé d'élaboration.

Les paramètres fixes sont les suivants :

- le débit d'argon fixé à 20 sccm,
- la position des cibles sur les magnétrons, la cible de cuivre sur le magnétron de droite et toutes les autres cibles sur celui de gauche.

Les paramètres variables sont les suivants :

- le débit d'oxygène, défini à partir des diagrammes de pression partielle et de la tension cible en fonction du débit d'oxygène

-la distance cible - porte-substrats. Cette donnée a une influence sur deux paramètres, la vitesse de dépôt et l'homogénéité du dépôt. La vitesse de dépôt varie en $1/r^2$ (avec r , la distance cible - porte-substrats). Une petite distance cible-substrats permet d'obtenir une vitesse de dépôt plus importante. Par contre cette distance, lorsqu'elle est faible, a une influence néfaste sur l'homogénéité du film déposé. La loi de diffusion des éléments pouvant être représentée par un cône, si la cible est trop proche du porte-substrats, le diamètre du cône sera petit et la zone homogène sera petite. Il faut donc faire un compromis entre l'homogénéité et la vitesse de dépôt. On peut également ajouter que la loi de diffusion des éléments peut aussi être influencée par les paramètres électriques appliqués, par la pression ou par la nature des éléments de la cible.

Chapitre II : Techniques expérimentales

- la position des échantillons sur le porte-substrats. Il faut les placer dans la zone dite uniforme, dans laquelle le film déposé présente une variation en épaisseur de moins de 5%. Cette zone, est déterminée, comme nous le verrons dans la suite en mesurant l'épaisseur sur la largeur du porte-substrats de films déposés dans les conditions standards.

- l'intensité du courant appliqué aux différentes cibles, ce dernier point n'est pas abordé dans ce chapitre et sera précisé en détail dans le chapitre III.

Ces différents paramètres sont décrits dans les paragraphes suivants pour chacun des procédés de dépôt.

Plusieurs types de substrats ont été utilisés, le lecteur trouveras dans le Tableau II- 1 leurs caractéristiques géométriques et les techniques de caractérisation pour lesquelles ils ont été employés (les différents sigles seront explicités par la suite).

Nature des substrats	Dimensions	Technique d'analyse et traitement subi	Intérêt
Lame de verre	70 x 20 mm	Profilométrie, EDS	Transparent, peu cher
Silicium (100)	15 x 15 mm	Recuit, EDS, MEB, DRX, MET,	Stable à haute température
Acier duplex ¹	7,5x 10 mm	Recuit, EDS, MEB, DRX	Peu cher, a un coefficient de dilatation thermique très différent du silicium
Acier duplex	3x 3 mm	ESEM, Recuit, MEB	idem
Acier duplex	18 x 18 mm	Recuit <i>in situ</i> DRX, MEB	idem
Silice fondue	15 x 15 mm	Recuit, EDS, MEB, DRX	Tient en température, a un coefficient de dilatation thermique très différent du silicium
AllaO ₃	5 x 10 mm	Recuit, EDS, MEB, DRX	Substrat usuellement utilisé pour le dépôt de La ₂ CuO ₄

Tableau II- 1: récapitulatif des substrats utilisés en lien avec les caractérisations.

¹ Acier Duplex, diffractogramme présenté en II.D.5.b) en page 55, composition présenté en II.D.6.a) en page 57, microstructure présenté en II.D.7.c) en page 59.

II.C.1.a) Procédé de co-pulvérisation

Le procédé de co-pulvérisation consiste, dans le cadre de cette étude, à la pulvérisation simultanée d'une cible de lanthane et d'une cible de cuivre dans une atmosphère réactive Ar-O₂. Pour un tel procédé il est donc nécessaire de maîtriser les différents paramètres pour la cible de lanthane et pour celle de cuivre. L'intensité, la pression, la distance cible-porte-substrats ont donc été testés soit uniquement pour la cible de lanthane, soit pour la cible le cuivre ou encore pour les deux cibles.

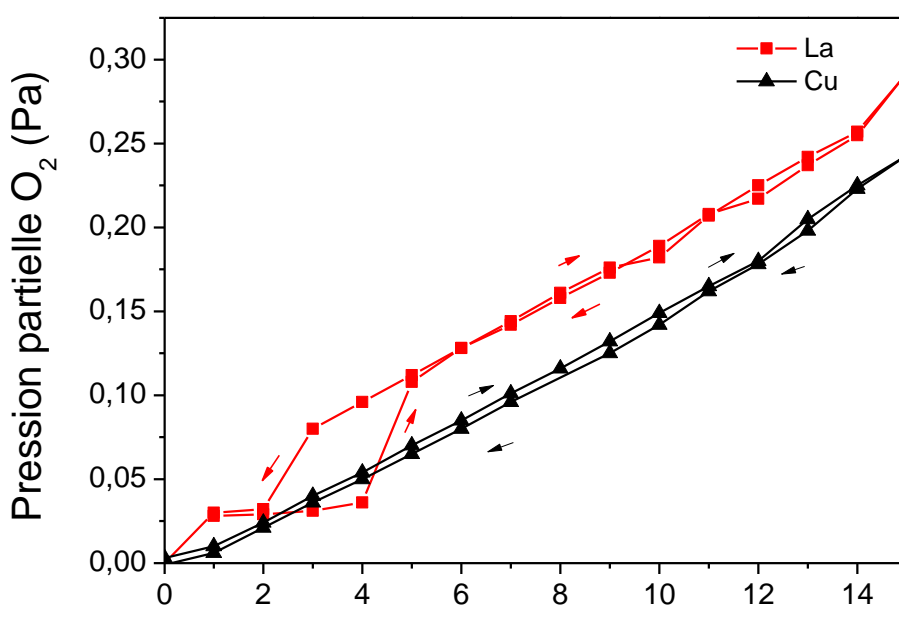


Figure II- 2: Courbe de pression partielle en oxygène en fonction du débit d'oxygène obtenue lors de la pulvérisation d'une cible de lanthane avec un courant de 1 A à une distance de 7 cm sous une pression partielle d'argon de 0,6 Pa et la pulvérisation d'une cible de cuivre à 0,2 A à une distance de 7 cm sous une pression partielle d'argon de 0,6 Pa.

Le premier paramètre à déterminer est le débit d'oxygène à introduire dans l'enceinte pour permettre l'oxydation des atomes de cuivre et de lanthane. Comme indiqué précédemment, ce débit peut être obtenu par le tracé des courbes de pression partielle et de la tension cible en fonction du débit d'oxygène. De telles courbes sont obtenues en introduisant dans un premier temps uniquement de l'argon dans l'enceinte. Le débit d'oxygène est ensuite augmenté lentement pour atteindre la stabilisation du procédé et en notant régulièrement la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte et la tension de la cible. Une fois le débit maximal atteint, celui-ci est ensuite réduit lentement jusqu'à revenir à une pression d'argon

sans oxygène. La Figure II- 2 représente le diagramme de la pression partielle en oxygène en fonction du débit en oxygène introduit pour les cibles de cuivre et de lanthane. Dans le cas du cuivre, la courbe est quasi-linéaire traduisant ainsi la faible réactivité du cuivre vis-à-vis de l’oxygène [6]. Dans le cas du lanthane, on observe trois zones qui se succèdent. La première, jusqu’à environ 2 sccm correspond au RPE. Le RPC est obtenu pour des débits supérieurs à 5 sccm. Entre ces deux domaines, l’hystérésis met clairement en évidence la zone instable.

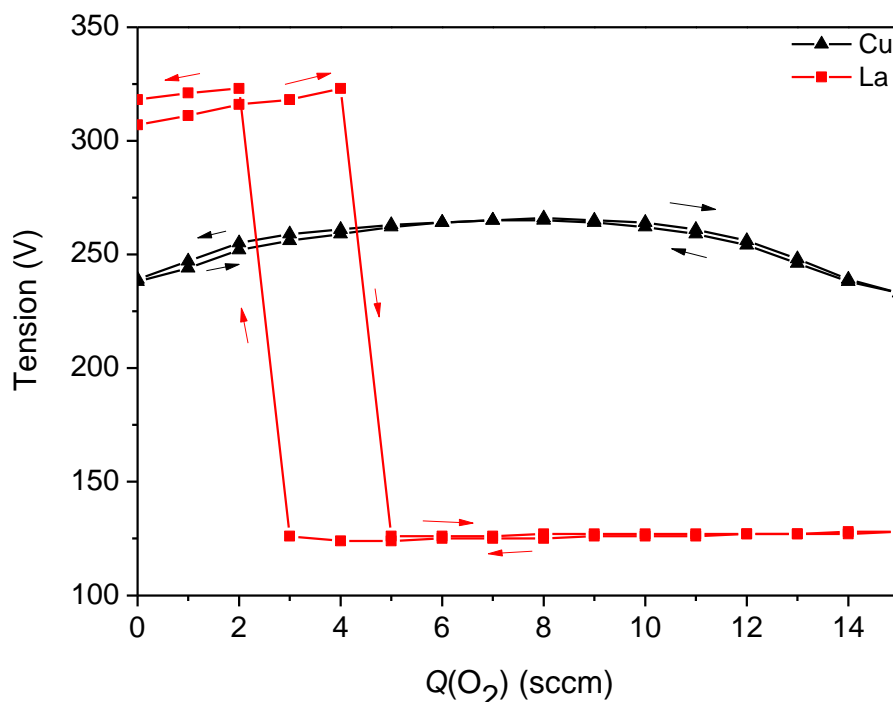


Figure II- 3 : tension de cible en fonction du débit en oxygène pour une cible de lanthane et une cible de cuivre dans les mêmes conditions que celles présentées à la figure précédente.

Pour définir plus précisément le comportement des deux cibles, nous avons tracé sur la figure II.3 l'évolution de la tension cible en fonction du débit d'oxygène. On observe clairement une différence de comportement entre la cible de lanthane et la cible de cuivre. Nous nous intéresserons en premier lieu à la cible de lanthane. Sans oxygène, une tension d'environ 320 V est mesurée sur la cible. Lorsque que l'on augmente petit à petit le débit en oxygène, la tension augmente légèrement jusqu'à 4 sccm puis baisse brutalement à environ 125 V. Lorsque le débit en oxygène augmente encore, la tension augmente très légèrement de façon linéaire (RPC). Lors de la diminution du débit en oxygène, on observe un comportement similaire décalé vers les faibles débits en oxygène, mettant ainsi en évidence une hystérésis correspondant à la zone instable. Dans le cas du cuivre, le comportement est

Chapitre II : Techniques expérimentales

différent. On observe une légère augmentation de la tension de cible, suivie par une diminution de celle-ci avec un maximum de la courbe vers 7-8 sccm. Aucun saut de tension n'étant observé, il n'est donc pas possible de déterminer l'existence de différents régimes de pulvérisation pour la cible de cuivre.

De ce fait, seuls les résultats obtenus pour le lanthane sont utilisés pour déterminer le débit d'oxygène nécessaire au dépôt de cuprate. Celui-ci a été fixé à 10 sccm. Cette valeur du débit d'oxygène étant éloignée de l'hystérésis, elle permet d'obtenir des films totalement oxydés. Il faut néanmoins noter qu'une telle valeur présente une vitesse de dépôt réduite par rapport à celles obtenues pour des débits en oxygène proches de l'hystérésis. Toutefois, l'avantage d'utiliser un débit aussi élevé réside dans la faible modification du procédé lors de l'étude de l'intensité appliquée à une cible de pulvérisation sur la composition des films de cuprate.

Le cuivre et le lanthane ayant un comportement différent en présence d'une atmosphère contenant de l'oxygène [7] et compte tenu de la différence importante des rendements de pulvérisation de ces deux matériaux [8] [9], il est nécessaire d'utiliser des distances cibles-substrats différentes pour le lanthane et le cuivre. A partir de premiers essais, nous avons choisi les valeurs suivantes : 92 mm pour la cible de cuivre et 48 mm pour celle de lanthane.

Les derniers paramètres à déterminer sont la taille maximale d'homogénéité en épaisseur et donc l'emplacement des échantillons. En effet, ces paramètres doivent être définis de manière à garantir l'uniformité sur toute la surface de chacun des échantillons. La procédure pour déterminer ces deux paramètres est la suivante :

-plusieurs lames de verre sont placées selon le rayon du porte-substrats pendant le dépôt d'une couche de référence, l'épaisseur est ensuite mesurée tous les centimètres.

La Figure II- 4 présente l'homogénéité en épaisseur d'un revêtement de cuprate élaboré par co-pulvérisation. L'épaisseur de la couche test augmente entre 0 et 4 centimètres puis diminue au-delà de 6 cm. La courbe possède donc une épaisseur optimale vers 4 - 6 cm. Les zones homogènes ont été calculées en prenant une variation de 5 % autour du maximum de la courbe ajustée. Le film est homogène sur une distance d'environ 2,0 cm. Les échantillons doivent donc être placés au centre de cette zone homogène, c'est à dire à 5 cm de l'axe du porte-substrats.

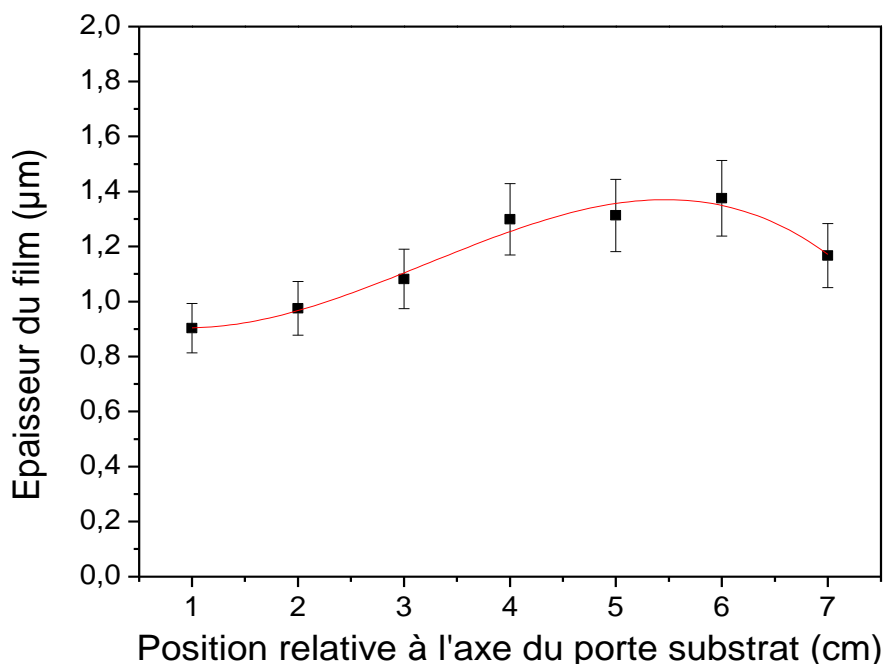


Figure II- 4 : épaisseur des films en fonction de la position sur le porte-substrats obtenue par le procédé de co-pulvérisation à 1 Pa avec une intensité appliqué de 0,73A sur la cible de lanthane et 0,37A sur la cible de cuivre.

II.C.1.b) Procédé utilisant une cible de lanthane surmontée d'un anneau de cuivre

Comme nous l'avons précisé dans le paragraphe précédent, le procédé de co-pulvérisation implique de gérer l'intensité appliquée à deux cibles pour obtenir un revêtement de composition désirée. Dans l'objectif de diminuer le nombre de paramètres expérimentaux à gérer, il est envisageable de n'utiliser qu'une seule cible, à condition bien entendu qu'elle contienne les deux éléments à déposer : La et Cu. Trois voies peuvent être suivies :

- La pulvérisation d'une cible composite dont la composition est proche de celle recherchée (cf. paragraphe II.C.1.c))
- La pulvérisation d'une cible segmentée soit en quartiers [10] [11], soit en cercles concentriques [1] [9]. Toutefois, compte tenu de la très forte réactivité du lanthane vis-à-vis de l'air, une étape de découpe de cibles de La est difficilement envisageable. Nous n'avons donc pas considéré cette possibilité dans le cadre de cette thèse.
- La pulvérisation d'une cible de lanthane surmontée d'un anneau de cuivre (Figure II-5). Dans ce cas de figure, le paramètre principal pour la gestion de la composition chimique des revêtements est le diamètre intérieur de l'anneau de cuivre (cf. chapitre III).

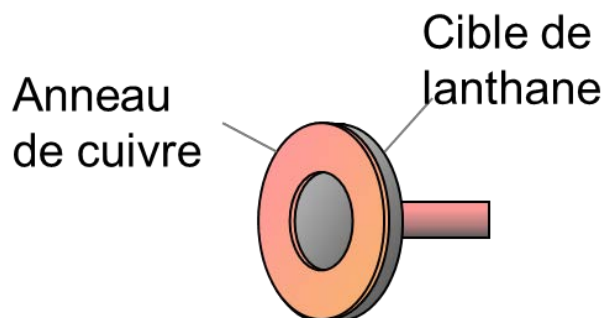


Figure II- 5: schéma présentant la configuration de l'anneau de cuivre et de la cible de lanthane pour le procédé utilisant un anneau de cuivre.

De la même façon que pour le procédé de co-pulvérisation décrit dans paragraphe précédent, il est nécessaire de déterminer les paramètres de dépôt choisis pour notre étude. Ainsi la Figure II- 6 et la Figure II- 7 illustrent respectivement l'influence du débit d'oxygène sur la pression partielle en oxygène et sur la tension cible.

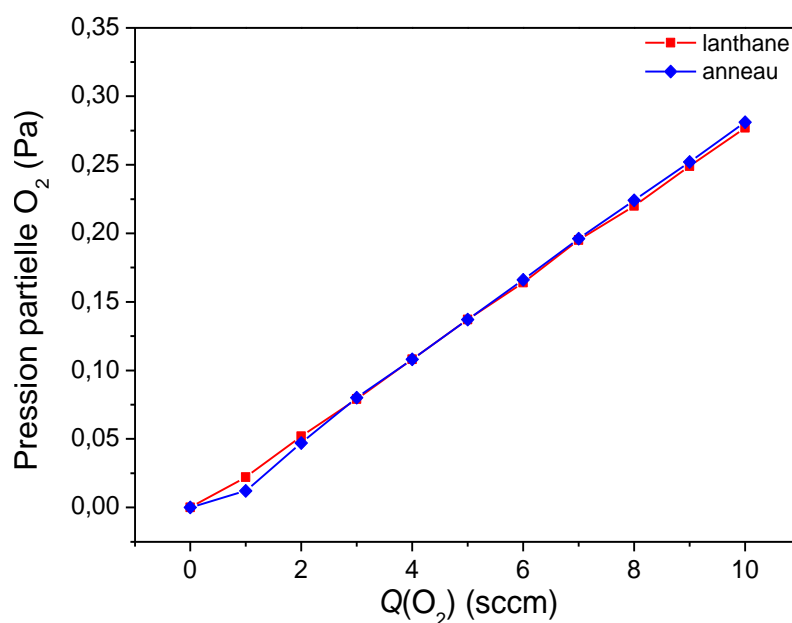


Figure II- 6: Evolution de la pression partielle en oxygène en fonction du débit d'oxygène lors de la pulvérisation à 0,2 A d'une cible de La surmontée d'un anneau de Cu de 31,76 mm de diamètre intérieur (♦) et d'une cible de La (■).

Pour une intensité appliquée de 0,2 A, la pression partielle d'oxygène évolue linéairement avec le débit d'oxygène. Ce comportement est typique d'un système où le métal est peu réactif ou d'un système réactif [4] où l'intensité appliquée est (trop) faible. A titre comparatif, nous avons tracé sur le même diagramme l'évolution de la pression partielle en oxygène lors de la pulvérisation d'une cible de La. Aucune différence significative n'est à observer entre ces deux types de cibles. Comme nous avons montré sur la Figure II- 2 la

présence d'une hystérésis lors de la pulvérisation d'une cible de La avec un courant de 1 A, l'absence d'hystérésis sur la Figure II- 6 résulte donc d'une trop faible intensité appliquée sur la cible de La surmontée d'un anneau de Cu. De ce fait, cette cible est en régime RPC sur toute la gamme de débits d'oxygène testés.

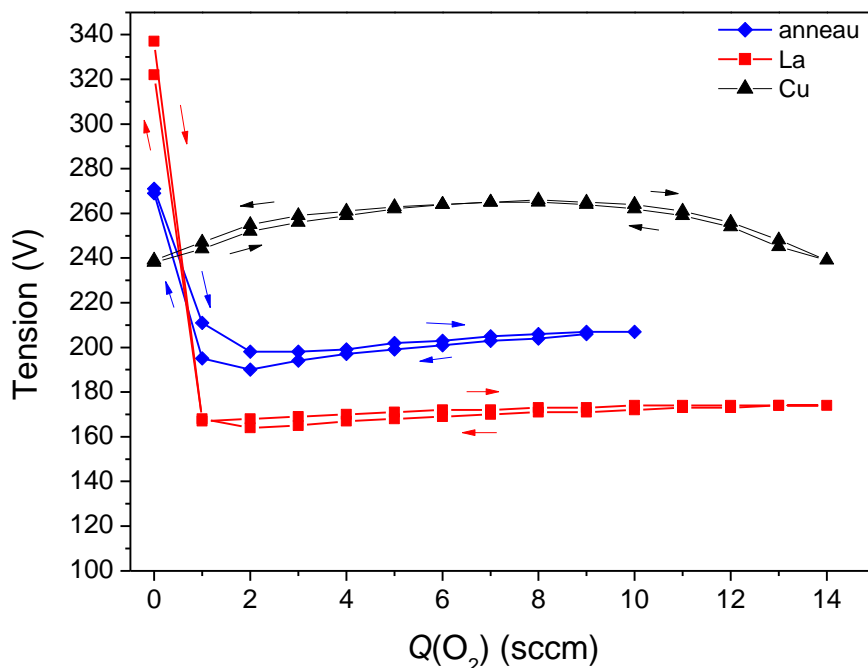


Figure II- 7: Influence du débit d'oxygène sur la tension cible pour la cible de lanthane surmontée d'un anneau de cuivre (♦), pour une cible de lanthane (■) et pour une cible de cuivre (▲). Pour ces trois cibles, l'intensité a été fixée à 0,2 A.

La Figure II- 7 illustre l'évolution de la tension cible en fonction du débit d'oxygène pour un dépôt utilisant l'anneau de Cu. De façon identique aux observations réalisées pour la variation de la pression partielle, il est possible de comparer la variation de la tension lors d'un dépôt selon le procédé anneau avec celle observée pour un dépôt par pulvérisation cathodique magnétron d'une cible de lanthane seule ou d'une cible de cuivre seule. Pour une même intensité appliquée aux cibles, la tension mesurée sur la cible de La surmontée d'un anneau de Cu est intermédiaire à celles mesurées pour les cibles de La et de Cu. L'évolution de la tension de la cible de La surmontée d'un anneau de Cu présente une allure similaire à celle de la cible de La. Une brutale diminution de la tension cible est observée dès l'introduction d'oxygène dans le réacteur démontrant encore une fois la transition du système vers un régime de pulvérisation de composé dès l'introduction d'oxygène. Le cuivre étant peu réactif vis-à-vis de l'oxygène, aucune variation abrupte de la tension cible n'est mise en évidence pour ce métal.

Chapitre II : Techniques expérimentales

L'étude sur les films de cuprate de lanthane déposés à partir de la pulvérisation d'une cible de lanthane surmontée d'un anneau de cuivre a été réalisée en fixant la distance cible-substrats à 70 mm car cette distance constitue dans notre réacteur un excellent compromis entre vitesse de dépôt élevée et grande homogénéité de dépôt. La Figure II- 8 illustre la variation de l'épaisseur du film en fonction de la position sur le porte-substrats obtenue pendant une telle procédure. L'épaisseur augmente fortement avec la position jusqu'à 5 cm. La zone uniforme pour ce procédé se situe donc entre 4,6 et 6,6 cm, soit une zone homogène d'environ 2 cm. Dans la suite de ce document, pour ce procédé, les échantillons seront placés au niveau de cette zone uniforme à 5,5 cm de l'axe du porte-substrat.

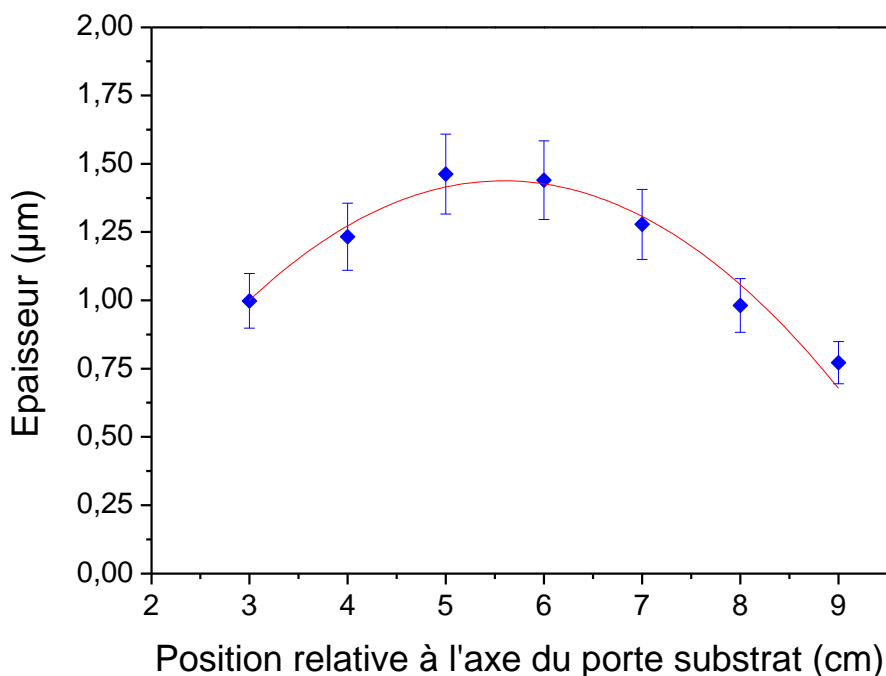


Figure II- 8: Evolution de l'épaisseur de dépôt en fonction de la position sur le porte-substrats dans le cas de la pulvérisation d'une cible de La surmontée d'un anneau de Cu à 1 Pa, à une intensité de 0,7 A.

II.C.1.c) Procédé utilisant une cible composite

Le troisième procédé de dépôt mis en œuvre dans le cadre de ces travaux est le procédé de dépôt utilisant une cible composite qui contient les éléments lanthane et cuivre. La composition en proportion atomique de la cible composite utilisée est de 66,7 % de lanthane et de 33,3 % de cuivre.

L'effet du débit d'oxygène sur la pression partielle de ce gaz régnant dans le réacteur lors de la pulvérisation de la cible composite est représenté sur la Figure II- 9. Comme pour la

cible de lanthane surmontée d'un anneau de cuivre, nous observons à nouveau une évolution quasi-linéaire de la pression partielle.

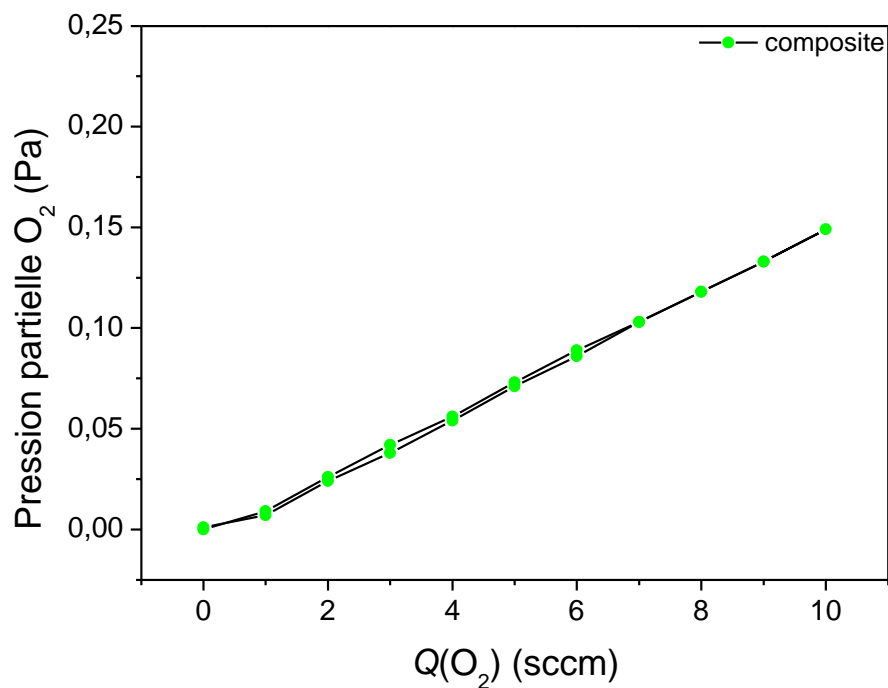


Figure II- 9 : Evolution de la pression partielle en fonction du débit d'oxygène lors de la pulvérisation d'une cible composite soumise à un courant de 0,2 A.

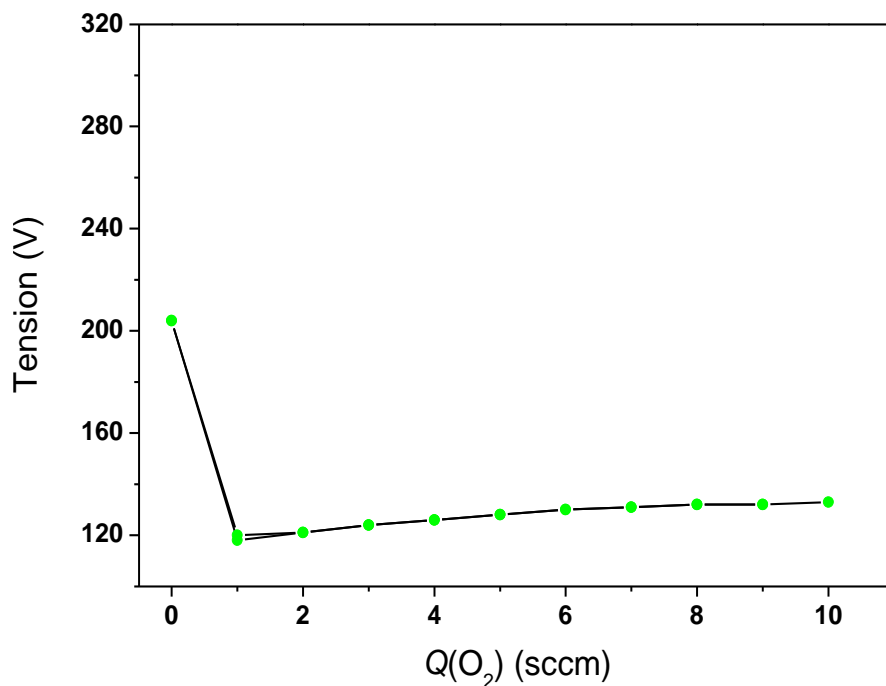


Figure II- 10: Evolution de la tension cible en fonction du débit d'oxygène pour une cible composite soumise à une intensité cible de 0,2 A.

Le suivi de la tension cible en fonction du débit d'oxygène (Figure II- 10) est très similaire à celui présenté pour la cible de La surmontée d'un anneau de Cu (Figure II- 7) : une brutale diminution de la tension cible d'environ 205 V à 120 V est observée dès l'introduction d'oxygène. L'ensemble de ces résultats démontre que dans les conditions de pulvérisation employées (0,5 A), la cible composite La/Cu opère en régime de pulvérisation de composé dès l'introduction d'oxygène dans le réacteur de dépôt. Toutefois, la pulvérisation d'une cible composite induit des tensions cibles nettement plus faibles que celles mesurées sur une cible de La surmontée d'un anneau de cuivre ou d'une cible de lanthane. La tension cible et la vitesse de dépôt étant souvent liées l'une à l'autre [1], le procédé utilisant une cible composite est le procédé ayant la vitesse de dépôt la plus faible de l'ensemble des procédés mis en place dans cette étude.

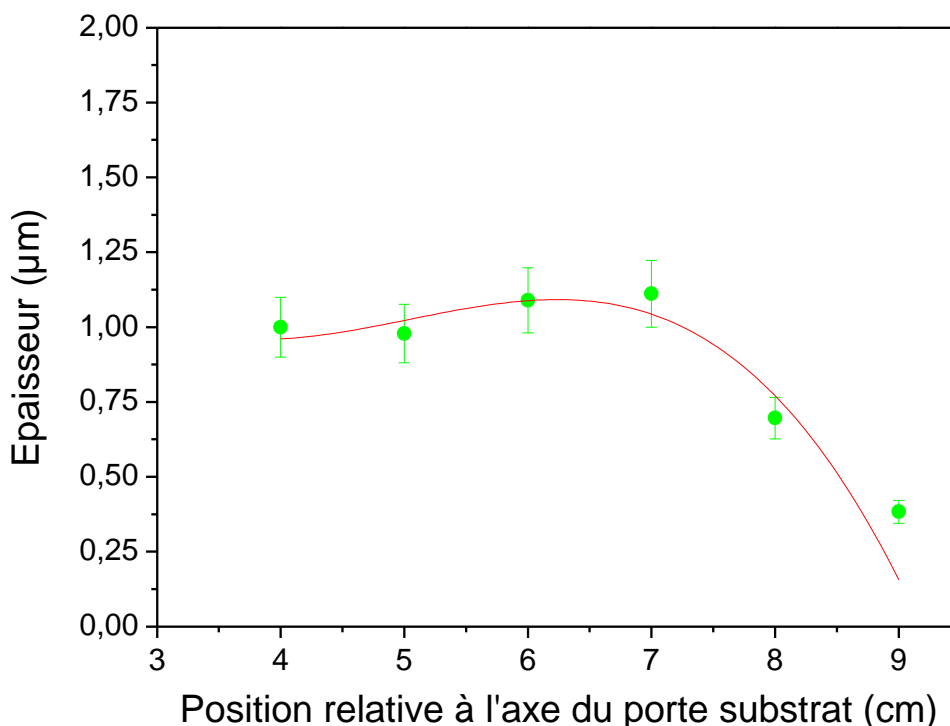


Figure II- 11 : épaisseur du film en fonction de la position de l'échantillon lors de la pulvérisation d'une cible composite à 1 Pa, et une intensité de 0,7 A .

La vitesse de dépôt pour le procédé utilisant une cible composite étant faible, nous sommes placés à une distance cible-substrat de 48 mm pour augmenter au maximum la vitesse de dépôt. La position optimale des échantillons a également été déterminée, ceci de la même façon que celle utilisée pour les deux procédés précédents. La zone uniforme est

comprise, comme illustré sur la Figure II- 11, entre 5,2 et 7,0 cm. Pour la suite de notre étude, tous les échantillons seront placés dans cette zone.

II.C.1.d) Procédé utilisant une cible céramique

Nous abordons maintenant le dernier procédé mis en place dans le cadre de cette étude : le procédé utilisant une cible céramique commerciale, c'est-à-dire constituée de La_2CuO_4 . Pour cette étude, nous avons délibérément choisi de ne pas introduire d'oxygène lors des dépôts. En effet, comme nous le verrons au chapitre IV, la synthèse des films de cuprate de lanthane nécessite une étape de recuit dans l'air. L'éventuelle perte en oxygène du revêtement lors de sa synthèse pourrait ainsi être compensée par une oxydation durant la phase de recuit. Pour cette raison, nous ne présenterons pas dans ce paragraphe l'effet du débit d'oxygène sur les caractéristiques du procédé de pulvérisation.

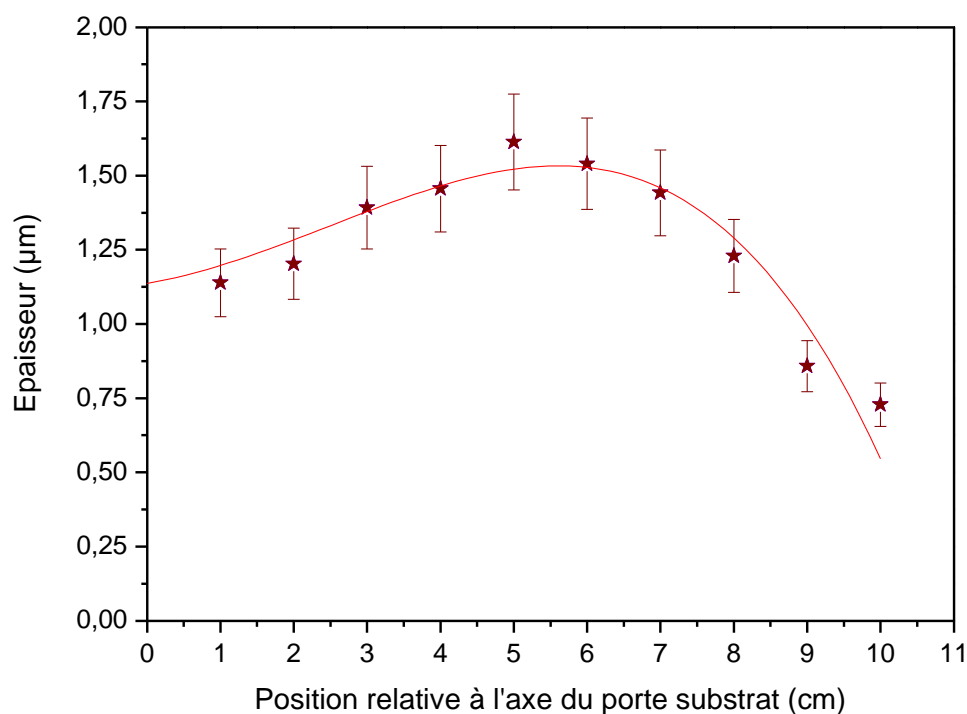


Figure II- 12: Evolution de l'épaisseur du film en fonction de la position sur le porte-substrats lors de la pulvérisation non réactive d'une cible de cuprate de lanthane soumise à un courant de 0,5 A à 1 Pa.

Comme pour le procédé utilisant une cible de lanthane surmontée d'un anneau de cuivre (cf. paragraphe II.C.1.b)), la distance cible-substrats a été fixée à 70 mm pour obtenir le meilleur compromis vitesse de dépôt-homogénéité. La Figure II- 12 illustre les mesures

Chapitre II : Techniques expérimentales

réalisées pour déterminer les limites de la zone uniforme. On peut voir sur cette figure que l'épaisseur augmente entre 1 et 5 cm puis diminue entre 5 et 10 cm. Le rayon de courbure étant assez faible au sommet de la courbe, la zone d'épaisseur uniforme s'étend entre 3 et 7 cm.

II.C.2) Bilan de l'influence du procédé de dépôt sur la taille de la zone uniforme

Les données pour les différents procédés sont récapitulées dans le Tableau II- 2. Concernant la taille de la zone uniforme, elle est respectivement de 2 cm, 1,9 cm, 2,0 cm et 5,1 cm pour les procédés de co-pulvérisation, anneau, cible composite et cible céramique. Les trois premiers procédés présentent une longueur de zone homogène quasi équivalente, seule leur position par rapport à l'axe du porte-substrats change. En termes de longueur de zone uniforme, le procédé céramique est donc le procédé le plus intéressant. Ce résultat s'explique en partie par la distance cible-substrats utilisée dans cette configuration : 7 cm. Un autre procédé a également été utilisé avec une même distance de tir : la pulvérisation d'une cible de lanthane surmontée d'un anneau de cuivre. Toutefois, dans cette configuration, la relativement faible longueur de la zone homogène résulte très probablement de la disposition particulière de la cible.

Procédé	Position zone homogène (cm)	Distance cible substrat (mm)
Co-pulvérisation		92 Cuivre
		48 Lanthane
Anneau		70
Composite		48
Céramique		70

Tableau II- 2 : Comparaison de la longueur et de la position des zones homogènes en épaisseur pour les 4 variantes de procédés utilisées.

II.D)Techniques de caractérisation

Cette partie a pour but d'introduire les différentes techniques de caractérisation qui ont été utilisées dans le cadre de ces travaux.

II.D.1) Profilométrie tactile

Le principe de la technique de profilométrie est de déterminer le profil de la surface d'un échantillon à partir du balayage de cette même surface par une pointe qui est maintenue en contact avec cette dernière. Le profil est directement déduit de l'enregistrement des déplacements en hauteur de la pointe pendant le balayage de la surface, c'est-à-dire, les déplacements de la pointe selon l'axe z de la surface de l'échantillon. L'épaisseur des films réalisés dans le cadre de ce travail a été mesurée par la méthode dite de « la marche ». Une marche est réalisée en masquant à l'aide d'un morceau de ruban adhésif une partie de la surface du substrat pendant le dépôt, laissant à nu cette même partie après retrait du morceau de ruban. Un profil perpendiculaire à la marche est ensuite réalisé [9]. La pointe balaye la partie nue de l'échantillon afin de mesurer la pente du substrat. La pente mesurée est alors compensée à l'aide d'une vis micrométrique. Le profil en hauteur est ensuite mesuré sur 8 mm. Le profil obtenu nous permet d'obtenir la hauteur de la marche et donc l'épaisseur du revêtement. Sur chaque échantillon, trois mesures ont été systématiquement réalisées. La précision de cette technique est d'environ 50 nm.

II.D.2) Microscope électronique à balayage (MEB)

II.D.2.a) Principe

Le principe général du microscope électronique à balayage est d'analyser les électrons émis par un matériau soumis à un faisceau d'électrons incident balayant la surface de l'échantillon. Dans ce but, un microscope électronique à balayage est composé d'un canon à électrons, d'une pièce polaire comportant des lentilles électromagnétiques, une chambre contenant l'échantillon à caractériser et des détecteurs d'électrons. Afin de réduire le nombre

Chapitre II : Techniques expérimentales

de collisions que pourraient subir les électrons émis, l'ensemble des parties composant le microscope sont maintenues sous vide secondaire (sauf dans le cas de l'ESEM, qui est décrit dans le paragraphe II.D.2.d).

Le principe de l'imagerie par microscopie électronique à balayage est le suivant. Lors de la caractérisation de la surface d'un échantillon à partir d'un MEB, un faisceau fin d'électrons, dits électrons primaires, est envoyé en un point de la surface de l'échantillon puis balayé le long de celle-ci. L'interaction des électrons avec les atomes de la surface de l'échantillon peut entraîner une excitation des couches électroniques supérieures de ces mêmes atomes et l'éjection d'électrons dits secondaires (SE). Ces derniers sont collectés à l'aide de détecteurs. Cette utilisation correspond au mode de base qui est le mode SE. D'autres phénomènes d'interaction électron – matière sont également possibles, ils conduisent à d'autres modes d'analyse. Selon le type de microscope, du ou des détecteurs d'électrons utilisés, des informations sur la topographie (SE, UHR) ou la composition (BSE) peuvent être obtenues. Le microscope électronique utilisé dans cette étude est le Phillips XL 30S-FEG.

II.D.2.b) Mode Secondary Electrons (SE)

Le mode de mesure SE consiste à détecter les électrons secondaires pendant une analyse MEB classique. Les électrons secondaires peuvent être de différents types. Si ce sont principalement les électrons de type I, dits vrais, qui sont détectés, les électrons secondaires détectés peuvent aussi être issus de processus plus complexes tels que par exemple la collision d'électrons secondaires de type I avec un atome. Du fait de leurs énergies, seuls les électrons de surface sont détectés. Ainsi, si la surface est irrégulière, le nombre d'électrons sera différent, créant un contraste au niveau de l'échantillon. Lors du balayage, une image de la surface montrant la topographie est également obtenue à partir de ce contraste.

Le détecteur étant placé sur le côté de l'échantillon, les électrons éjectés présentent un angle en sortie de la surface. Un électron sortant d'une zone plus profonde en bord de zone sera arrêté par la paroi. Un effet d'ombrage en résulte et le contraste est accentué. Ainsi ce détecteur est très sensible à la topographie de l'échantillon.

Il est enfin à noter que dans le cas de la caractérisation d'échantillons isolants, des phénomènes de charge et de décharge particuliers augmentent le rendement à une valeur supérieure à l'unité. Des artefacts apparaissent à l'image, diminuant ainsi la précision et la qualité de l'image [12]. Dans le cas de notre étude, les échantillons étant peu conducteurs, ce

Chapitre II : Techniques expérimentales

phénomène a limité le grossissement maximal à 50 000, c'est-à-dire à une taille d'objets détectés d'environ 200 nm. Pour des grossissements plus importants, un détecteur dit UHR a été préféré.

II.D.2.c) Mode Ultra High Résolution (UHR)

Le mode UHR est un mode adapté pour les hautes résolutions, il permet d'obtenir des images de meilleure qualité à un grossissement plus important que dans le cas du mode SE.

La première différence avec le mode SE est la position du détecteur d'électrons qui est perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Cette direction permet d'obtenir uniquement les électrons secondaires dits vrais (type I), correspondant aux électrons issus d'une seule collision avec un atome de l'échantillon. On accroît ainsi la sensibilité à la surface et donc la résolution mais l'on perd en quantité d'électrons collectés.

La deuxième différence est l'utilisation d'un champ magnétique. Ce champ magnétique permet d'augmenter le nombre d'électrons collectés et donc le rendement. L'utilisation d'un champ magnétique impose, dans le cas d'échantillons magnétiques, un porte-échantillon avec un serrage mécanique afin de maintenir l'échantillon en place. Ce mode permet d'obtenir des images de bonne qualité à des grossissements de 100 000 dans le cas des échantillons ayant un substrat conducteur.

II.D.2.d) Mode Environnemental Scanning Electron Microscopy (ESEM)

La particularité de l'ESEM est la possibilité de faire des mesures à haute pression et/ou de travailler en atmosphère contrôlée comme par exemple en présence de vapeur d'eau. Dans notre cas, l'appareillage utilisé est adapté pour le chauffage *in situ* de l'échantillon. A cette fin, une résistance est placée sous un creuset dans lequel l'échantillon est maintenu. La mesure de la température est réalisée par un thermocouple positionné au-dessus de l'échantillon. Avec un tel appareillage la taille limite d'échantillon analysable est de 3 mm de diamètre. Ces analyses ont été réalisées à l'INSA de Lyon dans le cadre d'un projet METSA sur un microscope FEI de référence XL30 ESEM FEG.

II.D.3) Analyses de composition chimique par spectrométrie à dispersion d'énergie des photons X (EDS)

Le principe général est similaire à celui du microscope électronique à balayage si ce n'est que ce sont les photons X réémis qui sont analysés et non les électrons secondaires. Lors de la réalisation d'une mesure EDS, un faisceau d'électrons est envoyé en un point de la surface de l'échantillon. Lorsqu'un électron rentre en collision avec un atome de la surface, il excite l'un des électrons de l'atome. Cet électron peut alors se désexciter en émettant un photon X à une longueur d'onde caractéristique de l'élément auquel il appartient. Cette méthode permet ainsi l'identification des éléments composant le matériau analysé [3].

Une limitation de l'EDS a pour origine la dépendance de probabilité d'émission d'un photon X avec le numéro atomique de l'élément observé. Plus le numéro atomique est petit plus la probabilité est faible. Ainsi les quantifications réalisées sur les matériaux contenant des éléments légers ($Z < 11$) sont moins précises que dans le cas d'échantillons composés d'éléments lourds.

Ainsi, malgré le facteur appliqué, la présence d'éléments légers dans un matériau influencera la précision de la quantification des autres éléments. Afin de réduire cette influence, la composition sera donnée en rapports atomiques, en particulier en La/Cu.

Le protocole suivant est appliqué lors de la mesure de la composition d'un échantillon:

- deux spectres EDS sont réalisés à un endroit de l'échantillon,
- deux autres spectres EDS sont réalisés à un autre endroit,
- et enfin, deux derniers spectres sont réalisés à un troisième endroit.

Cette méthode nous permet d'obtenir une information sur l'homogénéité du film en composition et sur l'incertitude de la mesure sur nos différents dépôts. La moyenne sur les six mesures est ensuite utilisée comme valeur de référence de la composition de l'échantillon. Dans notre étude, les films analysés par EDS ont été déposés sur du verre ou sur du silicium.

La Figure II- 13 illustre un exemple de spectre EDS d'un film déposé sur du verre avec les pics correspondant aux éléments suivants : argon, oxygène, lanthane, cuivre, silicium, potassium et calcium. Les pics des éléments silicium, potassium, calcium et une partie de l'oxygène correspondent aux éléments du substrat. Les éléments lanthane, cuivre et une partie de l'oxygène sont ceux du film. Enfin, l'élément argon présent correspond aux ions, issus du

Chapitre II : Techniques expérimentales

plasma, implantés dans le film en cours de croissance. Typiquement, la teneur en argon de nos films a été estimée à environ 0,8 % at.

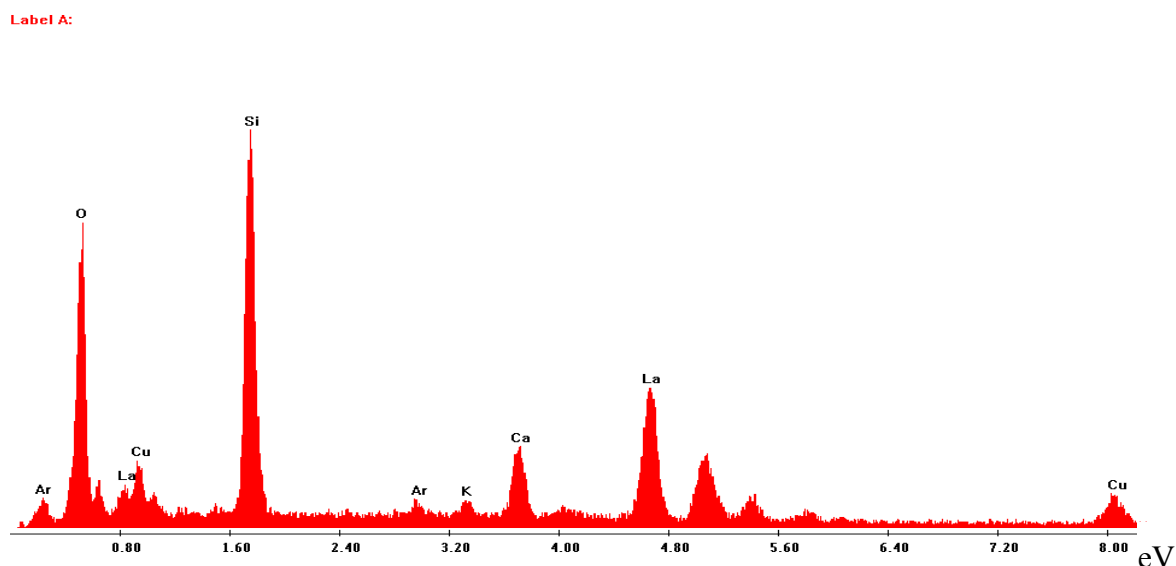


Figure II- 13: Spectre EDS d'un film de La_2CuO_4 déposé sur du verre.

II.D.4) Microscope électronique en transmission (MET)

Un faisceau d'électrons accéléré sous 200 kV interagit avec le matériau à analyser. Dans le cas du MET, c'est le faisceau transmis et non plus le faisceau réfléchi comme dans le MEB qui est analysé. Deux interactions électron-matière sont possibles et représentent les différents modes d'utilisation du MET : la diffusion (élastique ou inélastique) et la diffraction. La diffusion (principalement élastique) permet de réaliser des images de hautes qualités et de hautes résolutions. La résolution peut atteindre l'ordre du nanomètre et dans le cas des meilleurs microscopes atteindre la résolution atomique. Cependant au vu de la faible dimension, il est parfois difficile d'interpréter les images. Dans ce cas les images sont combinées aux informations obtenues par diffraction. Ainsi il est possible de réaliser des clichés de diffraction et obtenir des images en champ clair, en champ sombre.

L'analyse du faisceau transmis et l'absorption du signal par le matériau impose l'utilisation d'échantillons de faible épaisseur. Dans notre cas, les échantillons étant de faible épaisseur (typiquement inférieures à 100 nm), les films sont grattés permettant ainsi de retirer des paillettes de tailles adéquates à l'observation au MET.

II.D.5) Diffraction des rayons X

II.D.5.a) Principe

Le principe de la méthode de diffraction X est l'utilisation du phénomène d'interférences constructives d'un faisceau de lumière monochromatique lorsqu'il est réfléchi par une famille de plans réticulaires, en vérifiant la loi de Bragg [13] :

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (\text{II. 1})$$

avec d , la distance interréticulaire, θ , l'angle d'incidence du faisceau de lumière par rapport aux plans réticulaires et λ , la longueur d'onde du faisceau incident.

A partir de cette information, il est possible d'identifier la structure du matériau. De plus, la distance interréticulaire permet le calcul de la valeur des différents paramètres de maille. Ainsi, s'ils s'écartent de la position théorique, un déplacement des pics de diffraction est observable. Un tel déplacement des pics est généralement attribuable à une déformation de la maille due à l'existence de contraintes dans le film et/ou d'une non stœchiométrie.

La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction quant à elle rend compte de la taille de grains. La taille de grains peut être déterminée au moyen de la formule de Scherrer [14].

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\sqrt{\varepsilon_{\text{exp}}^2 - \varepsilon_{\text{ins}}^2} \cdot \cos \theta} \quad (\text{II. 2})$$

avec D , la taille moyenne de grains, θ , l'angle d'incidence du faisceau de lumière par rapport aux plans réticulaires et λ , la longueur d'onde du faisceau incident, ε_{exp} , la largeur à mi-hauteur expérimentale du pic de diffraction, ε_{ins} , la largeur à mi-hauteur instrumentale propre au diffractomètre utilisé et k , un coefficient correcteur souvent pris égal à 0,89.

Enfin, l'intensité relative des pics de diffraction peut permettre dans le cas de films minces d'obtenir des informations sur la possible orientation préférentielle des revêtements.

II.D.5.b) Montage $\theta/2\theta$

Dans ce montage, la source est fixe, l'échantillon et le détecteur de photons X se déplacent de θ symétriquement par rapport à la perpendiculaire de cet échantillon. Ainsi, l'angle entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi est un angle de 2θ .

Dans cette étude, un seul diffractomètre a été utilisé, le D8 Advance de la société Brücker. Ce diffractomètre utilise une anticathode au cuivre ($\lambda = 0,15406$ nm, Tableau II- 3). Tous les diffractogrammes, présentés ici, ont été réalisés avec le porte-échantillons en rotation. Une telle configuration a été choisie afin de réduire l'influence de la texture de surface sur l'intensité des pics de diffraction mesurée.

Une variante de cette configuration appelée θ/θ a été utilisée dans cette étude. Dans ce cas c'est la source et le détecteur qui se déplacent en miroir. Cette configuration a été utilisée dans le cadre de l'étude recuit *in-situ* sur poudre et sur un échantillon de La_2CuO_4 sur silicium.

II.D.5.c) Montage en incidence rasante

Dans le cas d'un montage en incidence rasante, la particularité vient à la fois du détecteur, qui est adapté pour mesurer simultanément toute la gamme des angles entre 10 et 110°, et du faible angle du faisceau incident par rapport à la surface de l'échantillon [15]. Celui-ci étant de l'ordre de quelques degrés, la profondeur de pénétration des rayons X est réduite à moins d'un micromètre.

Cette technique permet de s'intéresser uniquement à la surface des films minces et d'éviter la diffraction du substrat. De plus, une grande variété de tailles d'échantillons peut être utilisée contrairement au montage en $\theta/2\theta$. Le diffractomètre INEL CPS 120 utilise une anticathode au cobalt de longueur d'onde $\text{K}\alpha_1 = 0,178897$ nm et $\text{K}\alpha_2 = 0,179285$ nm (Tableau II- 3).

II.D.5.d) Montage de recuit *in situ*

Le diffractomètre D8 Discover peut être équipé d'une chambre de recuit pouvant travailler soit sous air, soit sous gaz neutre (Figure II- 14). L'échantillon est chauffé par la face arrière dans une gamme de températures pouvant aller de l'ambiante jusqu'à 1100 °C.

Chapitre II : Techniques expérimentales

Cet accessoire du diffractomètre s'est révélé extrêmement utile dans notre étude car nous avons pu le mettre à profit pour déterminer les températures de cristallisation des films de cuprate de lanthane. L'analyse par diffraction des rayons X en température a également été employée pour estimer les coefficients de dilatation thermique dit apparent des revêtements. En effet, du fait de l'adhérence du film au substrat, il n'est pas possible de déterminer la valeur réelle du coefficient de dilatation thermique. Il est à noter que contrairement aux autres équipements présentés précédemment, ce diffractomètre équipé d'une anticathode au cobalt n'est pas monochromatique. Les diffractogrammes peuvent donc contenir des pics de diffraction dus à la radiation K_{β} du cobalt ($K\alpha_1 = 0,178897$ nm, $K\alpha_2 = 0,179285$ nm, $K\beta = 0,162079$ nm, Tableau II- 3)



Figure II- 14: Chambre de recuit utilisée pour la diffraction des rayons X de type Anton Paar DHSC 1100

Ce montage ne permettant pas des mesures en température sur de la poudre, un deuxième diffractomètre fut utilisé. Ce diffractomètre X'Pert SW à anticathode cuivre ($K\alpha_1 = 0,154056$ nm, $K\alpha_2 = 0,154439$ nm, Tableau II- 3) utilise un four fixe et donc nécessite une configuration différente (θ/θ).

Les différents type de diffractomètres utilisés dans cette étude sont répertoriés dans le Tableau II- 3.

Diffractomètre	Conditions expérimentales			But et numéros de paragraphe :
	Montage	Température	Longueur d'onde	
D8 Advance	$\theta/2\theta$	Ambiante	Cu : $K\alpha_1 = 0,15406 \text{ nm}$	Caractérisation des films bruts et recuits <i>ex situ</i> (II.D.5.b, IV.A.2, IV.C.1).
D8 Discover	$\theta/2\theta$	Ambiante à 600°C	Co : $K\alpha_1 = 0,178897 \text{ nm}$ $K\alpha_2 = 0,179285 \text{ nm}$ $K\beta = 0,162079 \text{ nm}$	Recuit <i>in situ</i> (IV.C.2).
Inel CP120	Rasant	Ambiante	Co : $K\alpha_1 = 0,178897 \text{ nm}$ $K\alpha_2 = 0,179285 \text{ nm}$	Caractérisation de cible (III.A.3).
X'Pert SW	θ/θ	Ambiante à 600°C	Cu : $K\alpha_1 = 0,154056 \text{ nm}$ $K\alpha_2 = 0,154439 \text{ nm}$	Caractérisation poudre commerciale (IV.A.1). Recuit <i>in situ</i> sur silicium (IV.C.2.d, V.C.1.a).

Tableau II- 3 : Tableau récapitulatif des diffractomètres présentant les dénominations, le montage, l'intervalle de températures et la longueur d'onde utilisée, le but de l'utilisation de chaque diffractomètre et les numéros de paragraphes dans lesquels ils apparaissent.

II.D.5.e) Exemple sur un diffractogramme obtenu sur un acier duplex

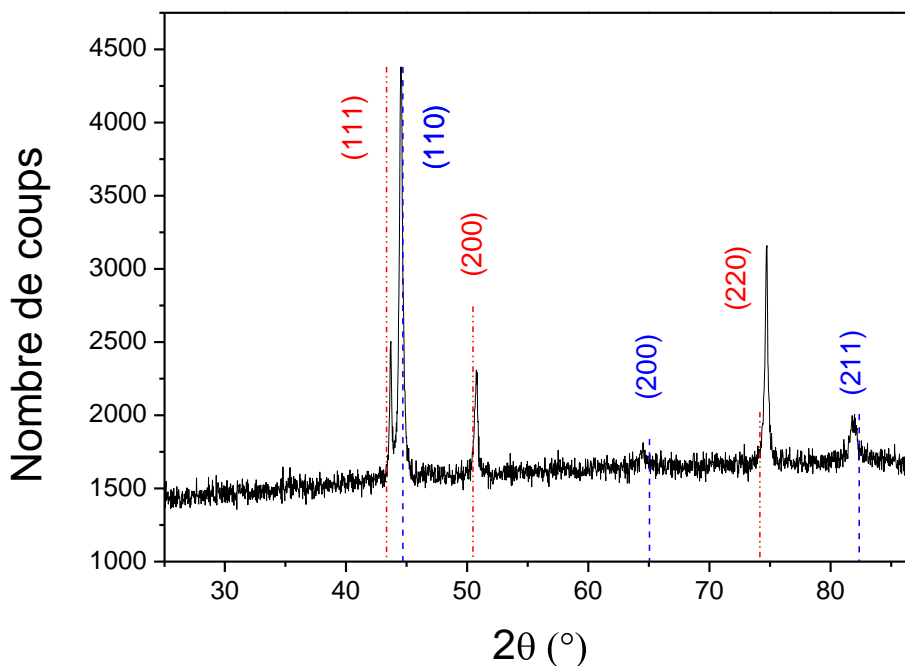


Figure II- 15: Diffractogramme d'un substrat en acier duplex obtenu en configuration $\theta/2\theta$. Les tirets-points en rouge correspondent à la position des pics de la phase CFC et ceux tirets bleus à la phase CC.

Chapitre II : Techniques expérimentales

La Figure II- 15 est un exemple de diffractogramme obtenu sur un substrat acier duplex en montage $\theta/2\theta$ par le diffractomètre D8 Advance. Comme l'indique son nom, l'acier duplex contient deux phases : une phase CFC et une phase CC. L'indexation des deux phases a été réalisée à l'aide des fiches JCPDS 04-002-3692 et 04-014-0360. Un léger décalage de la phase CC vers les bas angles et de la phase CFC vers les grands angles est visible. De plus, l'intensité relative entre les deux pics les plus intenses des deux phases, montre la prépondérance de la phase CC par rapport à la phase CFC.

Les paramètres de maille des deux phases ont été calculés avec le logiciel celref. Ce logiciel permet d'affiner les paramètres de maille à l'aide de la structure du matériau et de la position des pics. Dans un premier temps, la position des pics est repérée. Une indexation de ces pics est réalisée à l'aide de la position des plans calculés à partir du groupe d'espace et des paramètres de maille de la structure étudiée. Un ajustement des paramètres de maille est réalisé en faisant coïncider la position des plans avec celle des pics de diffraction.

Les valeurs de paramètres présentées dans la suite de cette étude sont les moyennes des paramètres de maille ajustés quatre fois. L'erreur étant obtenue par l'écart type des valeurs calculées. Nous avons ainsi calculé des paramètres de maille des deux phases de l'acier duplex et obtenu les valeurs suivantes : paramètre de maille a de $3,60 \pm 0,01$ Å pour le CFC et $2,88 \pm 0,01$ Å pour la phase CC.

II.D.6) La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

II.D.6.a) Principe

Le principe repose sur l'émission d'ions secondaires produits lors du bombardement d'une surface par un faisceau d'ions primaires. Ces ions primaires sont des ions lourds, tels que des ions césium. Ils sont envoyés sur la surface de l'échantillon à caractériser à très forte énergie (typiquement supérieure à plusieurs centaines d'eV). Lorsque les ions primaires entrent en interaction avec la surface de l'échantillon, il en résulte un arrachement des atomes de la surface principalement sous forme de neutres mais également, en fonction du rendement d'ionisation, sous forme d'ions [3]. L'analyse des ions secondaires au moyen d'un spectromètre de masse permet directement de mesurer leur rapport masse sur charge et donc de déterminer la nature chimique des éléments constitutifs du matériau [15]. Pour quantifier la

composition chimique de l'échantillon il est nécessaire de disposer de témoins. Dans le cadre de notre étude, nous avons focalisé nos analyses sur les aspects qualitatifs notamment après recuit des revêtements de cuprate de lanthane. En effet, l'un des principaux avantages du SIMS correspond à sa possibilité de réaliser des profils élémentaires en fonction de l'épaisseur. L'appareillage disponible à l'IJL est commercialisé par la société Cameca (IMS 7F)

II.D.6.a) Caractérisation SIMS de substrats

A titre d'exemple, nous présentons dans ce paragraphe un profil de concentration de d'un type de substrat utilisé dans le cadre de notre étude : l'acier duplex.

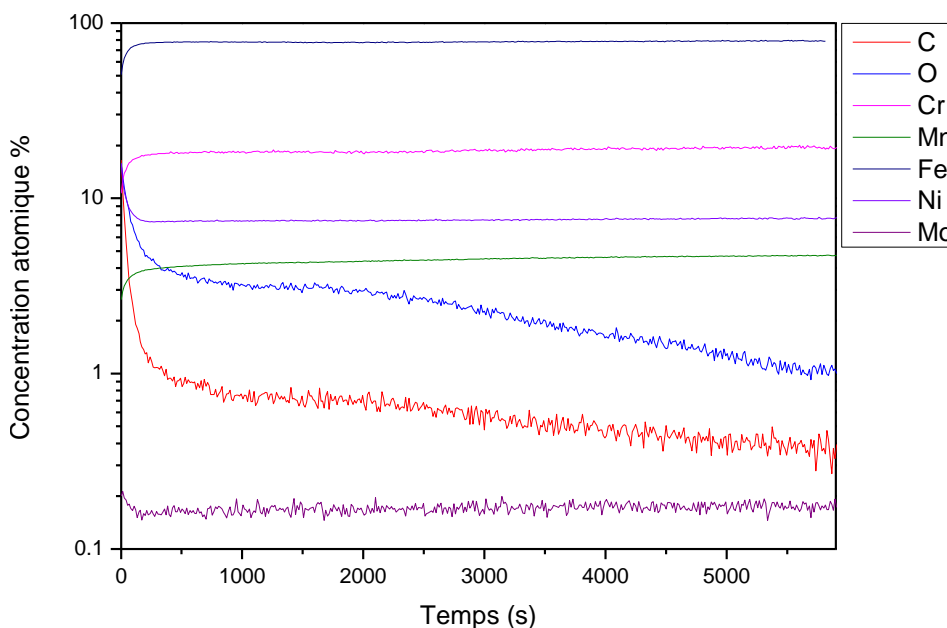


Figure II- 16 : profil SIMS réalisé sur un substrat en acier duplex.

Sur la Figure II- 16, le profil SIMS réalisé sur un substrat acier duplex, fait clairement apparaître les compositions chimiques en fer, en chrome, en nickel et en manganèse, respectivement 65, 18, 8 et 4 % at.. La présence d'oxygène à des teneurs de l'ordre de 3 % at. est surprenante. La forte teneur en oxygène et en carbone en surface est liée à la couche de contamination de l'acier. Au-delà de celle-ci, les compositions en éléments métalliques sont constantes.

II.D.7) Techniques complémentaires et exemple particulier

II.D.7.a) Dilatométrie

Le principe d'un dilatomètre est de mesurer l'allongement d'un matériau en fonction de la température, permettant ainsi le calcul du coefficient de dilatation thermique. Pour cela le matériau doit être sous la forme d'une éprouvette de dimension suivante: $4 \times 4 \times 15 \text{ mm}^3$. Compte tenu de ces dimensions, seul le substrat en acier duplex sera caractérisé par cette méthode. La dilatation est mesurée en fonction de la température par un capteur de déplacement (on tient compte de la correction due à la dilatation du porte échantillon). La précision de la mesure est de $1 \text{ }\mu\text{m}$.

Le chauffage est réalisé par un four résistif sous un flux continu d'argon. Le thermocouple est placé sur l'échantillon afin d'obtenir une mesure précise de la température. Le dilatomètre ici utilisé est un dilatomètre de marque NETSCH de référence DIL 402 E/C. La montée en température est effectuée avec une vitesse de $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à la température de 600°C puis diminuée avec la même vitesse.

II.D.7.b) Microscope confocal

Le principe du microscope confocal est le même que celui d'un microscope optique classique. La différence vient de l'utilisation non plus d'une lumière blanche mais d'un laser. Ce microscope (Zeiss LSM 700) permet de diminuer la profondeur de champ. La résolution en z de l'ordre de 50 nm en contraste. Concernant la résolution latérale, celle-ci est d'environ $0,25 \text{ }\mu\text{m}$. La longueur d'onde utilisée dans notre est de 405 nm .

Une platine chauffante (Linkam TS1500) peut être adaptée au microscope confocal. Le chauffage est réalisé par le dessous de l'échantillon. De cette manière, des recuits *in situ* ont pu être menés sur les substrats en acier duplex et en silice fondue. Ces derniers ont été réalisés entre la température ambiante et la température de 350°C à une vitesse de chauffage de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

II.D.7.c) Exemple particulier : micrographie obtenue sur un acier duplex

Afin de mieux visualiser la microstructure de l'acier duplex, les Figure II- 17 a) et b) présentent les micrographies d'un acier duplex attaqué par les produits d'attaque habituel de ces matériaux, obtenue en coupe et de face. Les deux micrographies présentent une même microstructure homogène

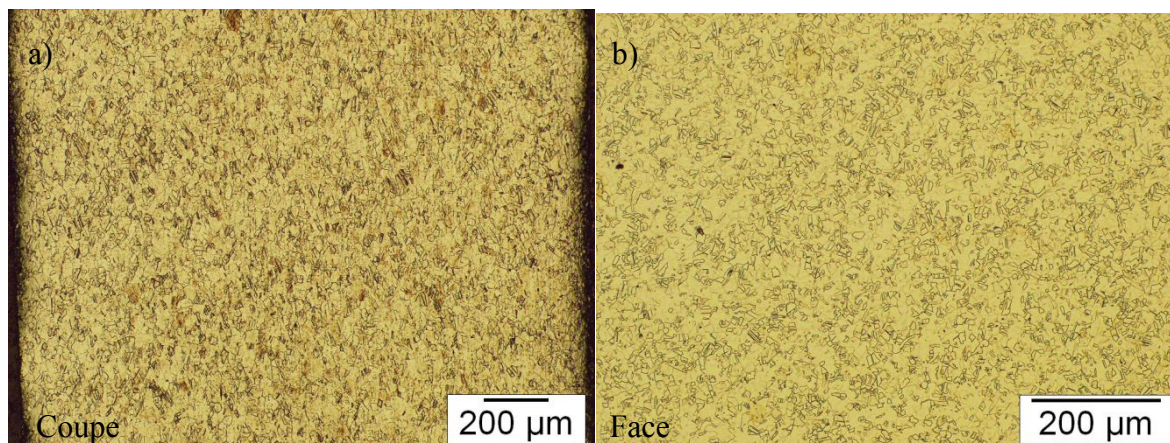


Figure II- 17 : Micrographie d'un acier duplex obtenue avec un objectif x10 a) en coupe b) de face.

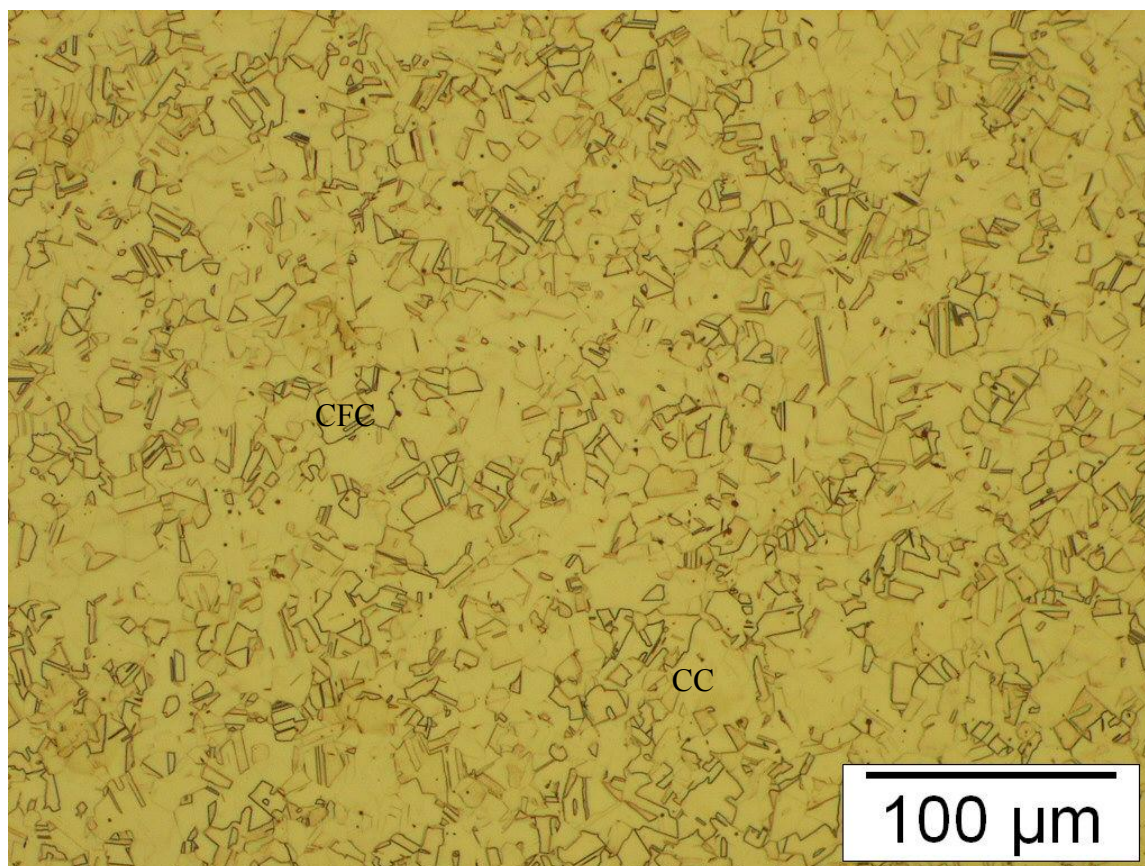


Figure II- 18 : micrographie obtenue pour un échantillon de face au grossissement x20.

Chapitre II : Techniques expérimentales

La Figure II- 18 présente une micrographie de l'acier duplex de face avec un grossissement plus important. Sur cette micrographie apparaissent les grains d'austénite (phase CFC) caractérisés par les macles visibles aux joints de grains ou l'intérieur des grains. Les zones non attaquées sont très certainement des zones de phase CC observée sur le diffractogramme en paragraphe II.D.5.b) à la page 55 sur la Figure II- 15. Les microstructures observées ne sont pas typiques d'un acier duplex et laissent penser que l'échantillon a subi un traitement thermique au préalable modifiant la forme des grains d'austénite observés. La taille des grains observée est d'environ 10 à 20 μm .

II.E) Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette thèse relative à l'élaboration de revêtements de cuprate de lanthane.

Dans une première partie, nous avons rappelé quelques notions fondamentales du procédé de pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives. Après une description sommaire de notre réacteur de dépôt, nous avons passé en revue les quatre variantes de procédés employées pour notre étude : la co-pulvérisation réactive de cibles de lanthane et de cuivre, la pulvérisation réactive d'une cible de lanthane surmontée d'un anneau en cuivre, la pulvérisation réactive d'une cible composite La/Cu et enfin la pulvérisation d'une cible commerciale de cuprate de lanthane. Pour chacun de ces procédés, nous avons étudié l'effet du débit d'oxygène introduit dans le réacteur de dépôt sur la pression partielle de ce gaz et sur la tension des cibles de pulvérisation. Cette pré-étude nous a permis de définir les conditions de débit d'oxygène employées pour la suite de ce travail. Nous avons également défini pour chaque procédé la zone d'épaisseur homogène des revêtements.

Dans une seconde partie, nous avons décrit les principales techniques expérimentales de caractérisation des revêtements utilisées durant notre travail : microscopie électronique à balayage, microscopie électronique en transmission, diffraction des rayons X, spectrométrie de masse des ions secondaires et quelques techniques complémentaires.

Le chapitre III de ce manuscrit portera sur l'étude de la structure, de la morphologie, de la composition chimique des films élaborés selon les quatre procédés décrits ci-dessus. Une attention particulière sera également portée à l'étude de la reproductibilité de la synthèse.

Chapitre II : Techniques expérimentales

Références bibliographiques :

- [1] A. Billard et F. Perry, « Pulvérisation cathodique magnétron », *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, n°. M1654, 2005.
- [2] J. A. Thornton, « High Rate Thick Film Growth », *Annual Review of Materials Science*, 1977, vol. 7, p. 239-260.
- [3] O. Milton, *the materials science of thin films*. Academic press, 2002.
- [4] J.-J. Bessot, « dépôts par pulvérisation cathodique », *Technique de l'ingénieur, [Archives] Traitements des métaux*, n°. 1657, p. 1-24.
- [5] E. Aubry, « Etude des relations entre les propriétés physicochimique et photocatalytiques de revêtements nanostructurés de dioxyde de titane synthétisés par pulvérisation cathodique magnétrone en condition réactive », Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2007.
- [6] J.F. Pierson, D. Wiederkehr, et A. Billard, « Reactive magnetron sputtering of copper, silver, and gold », *Thin Solid Films*, 2005, vol. 478, p. 196–205.
- [7] D. Depla, X. Li, S. Mahieu, et R. De Gryse, « Determination of the effective electron emission yields of compound materials », *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, vol. 41, p. 202003.*
- [8] J. E. Mahan et A. Vantomme, « Trends in sputter yield data in the film deposition regime », *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2000, vol. 61, p. 8516-8525.
- [9] F. Sanchette, « Synthèse et caractérisation de dépôts Al-Cr(N) et Al-Ti(N) obtenus par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive », 1996, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

Chapitre II : Techniques expérimentales

- [10] H. M. Christen, D. Norton, L. Gea, et L. Boatner, « Pulsed laser deposition of solid-solution films using segmented targets », *Thin Solid Films*, 1998, vol. 312, p. 156–159.
- [11] J.-M. Bordes, « Propriétés physico-chimiques de revêtements aluminium-magnésium élaborés par pulvérisation cathodique magnétron », Thèse de l'Université de Franche Comté, Montbéliard, 1999.
- [12] P. R. Thornton, *Scanning electron microscopy*, Chapman & Hall. Londres, 1968.
- [13] C. Kittel, *introduction à la physique de l'état solide*, 7ième éd. paris: Dunod, 1958.
- [14] G. A. Martin, « Détermination des tailles de particules métalliques et de leur distribution en catalyse hétérogène », *Revue de Physique Appliquée*, 1981, vol. 16, p. 181-191.
- [15] L. C. Feldman et J. W. Mayer, *Fundamentals of surface and thin film analysis*, Chapman & Hall. Londres, 1986.

Chapitre III :
Composition, structure et
reproductibilité des revêtements

Chapitre III: Composition, structure et reproductibilité des revêtements

Nous avons présenté dans le chapitre précédent les 4 variantes de procédés utilisées dans ce travail de thèse (co-pulvérisation de La et de Cu, pulvérisation d'une cible de La surmontée d'un anneau de Cu, pulvérisation d'une cible composite et enfin pulvérisation d'une cible céramique). Pour chacune d'elles, nous avons défini la zone d'homogénéité en épaisseur des films. Ce troisième chapitre porte sur l'influence que les différents procédés ont sur un ensemble de caractéristiques des films : leur composition chimique, la reproductibilité des traitements de dépôt, la structure et la morphologie des revêtements. Nous détaillerons ces caractéristiques successivement pour chacun de ces 4 procédés dans l'objectif de définir les procédés qui seront utilisés dans les chapitres IV et V traitant de la cristallisation des films.

III.A) Composition et reproductibilité des revêtements

La composition des films, ou plus exactement le rapport atomique La/Cu, a été mesurée par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS). La mesure de ce rapport nous a servi de base pour la détermination des conditions opératoires de synthèse des films de cuprate de lanthane. Pour chaque type de procédé, les substrats de silicium ont été disposés dans la zone homogène en épaisseur du porte-substrats (cf. chapitre II). Une fois les conditions de synthèse connues pour élaborer un film de stœchiométrie proche de celle attendue, plusieurs traitements successifs en utilisant les mêmes conditions ont été réalisés afin d'évaluer la reproductibilité du procédé.

III.A.1) Procédé co-pulvérisation réactive

Le procédé de co-pulvérisation utilise deux cibles simultanément qu'il convient de gérer pour déposer un film de composition désirée. Dans nos conditions expérimentales comme la pulvérisation réactive du lanthane induit une forte diminution de la tension cible en RPC et que ce phénomène n'est pas observé dans le cas de la pulvérisation du cuivre (cf. figure II.3), la vitesse de dépôt de l'oxyde de lanthane (0,35 $\mu\text{m}/\text{h}$) est nettement inférieure à celle de l'oxyde

Chapitre III : Composition, structure et reproductibilité des revêtements

de cuivre (1,4 $\mu\text{m/h}$). Dans l'objectif de déposer un revêtement où le rapport atomique La/Cu est égal à 2, il est nécessaire d'utiliser une distance cible-substrats élevée pour la cible de cuivre (i.e., 92 mm) et une valeur plus faible pour la cible de lanthane (i.e., 48 mm). Malgré cette précaution, à intensité égale pour les deux cibles, le flux de cuivre arrivant sur la platine porte-substrats est encore supérieur à celui de lanthane. Il est donc nécessaire de diminuer le flux d'atomes de cuivre en utilisant une faible intensité sur la cible de cuivre.

Dans un premier temps, nous avons fixé l'intensité appliquée sur la cible de cuivre à 0,3 A et fait varier celle appliquée sur la cible de lanthane de 0,7 à 1 A (Figure III-1). Pour ces 5 dépôts successifs, l'incertitude sur la valeur du rapport atomique La/Cu est telle qu'aucune tendance générale ne peut être mise en évidence. L'influence de l'intensité appliquée à la cible de lanthane peut de manière surprenante être considérée, dans nos conditions de dépôt, comme négligeable sur la composition des films.

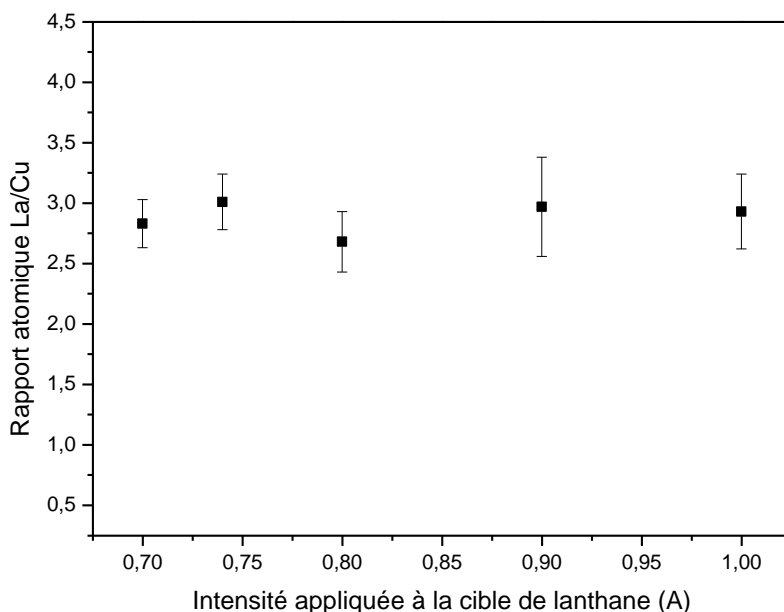


Figure III-1: Influence de l'intensité appliquée à la cible de lanthane sur le rapport atomique La/Cu de films élaborés par co-pulvérisation réactive avec $I_{\text{Cu}} = 0,3 \text{ A}$ et $Q(\text{O}_2) = 10 \text{ sccm}$.

Dans un deuxième temps, nous avons fixé l'intensité appliquée sur la cible de lanthane à 0,8 A et fait varier celle appliquée sur la cible de cuivre entre 0,3 et 0,4 A (Figure III-2). Dans ce faible intervalle d'intensités, le rapport atomique La/Cu diminue très fortement d'environ 4,2 à 0,4 rendant ainsi très délicat le contrôle de la composition des films. Cette figure montre aussi que le rapport La/Cu ne diminue pas de manière monotone avec l'augmentation de l'intensité

appliquée sur la cible de cuivre. Le film élaboré avec 0,34 A sur la cible de cuivre est par exemple plus riche en lanthane que celui élaboré avec seulement 0,33 A.

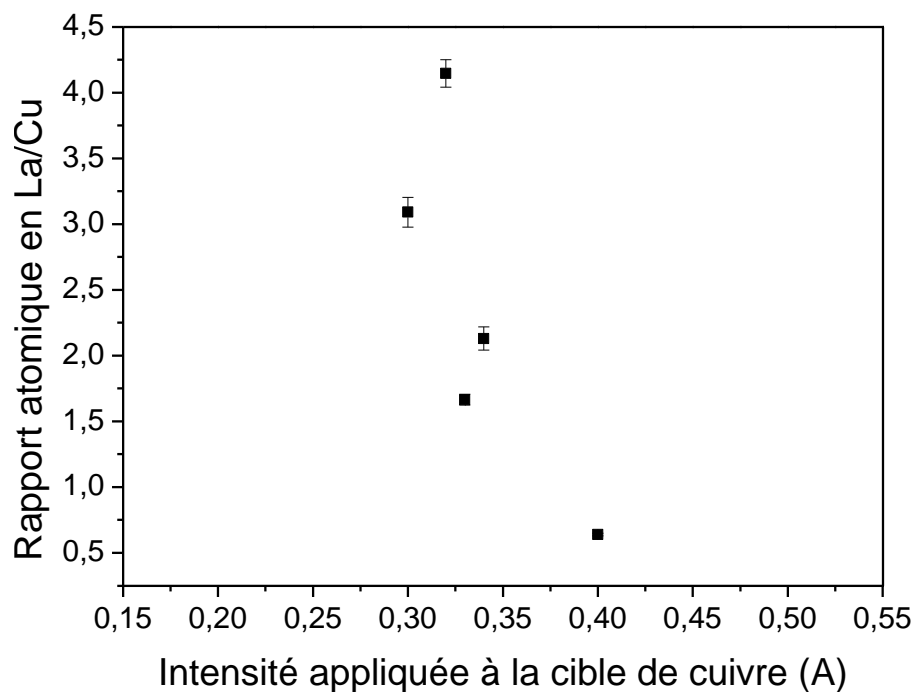


Figure III-2: Influence de l'intensité appliquée à la cible de cuivre sur le rapport atomique La/Cu de films élaborés par co-pulvérisation réactive avec $I_{La} = 0,8$ A et $Q(O_2) = 10$ sccm.

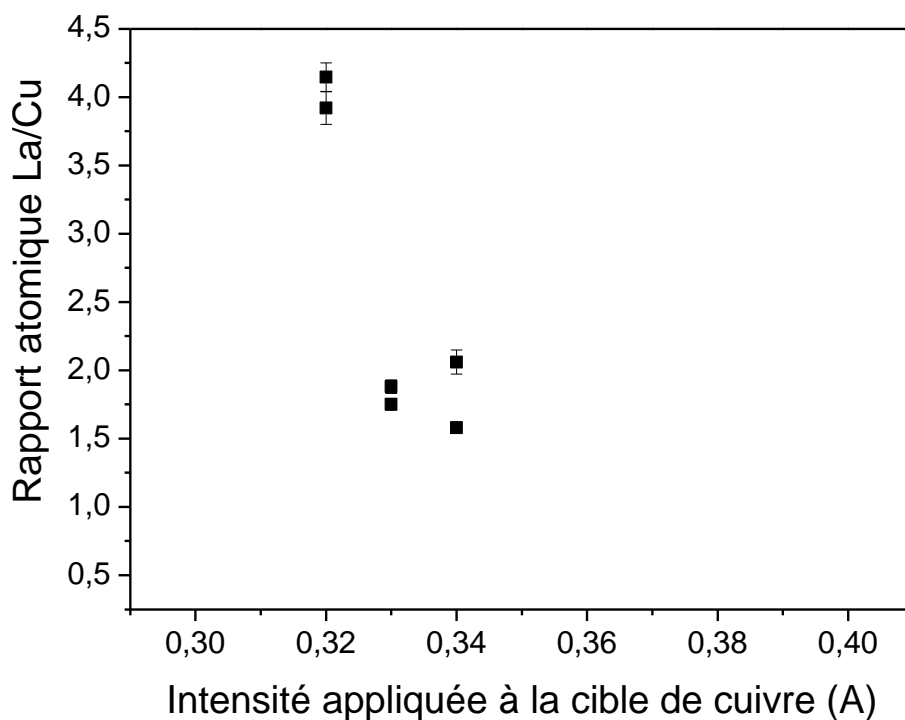


Figure III-3: Evolution du rapport atomique La/Cu en fonction de l'intensité appliquée à la cible de cuivre pour 3 séries de 2 dépôts réalisés dans des conditions « identiques » ($I_{La} = 0,8$ A et $Q(O_2) = 10$ sccm).

Chapitre III : Composition, structure et reproductibilité des revêtements

Pour vérifier la reproductibilité de la composition des films, nous avons réalisé une autre série de dépôts pour les valeurs de 0,32, 0,33 et 0,34 A (Figure III-3). Les deux dépôts en utilisant 0,32 A ont été réalisés successivement sans démontage des cibles de pulvérisation. Toutefois, le rapport atomique La/Cu moyen mesuré sur des substrats positionnés strictement au même endroit dans le réacteur passe de 4,14 à 3,92. Pour les deux autres valeurs d'intensité, les deux couples d'expériences ont été réalisés dans deux séries différentes de traitements. Entre ces deux séries, les cibles de pulvérisation ont été démontées puis remontées et les distances cibles-substrats ont été réajustées. Encore une fois, les compositions des films diffèrent d'un traitement à l'autre. Un écart proche de 25 % a même été mesuré pour les films élaborés avec une intensité de 0,34 A appliquée à la cible de cuivre.

Dans l'objectif de déposer de manière reproductible des revêtements de cuprate de lanthane, il est nécessaire de maîtriser parfaitement l'intensité appliquée à la cible de cuivre. A titre d'informations, le générateur DC pulsé utilisé pour cette étude permet de réguler en intensité avec un pas minimum de 0,01 A pour ce paramètre. Toutefois, cela ne semble pas être suffisant pour contrôler strictement le flux d'atomes de cuivre pulvérisés. De très faibles variations de l'intensité non perceptibles suffisent à modifier de manière conséquente la composition des revêtements. Seule une gestion du procédé par une méthode de contrôle en boucle fermée basée sur la mesure de l'intensité des raies d'émission optique du plasma permettrait de réguler plus finement le flux de métal.

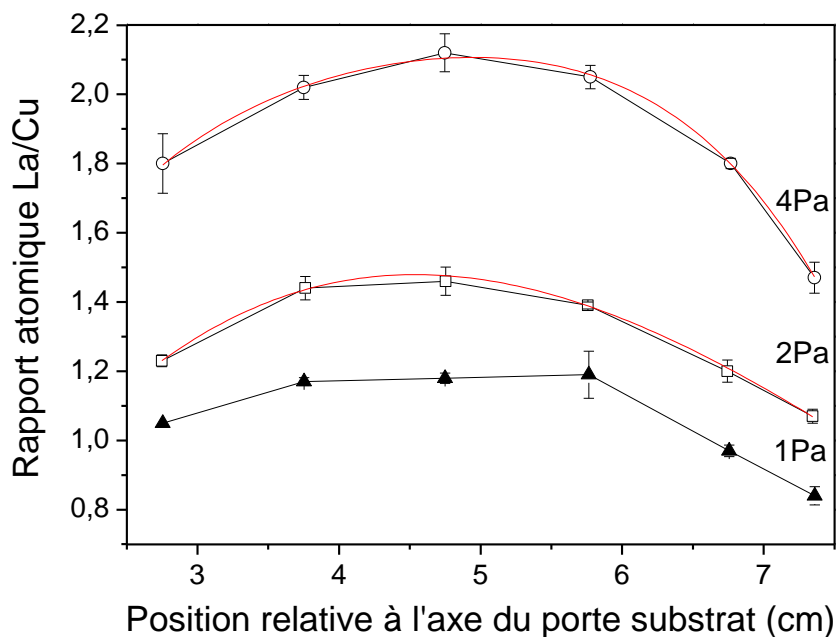


Figure III-4 : Influence de la pression totale sur l'évolution du rapport atomique La/Cu en fonction de la position des substrats par rapport à l'axe du porte-substrats. Conditions : $I_{La} = 0,73$ A, $I_{Cu} = 0,37$ A, $Q(Ar) = 20$ sccm et $Q(O_2) = 10$ sccm.

Chapitre III : Composition, structure et reproductibilité des revêtements

L'effet de la pression dans la chambre de dépôt sur l'épaisseur et la composition des films a également été étudié. Des dépôts ont été réalisés dans les conditions suivantes : 0,73 et 0,37 A sur respectivement les cibles de lanthane et de cuivre avec des débits d'argon et d'oxygène de 20 et 10 sccm, la durée de ces traitements étant de 3 heures. Quelle que soit la position des échantillons par rapport à l'axe du porte-substrats, l'augmentation de la pression induit une augmentation du rapport atomique La/Cu (Figure III-4). Celle-ci peut s'interpréter par une diminution de la quantité de cuivre déposée. De plus hautes pressions de dépôt induisent une diminution du libre parcours moyens des atomes pulvérisés. Dans le cas du cuivre, cette distance passe d'environ 18,2 à 4,5 mm lorsque la pression augmente de 1 à 4 Pa. Ces valeurs sont à comparer avec la distance entre la cible de cuivre et les substrats (92 mm). Ainsi, les atomes de cuivre subissent en moyenne 5 à 20 collisions avant d'atteindre les substrats. Cette thermalisation des atomes de cuivre pulvérisés conduit à leur diffusion en phase gazeuse et donc *in fine* à la diminution de la teneur en cuivre des films.

Dans l'objectif de définir une zone homogène en composition chimique, nous avons utilisé la même procédure que celle décrite dans le chapitre II pour la détermination de la zone homogène en épaisseur : $\pm 5 \%$ de la valeur maximum. Avec cette méthode, le dépôt le plus homogène en composition est celui réalisé à 1 Pa. Lorsque l'on augmente la pression, une augmentation de la zone homogène est observée [1]. A 1 Pa, elle est de 2,3 cm, à 2 Pa d'environ 2,1 cm et pour 4 Pa d'environ 2,5 cm. La courbe à 4 Pa est assez différente des autres à cause de la modification du cône de pulvérisation à pression plus élevée. Bien que des pressions élevées permettent de déposer des films dont la composition est proche de celle recherchée, nous n'avons pas réalisé la synthèse de nos films dans ces conditions. En effet, de telles conditions conduisent à une zone d'homogénéité quasi équivalente mais surtout à des vitesses de dépôt plus lentes. A titre d'exemple, la vitesse de dépôt à 1 Pa est de l'ordre de $0,40 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ alors qu'elle n'est que de $0,28 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ sous une pression de 4 Pa.

III.A.2) Procédé utilisant un anneau de cuivre

Dans ce procédé, la cible de lanthane et la cible de cuivre sont en contact électrique. L'anneau de cuivre ayant un diamètre externe identique à celui de la cible de lanthane, le seul paramètre sur lequel nous pouvons intervenir correspond au diamètre interne de l'anneau. La modification de diamètre permet de modifier la surface de cuivre au niveau de la zone d'érosion de la cible et donc d'influer sur la composition du revêtement. La Figure III-5

présente l'évolution de la composition des films en fonction du diamètre interne de l'anneau de cuivre. Lorsque le diamètre interne augmente, la composition en cuivre diminue [2][3]. Le diamètre interne de l'anneau de cuivre pour lequel on obtient une composition proche de 2 est 31,8 mm. La variation de la composition est plus importante lorsque le diamètre est proche de cette valeur critique que pour des valeurs proches de 30,8 mm. Dans ce dernier cas, la zone d'érosion est environ couverte à moitié par du cuivre. Compte tenu du rendement de pulvérisation du cuivre plus élevé que celui du lanthane en RPC, les films sont plus riches en cuivre. Pour tendre vers un rapport atomique La/Cu proche de 2, il est nécessaire que l'anneau de cuivre « affleure » la zone d'érosion.

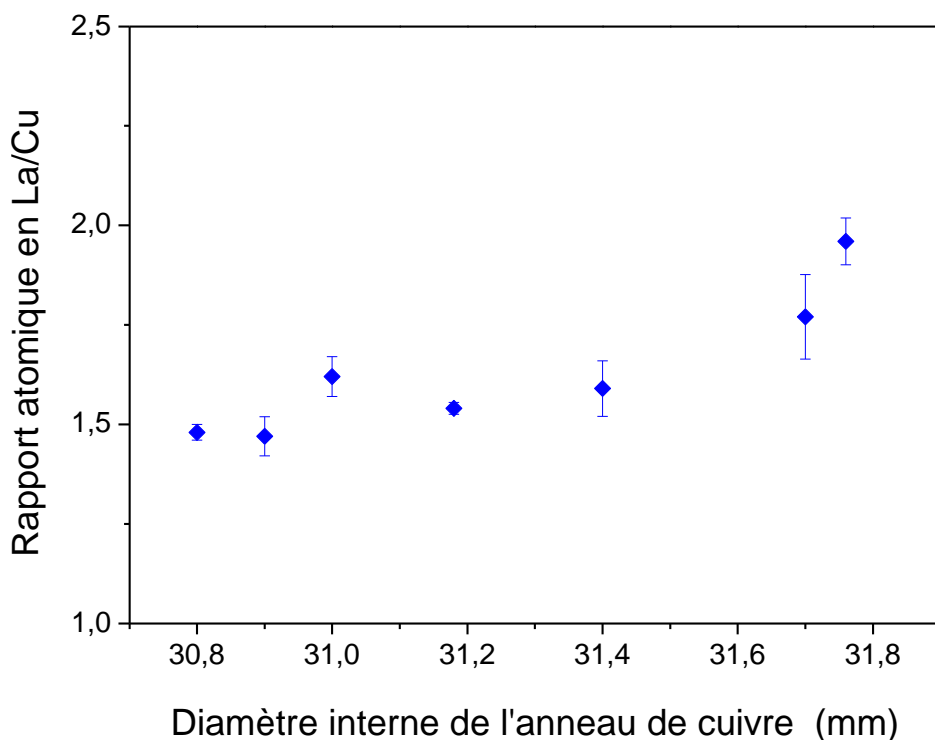


Figure III-5: Effet du diamètre interne de l'anneau de cuivre sur le rapport atomique La/Cu de films élaborés avec $I = 0,7$ A, $d_{cs} = 70$ mm, $Q(\text{Ar}) = 20$ sccm, $Q(\text{O}_2) = 10$ sccm et $P = 1$ Pa

Maintenant que nous avons vérifié le paramètre influençant la composition, nous allons nous intéresser à l'homogénéité (Figure III-6). La zone homogène a été déterminée de la même façon que pour le procédé de co-pulvérisation. Cette dernière est assez réduite, elle est d'environ 2 cm, c'est-à-dire inférieure à celle obtenue dans le cas de la co-pulvérisation. Le procédé anneau ne permet pas d'obtenir une meilleure homogénéité que celle du procédé de co-pulvérisation.

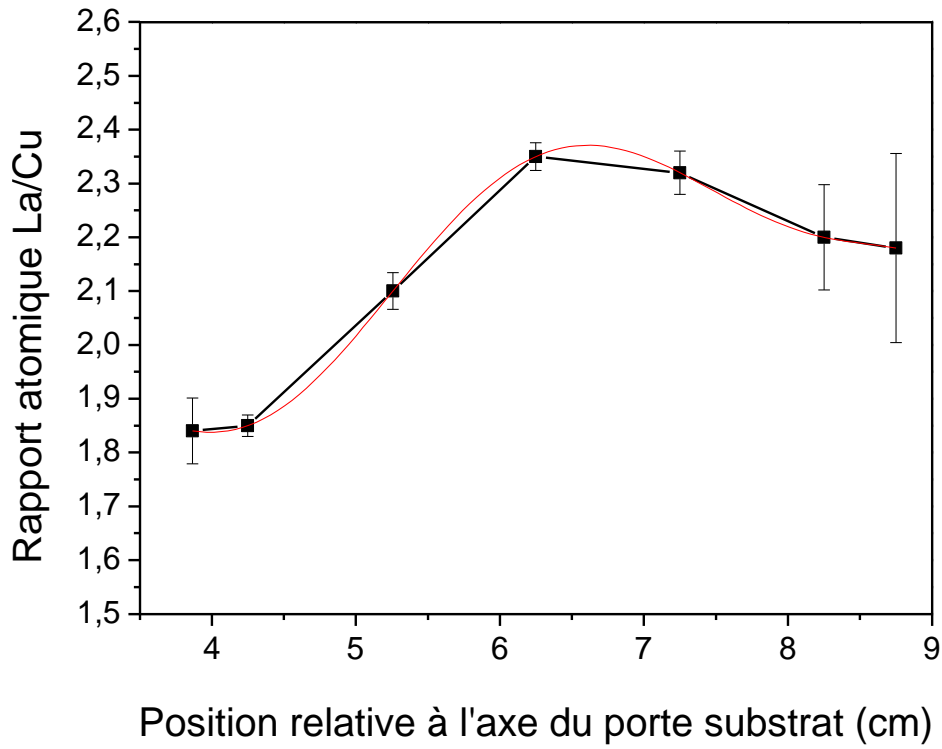


Figure III-6: Evolution du rapport atomique La/Cu en fonction de la position des substrats pour des films élaborés avec un diamètre interne de l'anneau de 31,8 mm et avec les autres conditions de la figure précédente.

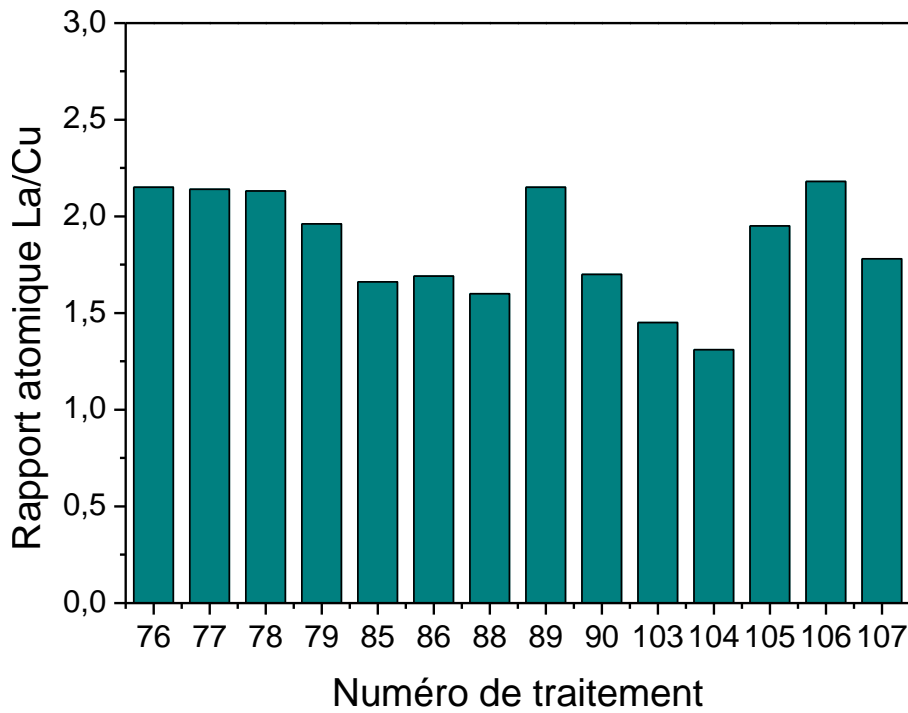


Figure III-7: Evolution du rapport atomique La/Cu en fonction du numéro de traitement pour vérifier la reproductibilité du procédé utilisant un anneau de cuivre. Conditions de dépôt : $I = 0,7$ A, $d_{cs} = 70$ mm, $Q(\text{Ar}) = 20$ sccm, $Q(\text{O}_2) = 10$ sccm, $P = 1$ Pa et diamètre interne de l'anneau de cuivre = 31,8 mm

Chapitre III : Composition, structure et reproductibilité des revêtements

La composition de plusieurs dépôts, réalisés dans des conditions d'élaboration identiques, a été analysée afin d'étudier la reproductibilité de ce procédé (Figure III-7). Il est à noter que pour cette série d'essais, l'anneau de cuivre était systématiquement démonté entre chaque dépôt pour être sablé. Les valeurs de la composition varient entre 1,30 et 2,20. Si la reproductibilité n'est pas encore optimale, comparativement au procédé de co-pulvérisation, une amélioration est visible. Bien que les premiers dépôts réalisés aient une composition proche de la valeur souhaitée, la composition dérive de plus en plus au fur et à mesure des traitements.

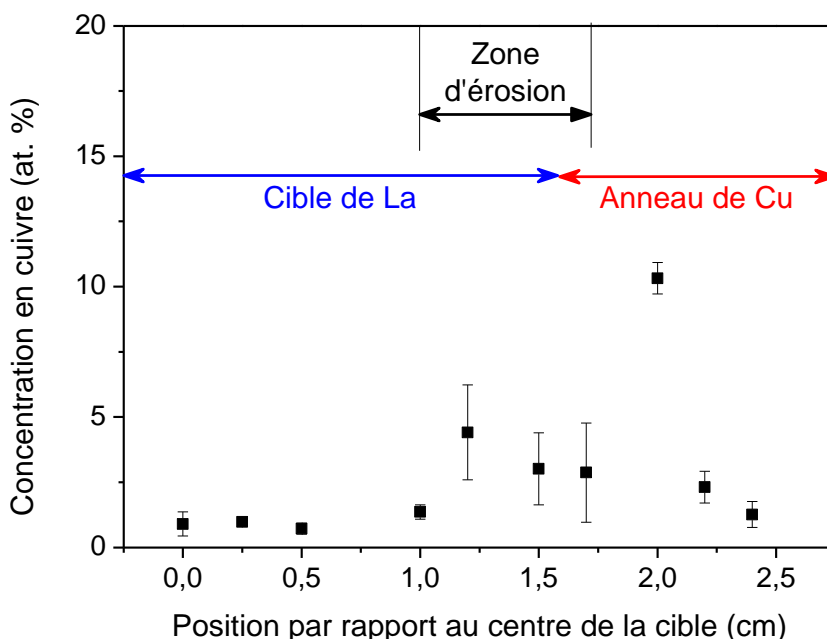


Figure III-8: Evolution de la concentration en cuivre le long du rayon de la cible de lanthane.

Afin de comprendre cette dérive, la cible de lanthane a été analysée par EDS (Figure III-8). A l'extérieur de la zone d'érosion dans la partie non recouverte par l'anneau de cuivre, la concentration en cuivre peut être considérée comme négligeable. En revanche, dans la zone d'érosion, des concentrations pouvant aller jusqu'à 5 at. % de cuivre ont pu être mesurées. La présence de cet élément dans la zone d'érosion résulte de la condensation d'atomes provenant de la pulvérisation du cuivre de l'anneau. Le résultat le plus surprenant de cette analyse correspond à la mesure de concentration en cuivre sur la cible de La située sous l'anneau pouvant aller jusqu'à 10 at. %. Même à des rayons supérieurs à 2 cm, la concentration surfacique en cuivre est significativement supérieure à celle mesurée vers le centre de la cible, ce qui permet indubitablement de prouver la présence de cuivre sur la cible de terre rare.

Comme dans cette zone, l'anneau de cuivre est plaqué contre la cible de La, nous ne pouvons pas considérer un phénomène de dépôt du cuivre sur la cible de La.

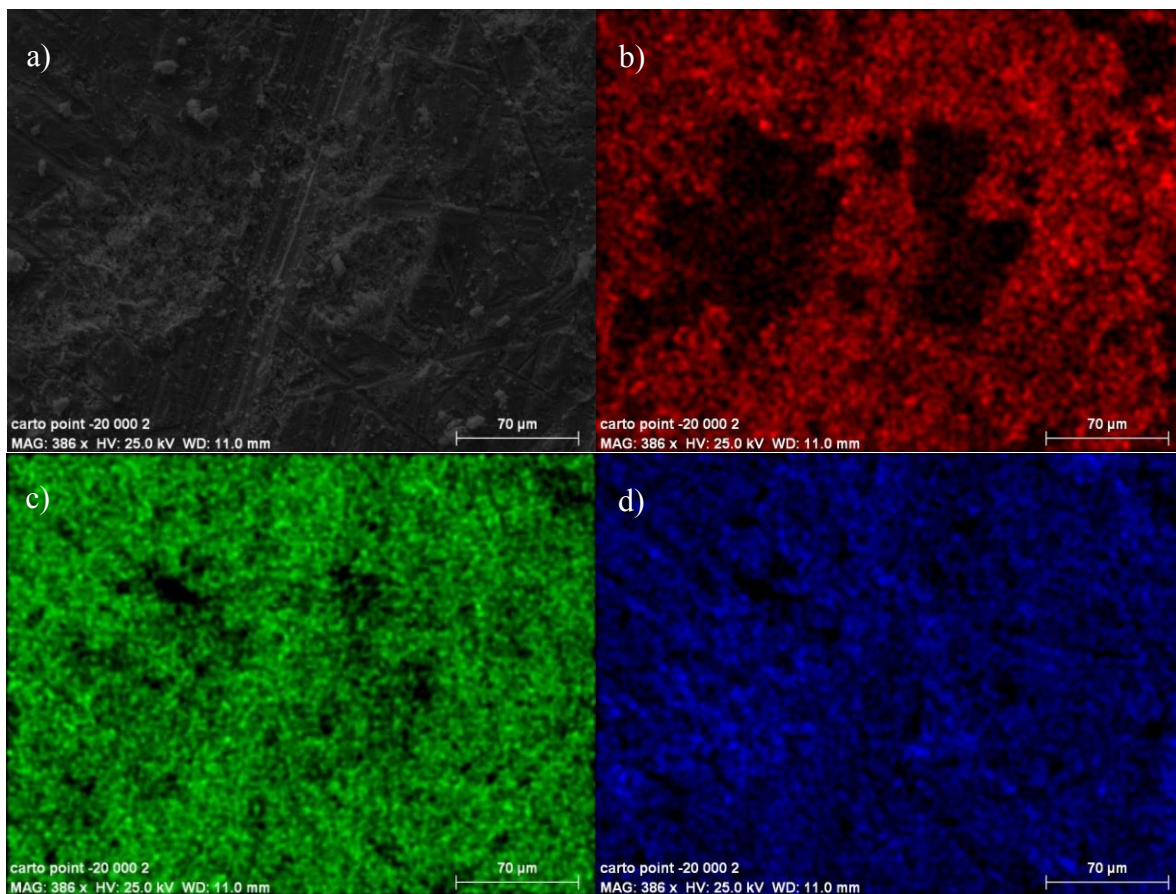


Figure III- 9 : Analyse de la portion de la cible en La située sous l'anneau de Cu a) photo MEB, b) cartographie en Cu, c) en La et d) en O.

L'observation par microscopie électronique à balayage de la cible de lanthane montre que la concentration en cuivre est inhomogène (Figure III- 9). Ce cuivre présent sur la cible de La provient vraisemblablement d'un phénomène diffusionnel facilité par la faible conductivité thermique du lanthane ($0,134 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [4]) par rapport à celle du cuivre ($4,01 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [4]). Certaines zones sont notablement plus riches en cuivre. Cette inhomogénéité de la concentration en cuivre vient de la rugosité à la fois de la cible et de l'anneau de cuivre. En effet, l'anneau de cuivre est systématiquement sablé créant une rugosité. La cible de lanthane possédant sa propre rugosité, le contact anneau cible n'est pas parfait et se présente par îlots. Dans les zones en contact, le cuivre peut diffuser de façon importante dans la cible.

Si on observe l'anneau à l'œil nu après dépôt, on peut remarquer la présence sous celui-ci d'un dépôt noir dont l'épaisseur diminue lorsque l'on s'éloigne du centre de l'anneau. Cette couleur pourrait être due soit à une oxydation de l'anneau soit à un dépôt d'un film à base de lanthane. Dans l'objectif de déterminer la composition chimique de ce dépôt, nous avons

analysé par EDS la surface de l’anneau en contact avec la cible de La (Figure III-10). Du lanthane est mis en évidence de façon très importante sur la face arrière de l’anneau. La présence de cette terre rare provient de la pulvérisation de la cible de lanthane située juste en dessous de l’anneau et qui n’est pas en contact avec le Cu. Cette quantité diminue lorsque l’on s’éloigne du centre de l’anneau et devient nulle au-delà de 1,95 cm. Ceci nous permet d’identifier la zone où la cible et l’anneau sont en contact. En effet, à partir de 1,95 cm, le contact cible-anneau est suffisant pour éviter au lanthane pulvérisé de venir se déposer sur l’anneau.

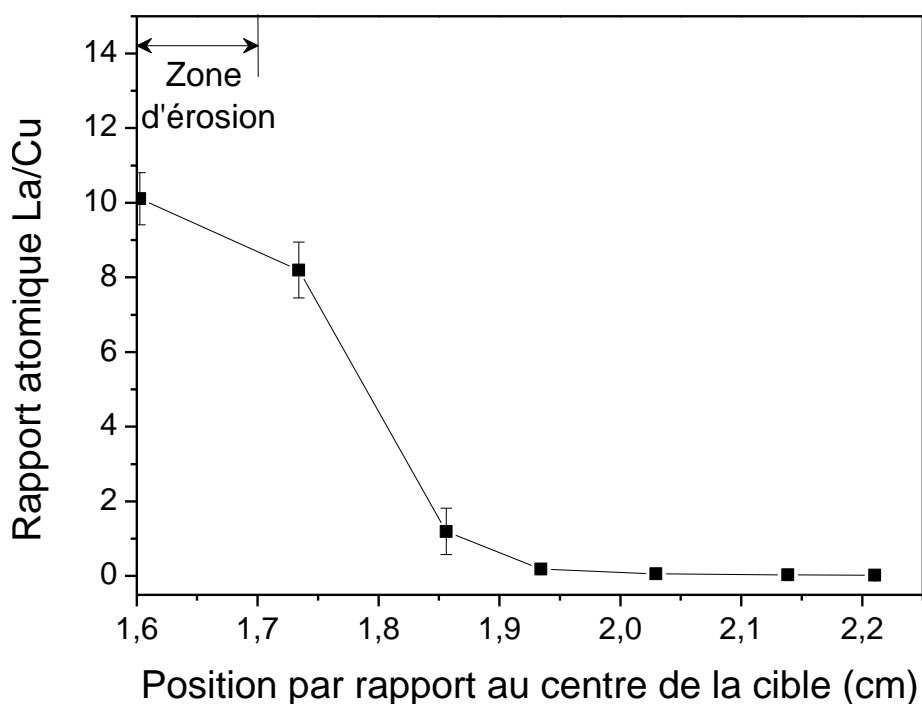


Figure III-10: Evolution du rapport La/Cu sur la face arrière de l’anneau de cuivre.

La caractérisation de la composition chimique de la surface de la face avant de l’anneau de cuivre est présentée sur la Figure III-11. Les teneurs en lanthane restent très faibles, mais le rapport atomique La/Cu tend à augmenter au fur et à mesure que l’on s’approche du diamètre extérieur de l’anneau. Encore une fois, la présence du lanthane s’explique par la condensation d’atomes pulvérisés depuis la cible. Au niveau de la zone d’érosion, le rapport La/Cu proche de 0 est dû à la compétition entre le phénomène de pulvérisation et celui de condensation. Etant donné que le rendement de pulvérisation du cuivre est nettement supérieur à celui du lanthane, le lanthane à peine déposé est repulvérisé avec le cuivre induisant une teneur en lanthane

proche de 0. Pour l'oxygène, une évolution similaire est observée. Le cuivre de l'anneau est de plus en plus empoisonné par l'oxygène au fur et à mesure que l'on s'éloigne du centre.

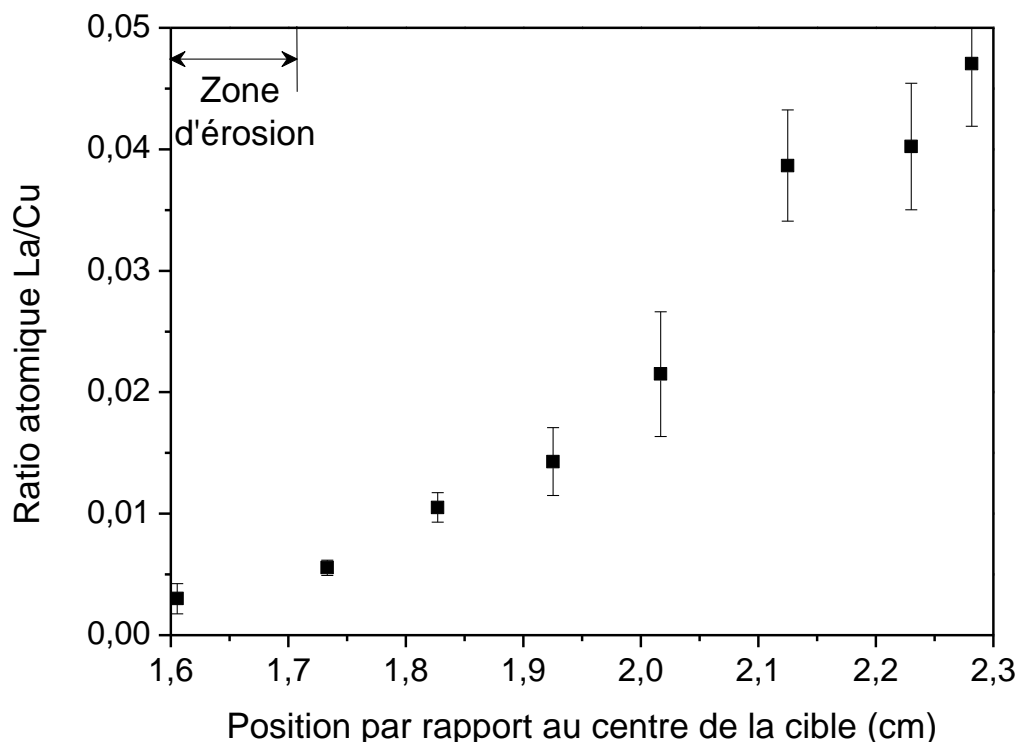


Figure III-11: Evolution du rapport atomique La/Cu sur la face avant de l'anneau de cuivre.

III.A.3) Procédé utilisant une cible composite

Dans le cas du procédé utilisant une cible composite, la composition des films est principalement régie par la composition de la cible [5]. Il est néanmoins possible de l'ajuster en fonction de paramètres opératoires comme par exemple l'intensité appliquée à la cible (Figure III-12). Ces essais ont été limités à une intensité de 0,5 A car au-delà ce type de cibles se fissure. Dans cette gamme d'intensités, la composition des films est proche de celle recherchée. Une augmentation continue du rapport atomique La/Cu en fonction de l'intensité cible est observée. En extrapolant ces points, une intensité voisine de 0,28 A permettrait d'obtenir la composition désirée.

L'évolution de la composition des films en fonction de la position des substrats est présentée sur la Figure III-13. La longueur de la zone homogène est d'environ 2,3 cm. Cette valeur est très proche de celle obtenue dans le cas du procédé de co-pulvérisation réactive.

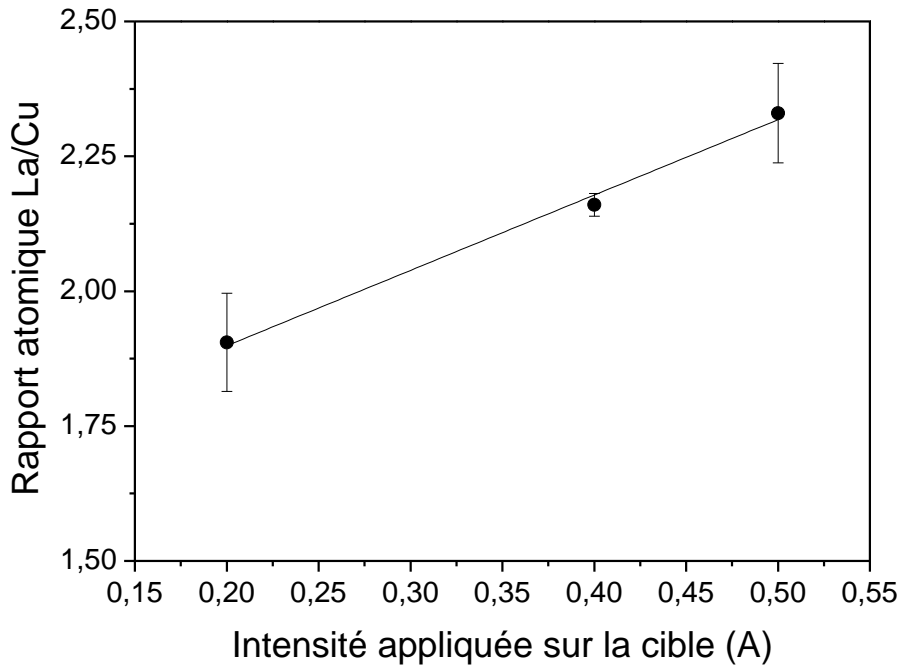


Figure III-12: Influence de l'intensité appliquée à la cible composite sur la composition des films avec , $d_{cs} = 48$ mm, $Q(\text{Ar}) = 20$ sccm, $Q(\text{O}_2) = 10$ sccm et $P = 1$ Pa.

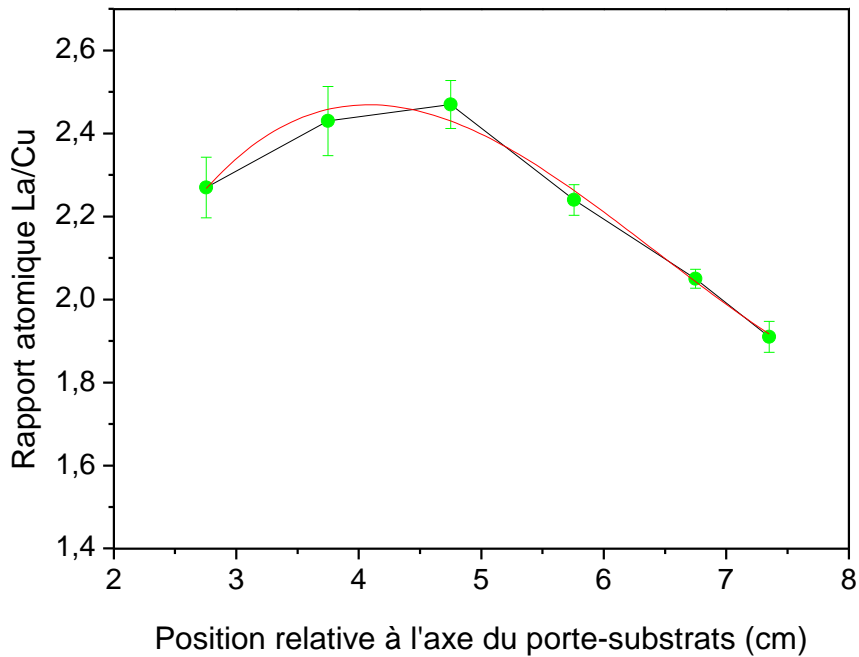


Figure III-13: Evolution de la composition des films en fonction de la position des substrats. $I = 0,5$ A, $d_{cs} = 48$ mm, $Q(\text{Ar}) = 20$ sccm, $Q(\text{O}_2) = 10$ sccm et $P = 1$ Pa.

Ce procédé semble donc mieux adapté que les précédents pour la synthèse de films de cuprate de lanthane. Dans l'objectif de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une série de 5 dépôts dans des conditions identiques afin de vérifier la reproductibilité de ce procédé (Figure

III-14). Le rapport atomique La/Cu évolue pour ces traitements dans une gamme comprise entre 1,95 et 2,46. Il est possible de remarquer une légère tendance à la diminution de ce rapport au fur et à mesure des traitements de dépôt.

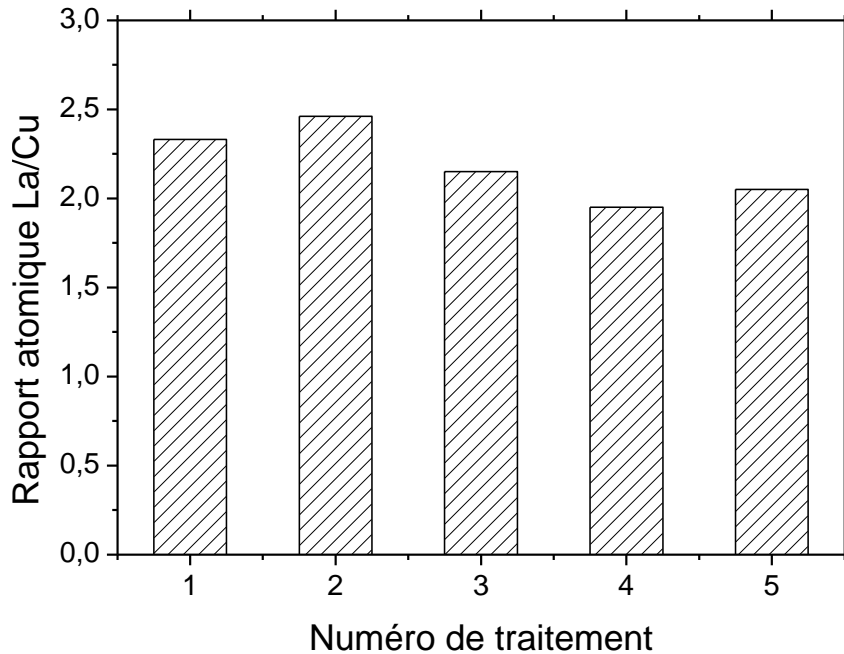


Figure III-14: Evolution de la composition des films obtenus par pulvérisation d'une cible composite en fonction du nombre de traitements réalisés dans les « mêmes » conditions : $I = 0,5$ A, $d_{cs} = 48$ mm, $Q(\text{Ar}) = 20$ sccm, $Q(\text{O}_2) = 10$ sccm et $P = 1$ Pa à 4 cm du centre du porte échantillon.

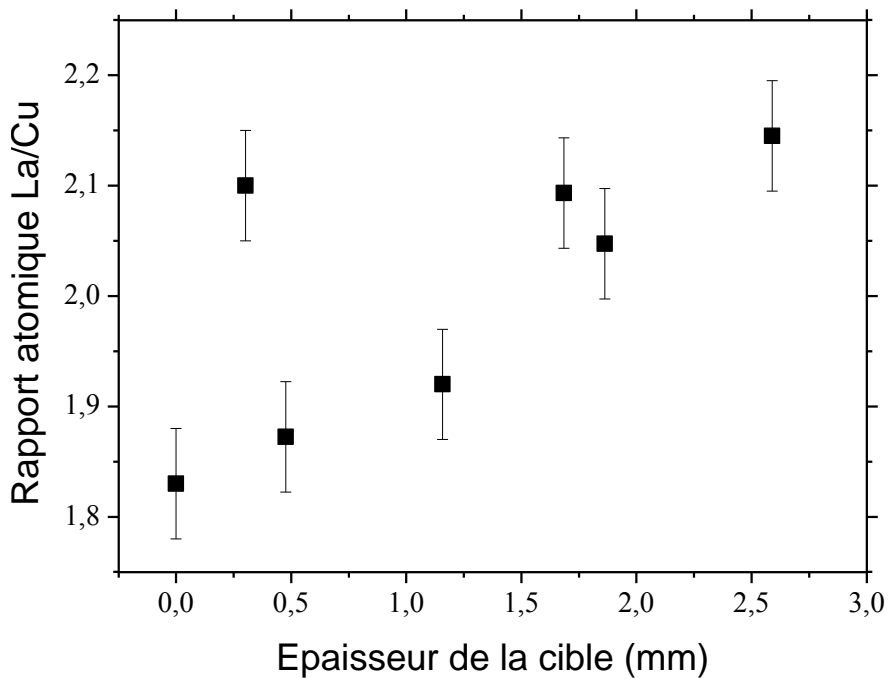


Figure III-15: Evolution du rapport atomique La/Cu en fonction de l'épaisseur de la cible de $\text{La}_{0,66}\text{Cu}_{0,33}$ après 14 dépôts.

Pour connaître l'origine de cette dérive, une analyse en composition selon l'épaisseur de la cible a été réalisée. La mesure du rapport en La/Cu à la surface semble suggérer un appauvrissement de la surface en lanthane ($La/Cu = 1,85$). Afin de vérifier et d'approfondir ce résultat, une mesure de composition sur la tranche d'une cible cassée a été entreprise après 14 traitements de dépôt (Figure III-15). En surface de la cible, nous notons un rapport La/Cu inférieur à la valeur stœchiométrique de la cible. Ce rapport tend à augmenter au fur et à mesure de l'épaisseur de la cible pour atteindre une valeur d'environ 2,15 en face arrière. Ces résultats montrent clairement une inhomogénéité de la composition de la cible en fonction de son épaisseur. Ce phénomène pourrait s'expliquer en considérant une diffusion d'un élément constitutif de la cible durant son utilisation malgré le refroidissement par eau de celle-ci.

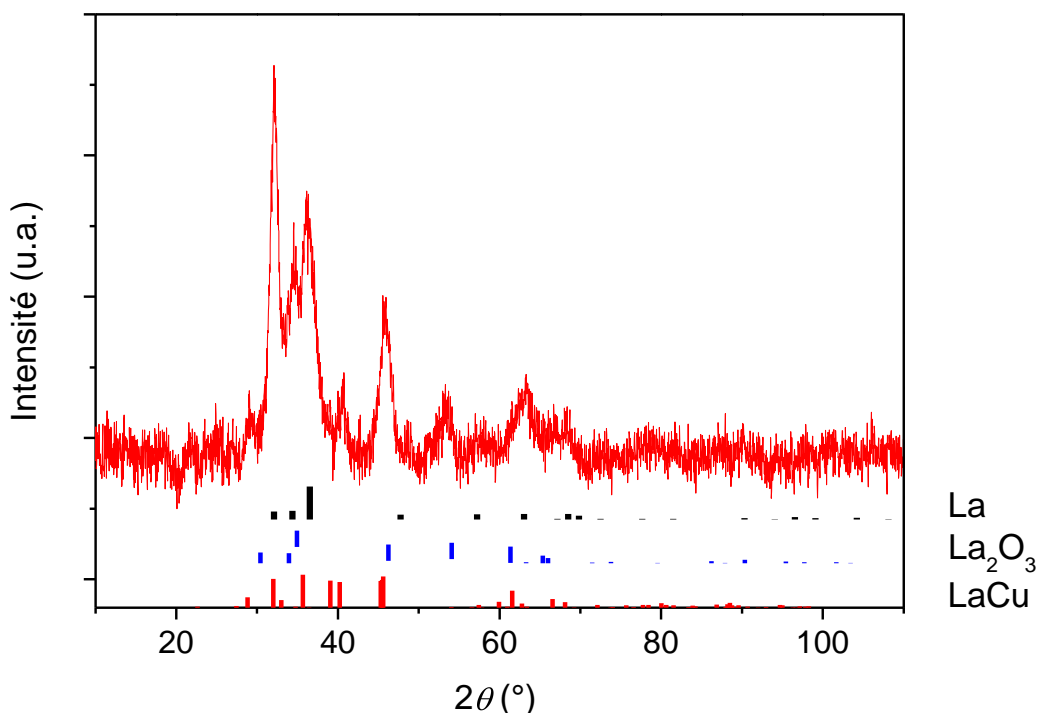


Figure III-16: diffractogramme de la face avant polie de la cible de $La_{0,66}Cu_{0,33}$

Afin de connaître la nature des phases constitutives de la cible et ainsi la nature des espèces potentiellement diffusantes, la cible a été analysée par DRX en incidente rasante (Inel CPS120) (Figure III-16). Comme les phases qui composent la cible de $La_{0,66}Cu_{0,33}$ sont facilement oxydables et hydratables, la cible a été polie avant analyse. Le système binaire La-Cu ne comportant pas de composé binaire de stœchiométrie La_2Cu [6] [7], la cible de pulvérisation de composition moyenne $La_{0,66}Cu_{0,33}$ est un mélange de LaCu et de La. L'analyse

Chapitre III : Composition, structure et reproductibilité des revêtements

par diffraction des rayons X met en évidence la présence de LaCu, de La et aussi de La₂O₃ résultant de l'oxydation du lanthane élémentaire. L'analyse de la face arrière met en évidence un caractère amorphe ou très mal cristallisé. Les résultats EDS et DRX montrent clairement une évolution de la composition et de la structure de la cible composite après 14 dépôts. Cette modification peut s'interpréter en considérant une diffusion d'atomes de lanthane au sein de celle-ci. Ce phénomène devrait a priori s'amplifier au fur et à mesure de l'utilisation de la cible, expliquant ainsi l'évolution du rapport La/Cu mesuré en surface des revêtements (cf. Figure III-14). En conclusion, une cible commerciale de composition moyenne La_{0,66}Cu_{0,33} ne peut pas être considérée pour la synthèse reproductible de films de cuprate de lanthane à composition constante.

III.A.4) Procédé utilisant une cible céramique

Comme pour le procédé utilisant une cible composite, la composition du film élaboré en pulvérisant une cible de cuprate de lanthane est principalement influencée par la composition de la cible. De même que pour les procédés précédents, l'influence de l'intensité appliquée à la cible de La₂CuO₄ sur le rapport atomique La/Cu a été étudiée (Figure III-17). Quelle que soit la valeur de l'intensité, les films présentent un rapport La/Cu nettement inférieur à 2 (de l'ordre de 1,6 à 1,7 environ). De ce fait, une cible céramique ne pourrait donc pas être utilisée pour élaborer des films de cuprate de lanthane. Pour obtenir la stœchiométrie souhaitée, l'ajout d'une faible quantité de lanthane est nécessaire. Nous sommes donc dans le cas inverse de celui rencontré avec le procédé de co-pulvérisation. La quantité de lanthane à ajouter par co-pulvérisation est tellement faible qu'elle en devient difficilement contrôlable. A défaut d'utiliser un procédé de co-pulvérisation (La + La₂CuO₄), il faudrait employer une cible de composition moyenne La_{2,35}CuO₄ pour obtenir la stœchiométrie souhaitée dans les films [8]. Dans cet objectif, nous avons mélangé de la poudre de CuO et de La₂O₃ pour obtenir une cible présentant un rapport atomique La/Cu de 2,35. Mais les résultats obtenus en termes de dépôt n'ont pas été jugés satisfaisant du fait de la faible vitesse de dépôt (30 nm/h). D'autre part, les films élaborés par la pulvérisation d'une cible compactée ayant un rapport atomique La/Cu de 2,24 ont une valeur de 1,33 dans le meilleur cas. Toutefois ces faibles valeurs de rapport La/Cu pourraient provenir d'une erreur de mesure liée à la très faible valeur de l'épaisseur des revêtements.

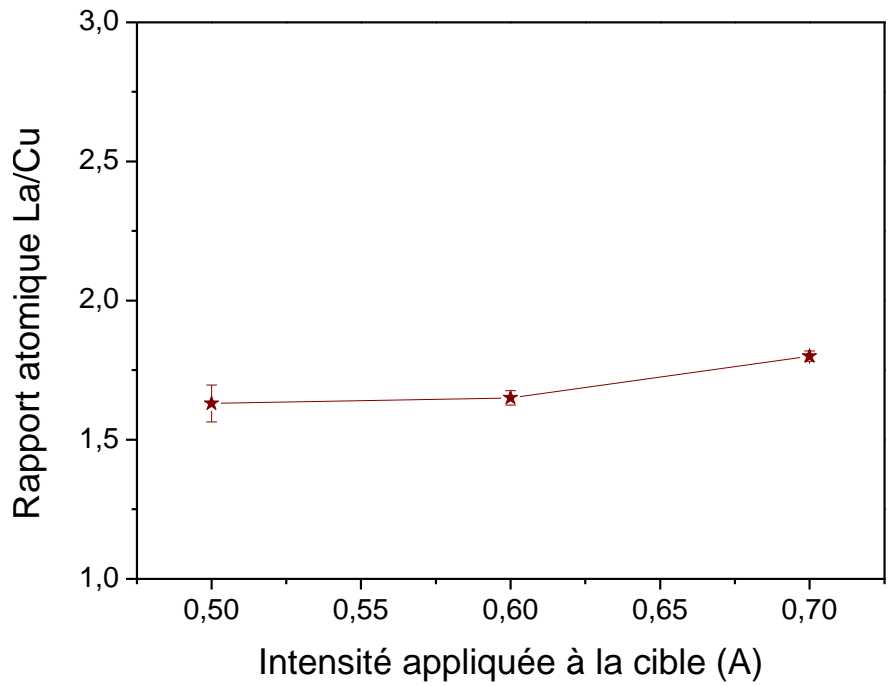


Figure III-17: Effet de l'intensité appliquée à la cible céramique La_2CuO_4 sur le rapport atomique des films. Conditions : $d_{cs} = 70$ mm, $Q(\text{Ar}) = 20$ sccm et $P = 1$ Pa.

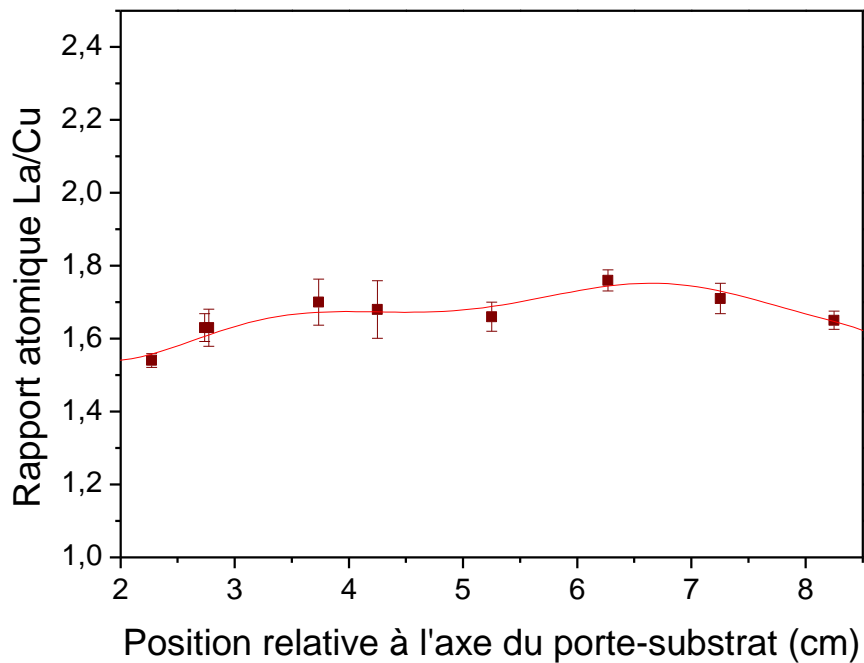


Figure III-18: Homogénéité en composition chimique des films élaborés à partir d'une cible céramique de La_2CuO_4 . Conditions : $I=0.5\text{A}$, $d_{cs} = 70$ mm, $Q(\text{Ar}) = 20$ sccm et $P = 1$ Pa.

Comme pour les autres dépôts, nous avons étudié l'homogénéité du film obtenu par ce procédé. La Figure III-18 présente le rapport atomique en La/Cu en fonction de la position des

échantillons sur le porte-substrats. La zone homogène en composition est de 4,7cm, elle est la plus étendue de tous les procédés. Concernant l'intervalle entre le maximum et le minimum du rapport La/Cu, celui-ci est de 0,22. Cette valeur est la plus faible obtenue pour les 4 variantes de procédés étudiées dans le cadre de cette thèse. Comme la composition des films n'est pas en adéquation avec la stœchiométrie du composé La_2CuO_4 , nous avons co-pulvérisé une cible de lanthane avec la cible de cuprate.

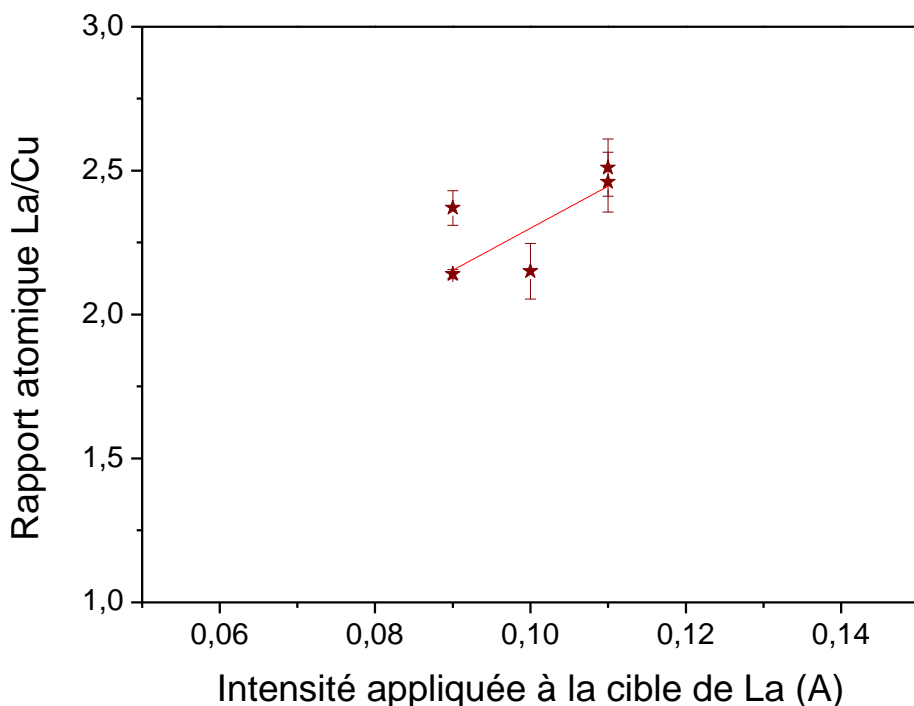


Figure III-19: Influence de l'intensité appliquée à la cible de lanthane sur le rapport atomique La/Cu de films élaborés par co-pulvérisation d'une cible de La_2CuO_4 et de La. Conditions : $d_{\text{csLa}_2\text{CuO}_4} = 70 \text{ mm}$; $d_{\text{csLa}} = 70 \text{ mm}$, $Q(\text{Ar}) = 20 \text{ sccm}$, $Q(\text{O}_2) = 7 \text{ sccm}$ et $P = 1 \text{ Pa}$.

La Figure III-19 présente l'effet de l'intensité appliquée à la cible de lanthane sur la composition des films obtenus en co-pulvérisant une cible de cuprate de lanthane et une cible de lanthane. L'apport supplémentaire en lanthane devrait permettre de compenser la sous-stœchiométrie en La obtenue dans le cas de la pulvérisation non réactive d'une cible de La_2CuO_4 . Toutefois cet apport en lanthane métallique nécessite aussi d'introduire une quantité supplémentaire d'oxygène dans le réacteur pour pouvoir oxyder totalement les atomes pulvérisés. Les manipulations réalisées en co-pulvérisant des cibles de La et de La_2CuO_4 se sont donc déroulées en conditions réactives avec un débit d'oxygène fixé à 7 sccm. L'application d'une intensité faible sur la cible de lanthane (environ 0,1 A) permet de faire passer le rapport La/Cu à des valeurs légèrement supérieures à 2. Toutefois l'évolution

Chapitre III : Composition, structure et reproductibilité des revêtements

présentée sur la Figure III-19 ne met pas en évidence la possibilité de contrôler efficacement la composition des films. Ce point s'explique en considérant une faible reproductibilité de ce procédé qui pourrait être due à la faible valeur d'intensité employée pour la cible de lanthane. En effet, le générateur DC pulsé que nous utilisons ne permet d'amorcer une décharge que pour des valeurs de courant supérieures à 0,05 A. Les valeurs utilisées dans notre étude sont donc juste supérieures à cette valeur.

III.A.5) Bilan de l'influence du procédé de dépôt sur la zone uniforme en composition et en épaisseur

Nous avons défini dans le chapitre II, la zone uniforme en épaisseur obtenue pour chacun des procédés. Ces résultats sont récapitulés avec ceux obtenus pour la zone homogène en composition dans le Tableau III- 1. Pour les 4 procédés, la taille de la zone homogène en épaisseur est tout à fait comparable à celle de la zone homogène en composition chimique. Nous conservons donc le résultat obtenu dans le chapitre II : le procédé utilisant la cible céramique présente une homogénéité nettement plus grande que celle des trois autres. Le résultat le plus surprenant que nous n'arrivons pas à expliquer est celui du décalage important entre la position des zones homogène en épaisseur et en composition pour les films élaborés selon le procédé utilisant une cible composite.

Procédé	Position zone homogène en composition (rayé, cm) Position zone uniforme en épaisseur (unie, cm)	Distance cible-substrat (mm)
Co-pulvérisation		92 Cuivre
		48 Lanthane
Anneau		70
Composite		48
Céramique		70

Tableau III- 1 : tableau présentant les zones uniformes en épaisseur et en composition chimique.

III.B) Revêtements bruts d'élaboration

Nous avons précisé dans ce chapitre et dans le précédent, l'effet que les conditions expérimentales ont sur l'épaisseur et la composition des films. Nous allons à présent regarder quels sont les effets que ces conditions ont sur la structure des dépôts. Dans un premier temps, la structure des films bruts d'élaboration est analysée. Les caractéristiques des films analysés sont présentées dans le Tableau III- 2. Nous avons montré dans les paragraphes précédents que les quatre variantes de procédés utilisées sont peu reproductibles. Dans l'objectif de présenter la structure et la morphologie des films bruts de dépôt de stœchiométrie proche de La_2CuO_4 , nous avons choisi des conditions permettant d'atteindre un rapport atomique La/Cu proche de 2. Ce choix explique pourquoi les conditions de synthèse comme par exemple la pression de dépôt peuvent être aussi différentes (de 1 à 4 Pa). Toutefois, les informations rapportées pour ces 4 échantillons témoins sont généralisables à d'autres échantillons.

Procédé	Pression (Pa)	Epaisseur (nm)	Rapport atomique La/Cu	Substrat
Co-pulvérisation	2	1300	2,18	Silicium et verre
Anneau	1	1000	2,15	Silicium et verre
Composite	4	1000	2,05	Silicium et verre
Céramique	1	650	2,03	Silicium et verre

Tableau III- 2 : Quelques caractéristiques des films issus des différents procédés étudiés dans le cadre de ce chapitre.

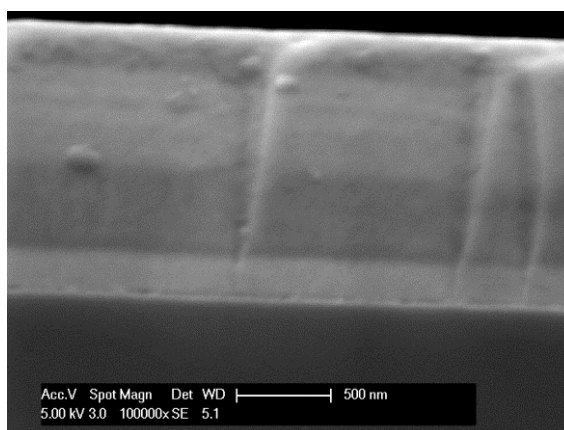


Figure III- 20: micrographie en section transverse d'un film déposé par le procédé de co-pulvérisation.

Les films bruts d'élaboration ont été observés en section transverse. Ces revêtements présentent tous une morphologie dense sans microstructure apparente. Ce type de morphologie est classiquement rencontré pour des films céramiques amorphes [9][10]. La Figure III- 20 présente un exemple de ce type de morphologie obtenue pour un film déposé par co-pulvérisation réactive d'une cible de La et de Cu. Compte tenu de cette morphologie, les films présentent tous un aspect de surface lisse hormis quelques défauts de croissance.

Pour connaître la structure des films bruts de dépôt, une analyse en diffraction des rayons X en configuration $\theta/2\theta$ est présentée sur la Figure III- 21 pour chacun des 4 procédés. Quel que soit le mode d'élaboration, ces diffractogrammes présentent la même allure. Une large bosse de diffusion est observable sur les diffractogrammes entre environ 26 et 35°. Ce résultat est caractéristique de films amorphes ou très mal cristallisés. Le dépôt de matériaux céramiques contenant plusieurs métaux en conditions réactives conduit fréquemment à des films amorphes [11] [12][13]. En effet, la pulvérisation d'oxydes sans chauffage intentionnel du porte-substrats, dans le cas de matériaux à plusieurs métaux, nécessite une énergie supplémentaire pour autoriser la cristallisation des films [14].

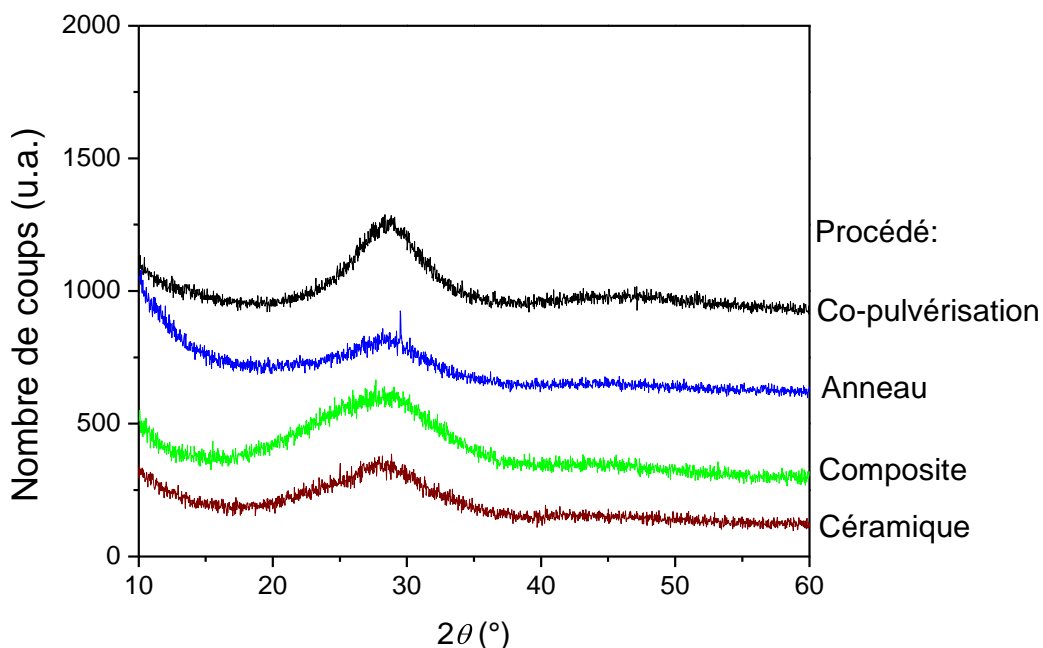


Figure III- 21: Diffractogrammes réalisés en configuration $\theta/2\theta$ obtenu pour des films bruts de dépôt pour les différents procédés.

L'analyse en DRX des échantillons bruts de dépôts nous a permis d'observer leur caractère amorphe. Dans l'objectif de cristalliser les différents revêtements, il est donc

Chapitre III : Composition, structure et reproductibilité des revêtements

nécessaire de réaliser des traitements thermiques. Dans la littérature, les recuits de films de cuprate de lanthane s'échelonnent entre 550°C et 900°C pour des durées comprises entre 2 et 150 heures. Cependant, ces recuits n'ont pas tous pour objectif de cristalliser La_2CuO_4 . Par exemple, les recuits réalisés à 900°C ont pour but de contrôler la quantité d'oxygène dans les films [14], [15], [16], [17]. Dans le cas de la cristallisation, les recuits sont par exemple réalisés à 600°C [18] ou à 950°C pendant deux heures avec une étape d'une heure à 800°C [19]. Notre objectif étant de cristalliser nos revêtements, nous avons choisi de réaliser des traitements thermiques à basse température (au voisinage de 600 °C) pendant deux heures. La structure cristalline et la cristallisation des films après recuit seront discutées dans le chapitre IV.

III.C) Conclusion

Lors de cette étude, quatre procédés ont été utilisés afin d'élaborer les films de cuprate de lanthane. Différents paramètres nous ont permis une évaluation et une comparaison de ces différents procédés, ils sont de trois ordres : homogénéité de composition chimique, reproductibilité et structure cristallographique.

Concernant l'homogénéité en composition des films, le procédé utilisant une cible céramique est celui présentant la plus grande uniformité en composition chimique et en épaisseur.

Concernant la reproductibilité, pour les 2 premiers procédés (co-pulvérisation et cible composite), la reproductibilité peut être qualifiée de piètre. Pour le cas de la co-pulvérisation, cela est due à la trop grande différence de vitesse de dépôt entre le lanthane et le cuivre. Pour le procédé utilisant une cible composite, la diffusion du lanthane dans la cible composite induit une variation continue de la concentration de surface et donc de la composition du dépôt. Le procédé utilisant l'anneau de cuivre présente une reproductibilité légèrement supérieure à celle des deux précédents procédés. Toutefois, la non-reproductibilité résulte probablement du dépôt de cuivre dans la zone d'érosion de la cible. Le procédé utilisant une cible céramique présente quant à lui une bonne reproductibilité dans le cas où l'on utilise seulement une cible de La_2CuO_4 . Cependant, elle ne permet pas d'obtenir un film à la stœchiométrie souhaitée. La compensation de la perte de lanthane par la co-pulvérisation avec une cible de lanthane permet d'obtenir la stœchiométrie mais la reproductibilité semble délicate. Seule l'utilisation d'une cible céramique sur-stœchiométrique en lanthane permettrait l'obtention de films à la composition souhaitée de façon reproductible.

Concernant la morphologie des films, quel que soit le procédé, aucune microstructure n'est observée pour des échantillons bruts de dépôt. Tous les films bruts d'élaboration sont amorphes aux rayons X et nécessitent un recuit dans l'air à 600 °C.

Le chapitre suivant est consacré à l'étude de la cristallisation des films de cuprate de lanthane. Dans cet objectif, nous avons choisi de ne présenter que des exemples tirés de films élaborés soit avec le procédé utilisant un anneau de cuivre soit avec le procédé utilisant une cible céramique car ces procédés présentent les moins mauvaises reproductibilités.

Chapitre III : Composition, structure et reproductibilité des revêtements

Références bibliographiques

- [1] J. C. Nie, A. Sundaresan, A. K. Hayashi, Y. Ishiura, et H. Ihara, « Stoichiometry and thickness distribution of BaCuO₂ and CaCuO₂ thin films by off-axis RF sputtering », *Thin Solid Films*, 2001, vol. 389, p. 261–266,
- [2] O. Milton, *The materials science of thin films*. Academic press, 2002.
- [3] F. Sanchette, T. Czerwiec, A. Billard, et C. Frantz, « Sputtering of Al-Cr and Al-Ti composite targets in pure Ar and in reactive Ar-N₂ plasmas », *Surface and Coatings Technology*, 1997, vol. 96, p. 184–190.
- [4] D R. Lire, *Handbook of chemistry and physics*, 75 th. Cleveland, Ohio: CRC press, 1994.
- [5] F. Sanchette « Synthèse et caractérisation de dépôts Al-Cr(N) et Al-Ti(N) obtenus par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive », Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 1996.
- [6] H. Okamoto, « Cu-La (Copper-Lanthanum) », *Journal of Phase Equilibria*, 2001, vol. 22, p. 594-595.
- [7] L. H. Bennett, *Binary alloys phase diagrams*, ASM International., vol. 1, 2 vol. Ohio: Thaddeus B. Massalski, 1986.
- [8] J.-J. Bessot, « dépôts par pulvérisation cathodique », *Technique de l'ingénieur, [Archives] Traitements des métaux*, n°. 1657, p. 1-24.
- [9] R. Arnell et P. Kelly, « Recent advances in magnetron sputtering », *Surface and Coatings Technology*, 1999, vol. 112, p. 170-176.
- [10] C. Y. Ma, P. Briois, J. Böhlmark, F. Lapostolle, et A. Billard, « La_{9.33}Si₆O₂₆ electrolyte thin films for IT-SOFC application deposited by a HIPIMS/DC hybrid magnetron sputtering process », *Ionics*, 2008, vol. 14, p. 471-476.

Chapitre III : Composition, structure et reproductibilité des revêtements

[11] C. Petitjean, D. Horwat, J.F. Pierson, « Structure-properties relationship in reactively sputtered Ag-Cu-O films », *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, vol. 42, p. 025304.

[12] S.-C. Wang, K.-Y. Liu, et J.-L. Huang, « Tantalum oxide film prepared by reactive magnetron sputtering deposition for all-solid-state electrochromic device », *Thin Solids Films*, 2011, vol. 520, p. 1454-1459.

[13] J. D. Wang, B., Bates, J.B., Hart, F.X., Sales, B.C., Zuhr, R.A., Robertson, « Characterization of thin-film rechargeable lithium batteries with lithium cobalt oxide cathodes », *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, vol. 143, p. 3203-3213.

[14] G. Q. Zhang, X. L. Lu, J. F. Qu, W. Wang, G. Li, et X. G. Li, « Solution Phase Synthesis of Superconducting La₂CuO₄ Microspheres », *Materials Science Forum*, 2007, vol. 546-549, p. 2071-2074.

[15] J. W. Rogers, N. D. Shinn, J. E. Schirber, E. L. Venturini, D. S. Ginley, et B. Morosin, « Identification of a superoxide in superconducting La₂CuO_{4+δ} by x-ray photoelectron spectroscopy », *Physical Review B*, 1988, vol. 38, p. 5021-5024.

[16] M. F. Hundley, R. S. Kwok, S.-W. Cheong, J. D. Thompson, et Z. Fisk, « Anisotropic electronic and thermal transport properties of lightly oxygen-doped La₂CuO_{4+δ} », *Physica C: Superconductivity*, 1991, vol. 172, p. 455 - 464.

[17] R. P. Rapp, A. Mehtan, J. F. DiCarlo, et A. Navrotsky, « La₂CuO_{4+δ}: Synthesis under high oxygen pressure and study of phase relations and energetics », *Journal of Materials Research*, 1994, vol. 9, p. 8-12.

[18] P. Briois, J. C. Oliveira, F. Lapostolle, F. Perry, A. Billard, et A. Cavaleiro, « Synthesis and electrical properties of Ln₂CuO_{4+δ} (Ln: Nd or La) mixed conductor sputter deposited coatings », *Ionics*, 2008, vol. 14, p. 455-461.

[19] M. Saadat, A. E. George, et K. C. Hewitt, « Densely mapping the phase diagram of cuprate superconductors using a spatial composition spread approach », *Physica C: Superconductivity*, 2009.

Chapitre VI :
Effet de la composition et de la
nature du substrat sur la
cristallisation des films de
cuprate de lanthane

Chapitre IV: Effet de la composition et de la nature du substrat sur la cristallisation des films de cuprate de lanthane

Le chapitre III portait sur les différents procédés utilisés et leur influence sur l'uniformité, l'homogénéité, la reproductibilité, la structure et la morphologie des films. Nous avons pu mettre en évidence que le procédé avait une faible influence sur la structure cristalline des films. D'autres paramètres peuvent influencer les caractéristiques des films de cuprate de lanthane (taille de grains, paramètres de maille, température de début de cristallisation). Ainsi dans un premier temps, l'effet de la composition chimique des films sur leur structure sera considéré, puis dans un deuxième temps, l'effet de la nature du substrat sera examiné.

IV.A) Structure cristalline des revêtements

IV.A.1) Caractérisation d'une poudre commerciale de cuprate de lanthane

Nous avons vu dans le chapitre I, que La_2CuO_4 peut cristalliser sous deux structures très proches: orthorhombique et quadratique. Jusqu'à présent nous nous sommes concentrés sur l'élaboration des films. Afin de mieux observer et de pouvoir déterminer la structure de la phase élaborée dans nos revêtements après recuit, nous avons caractérisé de la poudre commerciale de cuprate de lanthane à température ambiante.

En plus de présenter le diffractogramme à température ambiante de la poudre commerciale, la Figure IV- 1 présente également les diffractogrammes théoriques des phases orthorhombique et quadratique de cet oxyde. Compte tenu de leur système cristallin, ces diffractogrammes théoriques diffèrent essentiellement par la présence de pics dédoublés ou non au voisinage de 33° et 43° . En revanche, l'examen des intensités relatives de ces diffractogrammes montre qu'il est délicat de pouvoir différencier ces deux phases par ce moyen. L'analyse du diffractogramme de la poudre commerciale à température ambiante met clairement en évidence la présence de doublets vers 33° et 43° , caractéristiques de la forme orthorhombique du cuprate de lanthane. Ces pics correspondent aux plans (200), (020), (024) et (204). Ce résultat démontre clairement le caractère orthorhombique de la structure de la poudre commerciale à température ambiante. En effet, dans la littérature, certains auteurs identifient la

structure orthorhombique via la diffraction des rayons X grâce au dédoublement des pics correspondants aux plans ci-dessus et aux plans (133)-(313) [1][2] .

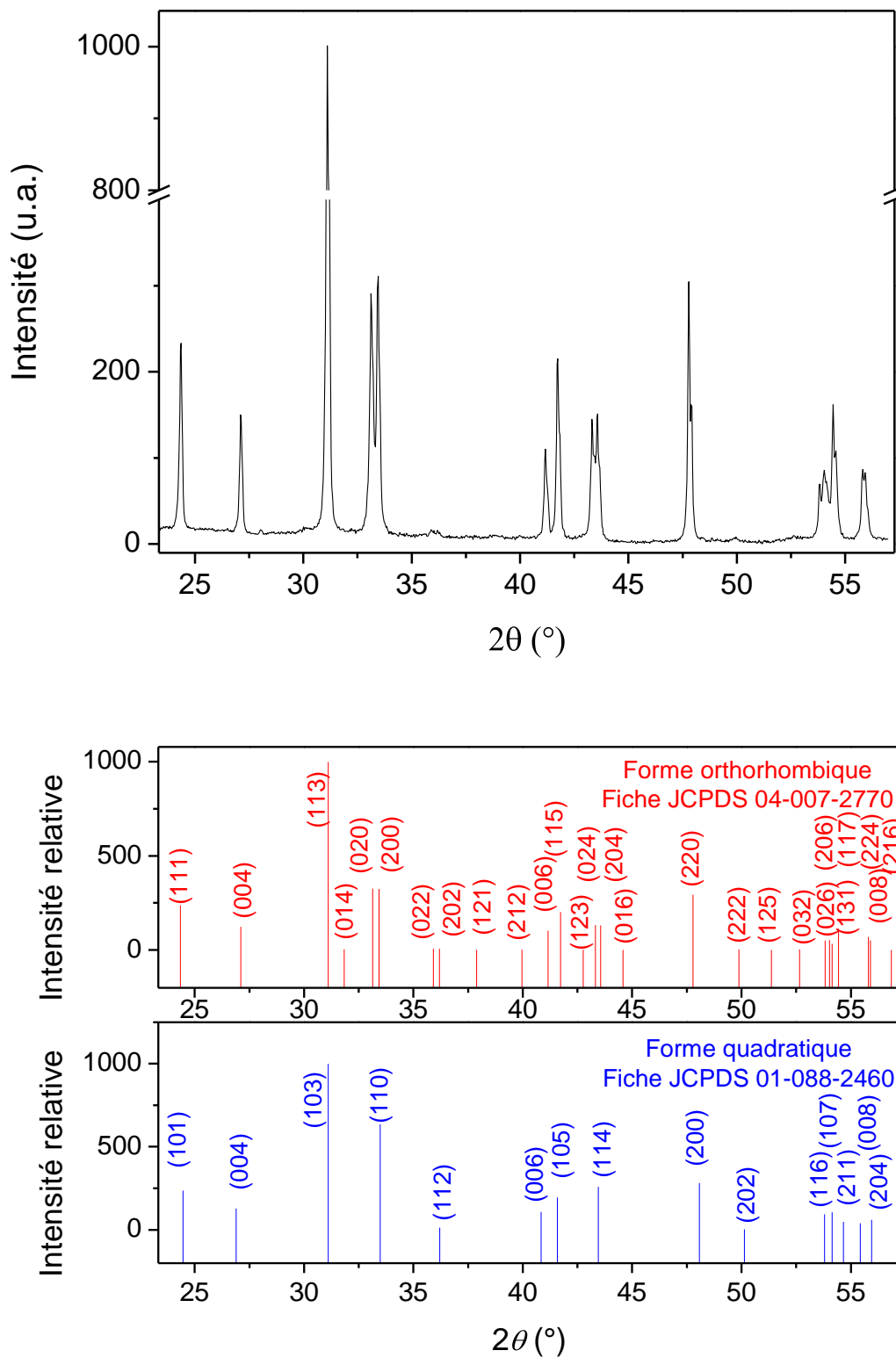


Figure IV- 1: Diffractogramme des rayons X obtenu sur de la poudre de La_2CuO_4 commerciale non recuite en configuration $\Theta/2\Theta$ et spectres théoriques des formes orthorhombique et quadratique de LaCuO_4 .

La Figure IV- 2 présente le diffractogramme des rayons X obtenu pour la poudre de La_2CuO_4 lors d'un recuit *in situ* à 300 °C. A cette température, les pics à 33,1° et 43,3° ne sont plus dédoublés et ont été attribués aux plans (110) et (114) de la phase quadratique. De plus, l'intensité relative de ces pics coïncide avec l'intensité obtenue dans le cas d'une phase quadratique.

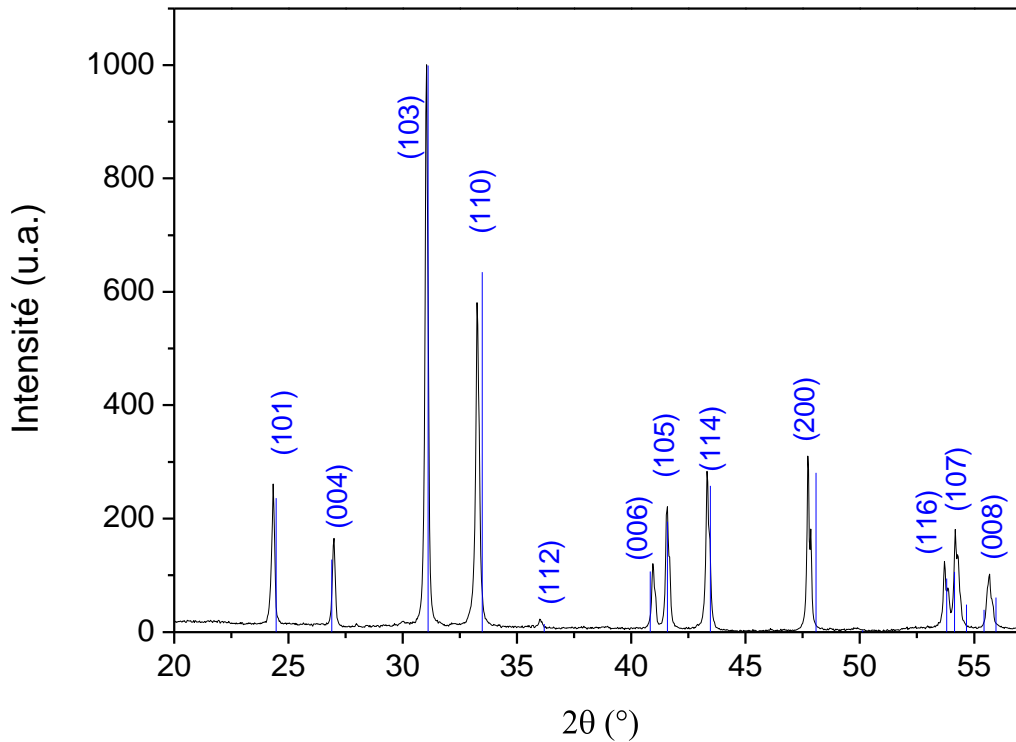


Figure IV- 2 : Diffractogramme obtenu sur de la poudre de La_2CuO_4 lors d'un recuit *in situ* sous air à la température de 300 °C.

Dans le cas de la poudre, le changement de structure est clairement visible et intervient à une température comprise entre 200 et 300 °C (le pas de notre série d'analyses étant de 100 °C). Dans le cas de La_2CuO_4 stœchiométrique, la température de transition relevée dans la littérature est voisine de 250 °C [3], c'est-à-dire comparable à ce que nous avons observé pour la poudre commerciale. Dans le cas des films étudiés dans ce travail de thèse, la distinction entre les deux formes cristallographiques du cuprate de lanthane est nettement plus difficile. En effet, certains effets intrinsèques aux films ou aux nanocristaux, donc non présents dans la poudre rendent délicat l'interprétation des diffractogrammes. La taille de grains, la présence d'une orientation préférentielle ainsi que la présence de contraintes peuvent élargir les pics de diffraction et modifier l'intensité relative et la position des pics [4][5].

IV.A.2) Analyse DRX de la cible et d'un film de La_2CuO_4

La cible de pulvérisation en La_2CuO_4 a été caractérisée par diffraction des rayons X (figure IV.3). Les différences entre le diffractogramme obtenu sur la cible de La_2CuO_4 et celui obtenu sur poudre illustrent les effets discutés précédemment. Le premier effet observable est l'élargissement des pics dû à la taille de grains calculée à partir de la formule de Scherrer [6][5]. Une taille de 108 nm a été calculée pour la cible de La_2CuO_4 . Cette taille de grain est suffisante, pour commencer à observer un recouvrement des pics à $33,1^\circ$, $33,4^\circ$ et à $43,3^\circ$, $43,5^\circ$ de façon à modifier la forme de ces pics. Toutefois, le dédoublement des pics est encore observé. En revanche, lorsque la taille des grains sera inférieure à une valeur critique calculée à 50 nm pour nos conditions expérimentales, le recouvrement des pics sera tel que l'on ne pourra plus distinguer les deux pics. Cette valeur critique a été estimée en utilisant le critère de Rayleigh où la largeur à mi-hauteur critique a été définie comme étant égale à la différence entre les positions des pics (020) et (200). Cette largeur à mi-hauteur critique a ensuite été introduite dans la formule de Scherrer pour estimer la taille de grain critique.

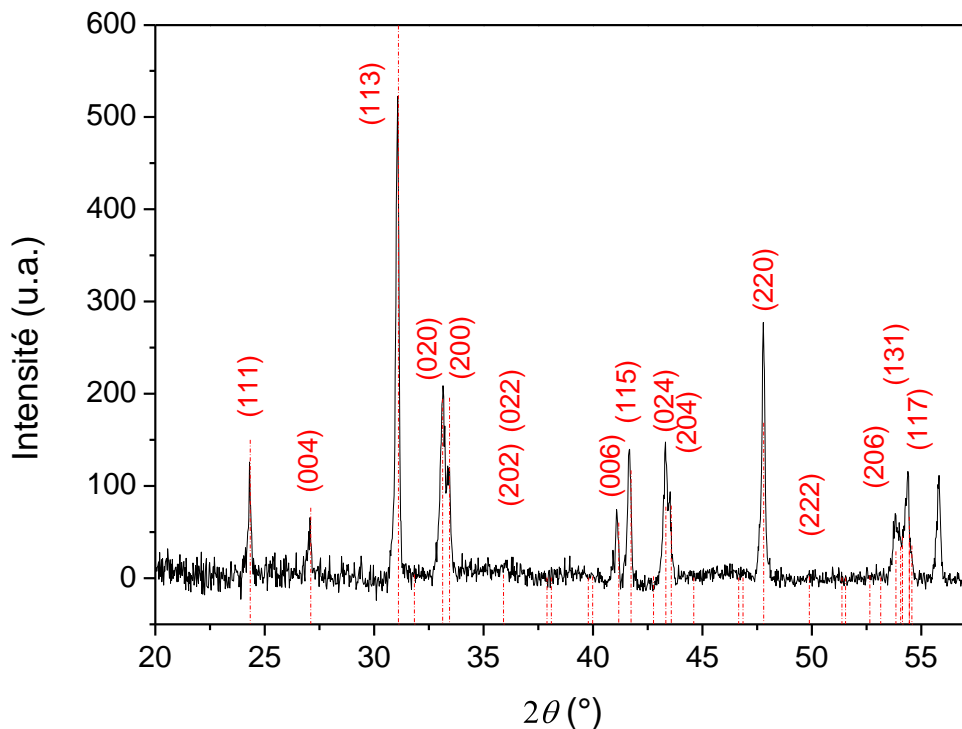


Figure IV- 3 : Diffractogramme des rayons X d'une cible de La_2CuO_4 .

Si l'on s'intéresse à l'intensité des pics de diffraction, celle du plan (020) est légèrement plus importante que celle du plan (200). Il en est de même avec les plans (024) et (204). Cela pourrait s'expliquer par l'existence d'une très légère orientation préférentielle des grains, mais la présence de phase quadratique ne serait pas à exclure. Cependant, comme le dédoublement des pics vers 33° est clairement mis en évidence, et en accord avec les résultats obtenus avec la poudre, la cible de cuprate de lanthane est très probablement cristallisée dans une structure majoritairement de type orthorhombique.

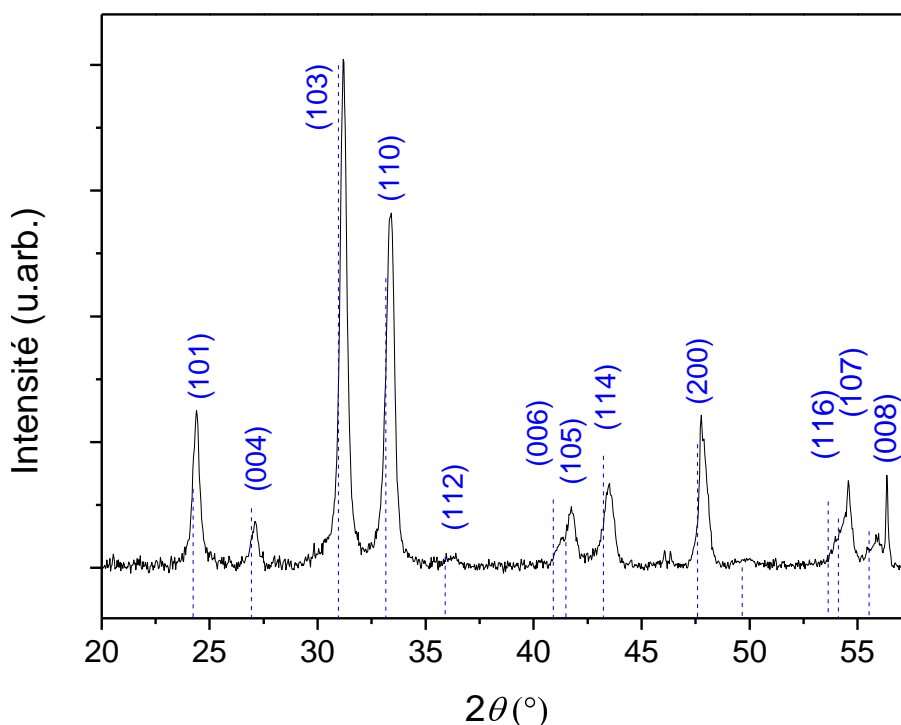


Figure IV- 4 : Diffractogramme des rayons X à la température ambiante d'un film de La_2CuO_4 de rapport atomique La/Cu=1,60 élaboré sur silice fondue par le procédé anneau. L'indexation proposée correspond à la forme quadratique.

Si l'on discute maintenant de diffractogrammes obtenus sur nos films (Figure IV- 4), une difficulté d'interprétation supplémentaire vient de la plus faible taille de grains de notre film (28 nm) que dans la poudre (130 nm). Ainsi les pics de diffraction sont plus larges et moins bien définis. L'exemple du pic à 43° nous permet de voir que l'on observe qu'un seul pic. Cependant ce pic est large et a une intensité comparable à celle répertoriée pour la phase orthorhombique. Dans le cas du pic à 33°, un seul pic est présent mais son intensité est plutôt caractéristique de la phase quadratique. Cette différence d'intensité peut provenir de la nature de la phase constitutive du film et/ou à une possible texture du film. En effet, si tous les pics sont observables, l'intensité est légèrement différente de celle observée pour des poudres.

Afin de déterminer la structure de nos films, le pic à 33° a été ajusté par une ou plusieurs fonctions de Voigt (Figure IV- 5). Dans le cas où deux Voigt sont utilisées, les pics ont des largeurs à mi-hauteur différentes ($0,349^\circ$ pour la part gaussienne et $0,118^\circ$ pour la part Lorentzienne pour le pic de gauche et $0,118^\circ$ pour la part gaussienne et $0,241^\circ$ pour la part Lorentzienne pour le pic de droite). Le coefficient d’ajustement (R^2) est de 0,9952. Dans l’hypothèse où l’échantillon serait orthorhombique, les deux pics devraient avoir une largeur à mi-hauteur quasi-identique. De ce fait, la formation d’une structure majoritairement orthorhombique dans nos films semble peu probable. Dans le cas où une seule fonction de Voigt est utilisée, la courbe est certes moins bien ajustée (R^2 de 0,98589), mais reste très proche du pic expérimental. Cette solution semble donc être plus adaptée et laisse penser que le film serait majoritairement quadratique.

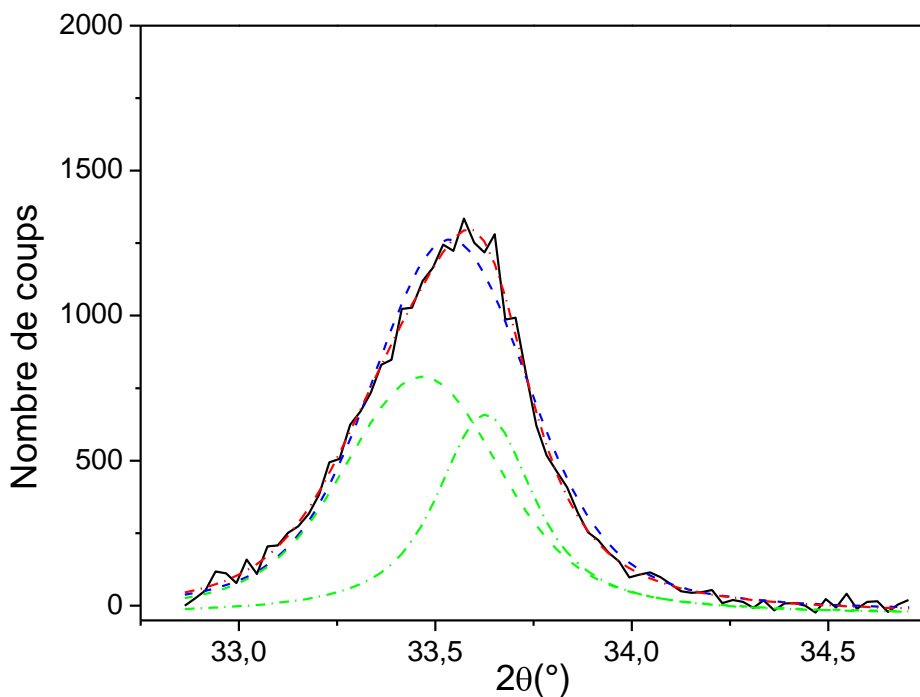


Figure IV- 5 : grossissement sur le diffractogramme présenté en figure IV - 4 ajusté par des fonctions de Voigt. En noir la courbe expérimentale, en tiret bleu celle correspondant à l’ajustement avec un pic et en tiret-point rouge à la résultante de l’ajustement par deux pics (individuellement en tiret vert).

IV.A.3) Analyse par microscopie électronique à transmission.

Le même échantillon que celui caractérisé dans le paragraphe IV.A.2 a été analysé au microscope électronique en transmission (Figure IV- 6, et Figure IV- 7). En fonction de la zone analysée de l’échantillon, nous avons pu mettre en évidence quelques différences notamment au niveau des clichés de diffraction électronique. Dans une première zone, le cliché présente

a)

Chapitre IV : Effet de la composition et de la nature du substrat sur la cristallisation...

clairement des anneaux fins caractéristiques de nanograins (environ 10 – 20 nm) désorientés les uns par rapport aux autres (Figure IV- 6). Compte tenu des similitudes entre les phases quadratique et orthorhombique, il est assez délicat d'indexer ces clichés en différenciant ces phases. Toutefois, en nous basant sur les résultats de diffraction des rayons X et sur les résultats obtenus en MET sur une deuxième zone de l'échantillon (Figure IV- 7), le cliché de diffraction présenté sur la Figure IV- 6 a pu être indexé selon la phase quadratique de La_2CuO_4 .

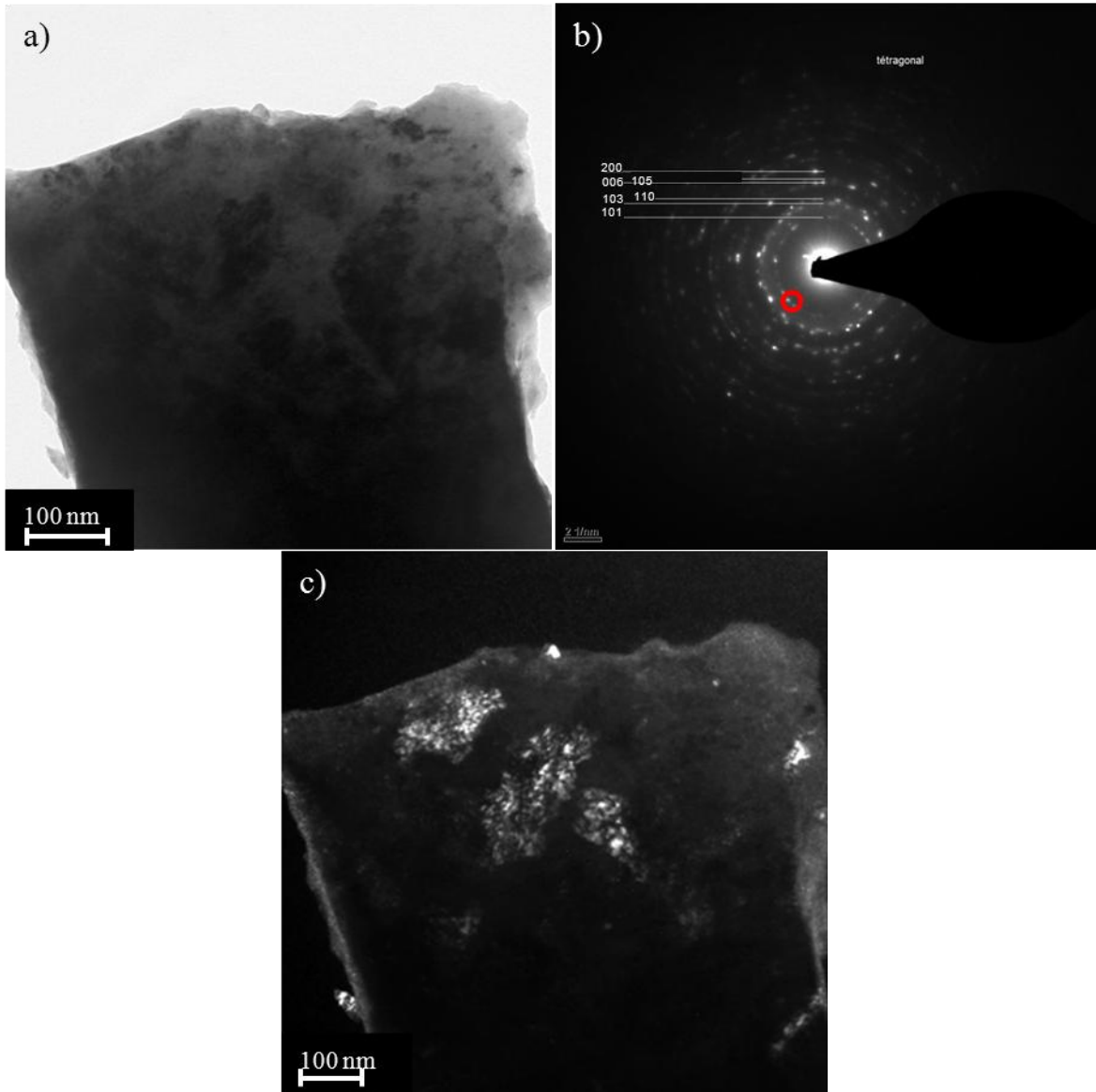


Figure IV- 6 : caractérisation par microscopie électronique en transmission de l'échantillon caractérisé par diffraction des rayons X a) fond clair, b) cliché de diffraction électronique indexé selon la structure quadratique et c) fond sombre associé.

Sur d'autres portions de l'échantillon, les clichés de diffraction présentent des tâches plus marquées, caractéristiques d'un matériau avec des grains plus gros (pouvant aller jusqu'à 50

nm) (Figure IV- 7). En plus de ces modifications de taille, le cliché de diffraction électronique comprend une tache de diffraction correspondant à une distance interréticulaire de 0,417 nm. Une telle distance n'est pas présente pour la phase quadratique mais elle correspond aux plans (012) du groupe d'espace Bmab. En diffraction des rayons X, le pic correspondant à ce plan n'est pas suffisamment intense pour être observable. Dans le cas de la microscopie électronique à transmission, un alignement du faisceau sur les grains permet de mettre en exergue ce plan.

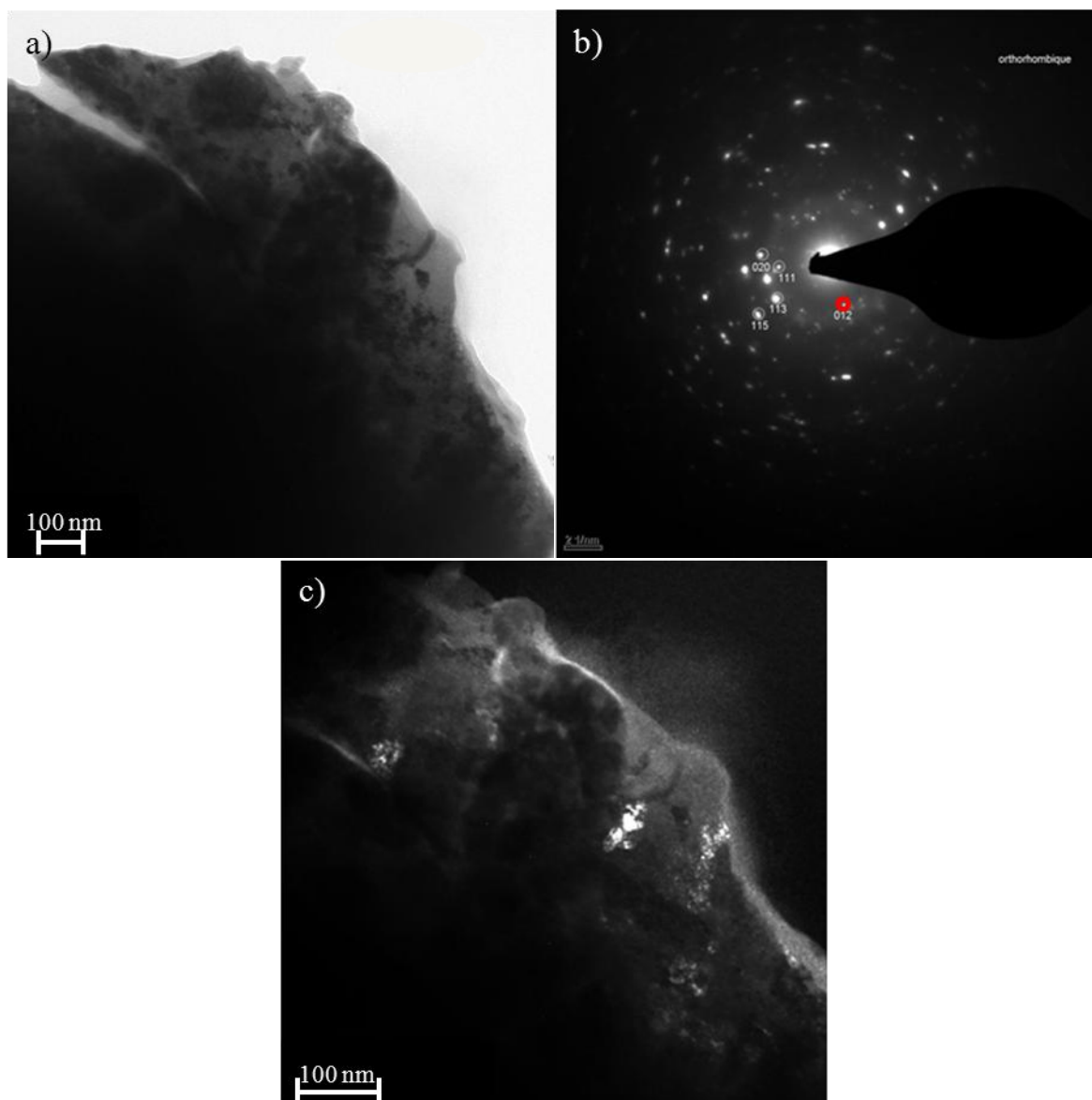


Figure IV- 7 : caractérisation par microscopie électronique en transmission de l'échantillon examiné par diffraction des rayons X sur les figures IV – 4 et IV – 5. a) fond clair, b) cliché de diffraction électronique indexé selon la structure orthorhombique et c) fond sombre associé.

Bien que la tache de diffraction correspondant aux plans orthorhombiques (012) nécessite un examen attentif des clichés de diffraction, il est relativement aisé de distinguer des

zones de l'échantillon riches en phase quadratique ou en phase orthorhombique. Nous avons en effet vérifié que la présence de la tache (012) s'accompagne systématiquement d'un cliché de diffraction présentant des taches plus marquées. Une analyse de plusieurs zones de l'échantillon démontre que la phase majoritaire dans nos films est de type quadratique. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par diffraction des rayons X. Toutefois, le diagramme de phases du système La-Cu-O précise que la forme stable du cuprate de lanthane à température ambiante correspond à la forme orthorhombique. Classiquement, trois facteurs sont connus pour stabiliser à température ambiante une phase hautes températures :

- Les contraintes internes,
- La non-stœchiométrie,
- La taille de grains.

La pulvérisation cathodique est un procédé d'élaboration de matériaux connu pour introduire des contraintes internes. Celles-ci peuvent, en fonction des conditions de dépôt, dépasser plusieurs GPa que ce soit en tension ou en compression. Toutefois, comme la cristallisation de la phase quadratique nécessite un traitement thermique, une relaxation des contraintes intrinsèques est attendue. Cette dernière se manifeste notamment par la formation de défauts que nous détaillerons dans le chapitre V. Nous verrons notamment, que la nature du substrat influence le signe des contraintes. A titre d'informations, celles-ci sont de type compressive pour les substrats en acier et en silicium alors qu'elles sont de tension pour les substrats en silice fondue. Comme il ne semble pas probable de justifier de la stabilisation à basse température de la phase quadratique d'un côté par la présence de contraintes de tension pour certains substrats et d'un autre côté par des contraintes de compression pour d'autres substrats, la stabilisation de la phase quadratique ne résulte pas d'un effet des contraintes.

Comme pour de nombreux matériaux, de légères variations de stœchiométrie peuvent permettre de stabiliser d'autres formes cristallographiques du cuprate de lanthane (cf. chapitre I). L'addition d'oxygène dans le matériau tend à rendre la maille de La_2CuO_4 quadratique. De plus, l'un des effets de la pulvérisation cathodique magnétron est de pouvoir suroxyder les films, en particulier au vu des débits d'oxygène ici utilisés. Cependant, un recuit est réalisé afin de cristalliser les films. Ce recuit devrait ramener le matériau à l'équilibre thermodynamique. Cette hypothèse de stabilisation de la phase quadratique par non stœchiométrie en oxygène ne semble pas être l'hypothèse principale à considérer.

Lorsque deux phases cristallographiques présentent des énergies de surface différentes, il peut être possible d'en stabiliser une sélectivement en jouant sur la taille des grains.

L'exemple bien connu correspond à la zirconne où la phase quadratique peut être stable à température ambiante lorsque la taille des grains est inférieure à une vingtaine de nanomètres [7]. Dans notre cas, nous ne connaissons pas la taille de grain critique permettant de stabiliser la phase quadratique ni la taille des grains des deux phases considérées. Cependant, l'apparition d'anneaux dans le cas de la phase quadratique et non dans le cas de la phase orthorhombique, laisse penser que la taille des cristaux quadratiques est inférieure à celle des cristaux orthorhombiques. La stabilisation de la phase quadratique par la taille de grain semble plus plausible que les précédentes considérations.

Au vu de la faible quantité de la phase orthorhombique dans nos films, nous considérerons dans la suite de ce chapitre que nos échantillons sont quadratiques. Les diffractogrammes seront donc indexés dans la phase quadratique et les calculs de paramètres de mailles seront conduits en fonction de cette phase.

IV.B) Influence du procédé de dépôt sur la structure cristalline des films

De la même façon que pour les films bruts de dépôt (Figure III-21), une analyse en diffraction des rayons X en configuration $\theta/2\theta$ est utilisée afin de déterminer la structure des films issus des différents procédés (Figure IV- 8). Pour tous les procédés, ces diffractogrammes peuvent s'indexer en La_2CuO_4 en employant la structure quadratique. Les films ayant des épaisseurs différentes, la variation d'intensité entre les spectres est probablement due à cet effet. Cela entraîne entre autres une moins bonne résolution des spectres.

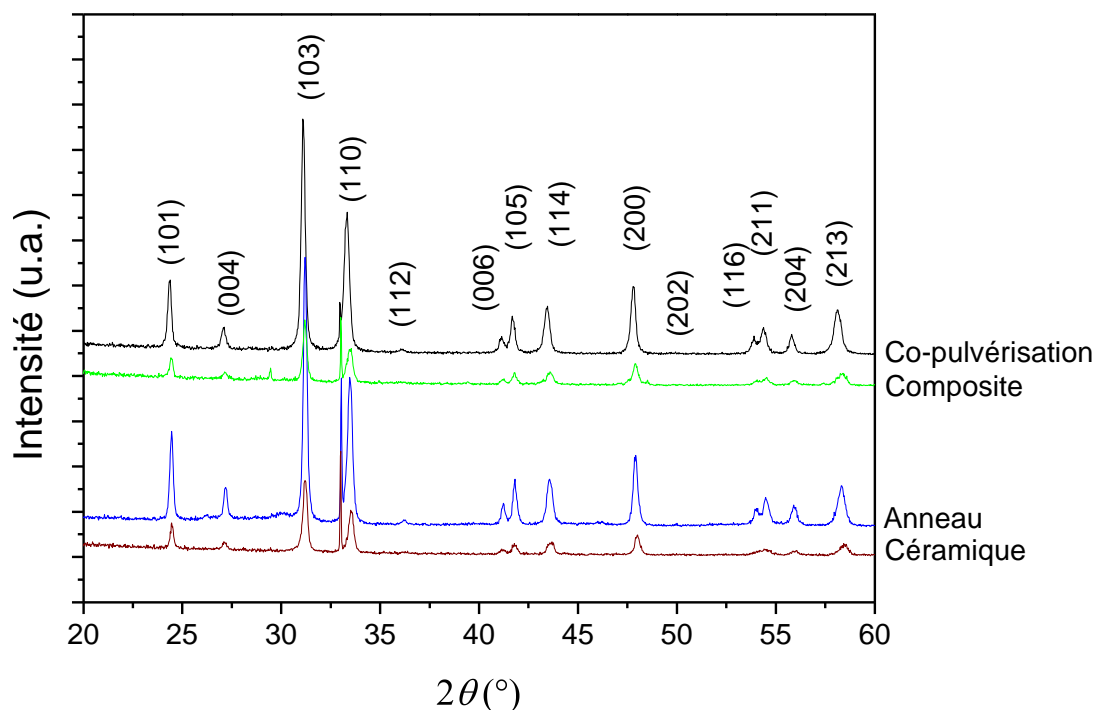


Figure IV- 8: Diffractogrammes obtenus en configuration $\theta/2\theta$ pour des films déposés sur Si et recuits à 600 °C pendant 2h.

Procédé	Taille de grain (nm)
Co-pulvérisation	38±10
Anneau de cuivre	39±10
Composite	42±10
Céramique	39±10

Tableau IV- 1: Tableau regroupant les moyennes des tailles de grains obtenus pour les différents procédés par la méthode de Scherer sur huit pics.

Les diffractogrammes issus des différents procédés sont très similaires. Les intensités relatives des pics sont quasiment les mêmes pour l'ensemble des diffractogrammes. La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction est sensiblement la même pour les 4 procédés. Les valeurs de taille moyenne des grains calculées à partir de la relation de Scherrer sont répertoriées dans le Tableau IV- 1. Les valeurs obtenues sont d'environ 40 nm et ne semblent pas dépendantes du procédé de dépôt.

Enfin, à partir du logiciel Celref, les paramètres de mailles ont été ajustés à l'aide de la fiche JCPDS 01-088-2460 et la position d'au minimum de six pics. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure IV- 9.

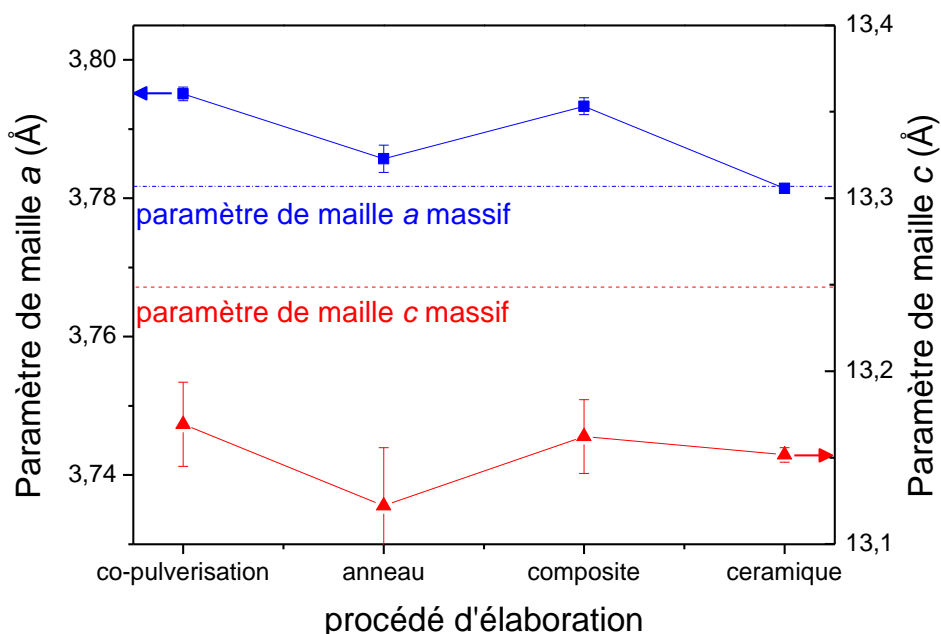


Figure IV- 9: Graphique présentant les paramètres de maille du cuprate de lanthane en fonction des procédés d'élaboration.

Le paramètre de maille c évolue entre la valeur de 13,1 et 13,14 nm mais reste très inférieur à celui répertorié dans la fiche JCPDS. Dans le cas du paramètre de maille a hormis pour le procédé céramique, sa valeur est supérieure à la valeur du massif. Le paramètre de maille des films s'approche de la valeur théorique dans le cas des procédés de co-pulvérisation et du procédé composite. Cependant, cet effet est plus un effet de composition qu'un effet de procédé. En effet, le rapport atomique de 2,15 est suffisant pour influencer les paramètres de mailles (loi de Vegard). L'évolution du paramètre de maille c peut aussi s'expliquer par une sous-stœchiométrie en oxygène. Cependant, l'évolution similaire du paramètre de maille a rend la première explication plus satisfaisante.

IV.C) Influence de la composition chimique des revêtements

Le caractère hors équilibre de la pulvérisation réactive permet d'élaborer des matériaux métastables. Par exemple, dans le cas des manganites de lanthane, Capon et al. ont montré qu'il était possible de déposer des films cristallisant dans la structure LaMnO_3 lorsque le rapport atomique La/Mn est compris entre 0,87 et 1,18 [8]. Dans l'objectif d'estimer la gamme de compositions accessibles pour le cuprate de lanthane, nous avons déposé des revêtements à l'aide du procédé utilisant un anneau de cuivre en modifiant son diamètre.

Les caractéristiques des films influencées par une variation du rapport atomique La/Cu exposées dans cette partie sont :

- la structure cristallographique,
- les paramètres de maille,
- la taille de grains et donc la microstructure.

IV.C.1) Structure cristalline des films

Nous avons montré dans le chapitre III, qu'une large fenêtre de compositions chimiques est accessible pour les films dans le système ternaire La-Cu-O. Une étude de l'effet de la composition sur la structure a pu être menée en recherchant la limite d'existence du domaine monophasé de La_2CuO_4 en fonction de la composition. Les différents échantillons ont été recuits à 600 °C puis observés à température ambiante en diffraction des rayons X (Figure IV-10). Pour des rapports La/Cu supérieurs à environ 1,5, les pics caractéristiques de la forme quadratique de La_2CuO_4 sont clairement observés à environ 24, 27, 31 et 33°.

La Figure IV- 11 présente le diffractogramme des rayons X du film où La/Cu = 2,96. Contrairement aux films dont le rapport La/Cu est voisin de 2, le diffractogramme du film présentant un rapport de 2,96 met en évidence deux phases. La première correspond au cuprate de lanthane. D'autres pics de plus forte largeur à mi-hauteur sont également détectés à 26,1, 29,9 et 46,0 °. Ces pics sont relatifs à un oxyde de lanthane de formule La_2O_3 . En effet, le rapport La/Cu de 2,96 laisse supposer qu'une phase riche en lanthane doit coexister avec La_2CuO_4 . Dans le cas de revêtements élaborés par un autre procédé que celui utilisant un anneau de cuivre, des rapports atomiques La/Cu compris entre 2,17 et 2,96 peuvent être obtenus. L'analyse par diffraction des rayons X de ces films montre que lorsque le rapport

La/Cu est supérieur à environ 2,4, les revêtements sont biphasés : La_2CuO_4 + La_2O_3 . Nous avons également pu remarquer que la taille des grains de La_2O_3 tend à augmenter avec le rapport La/Cu.

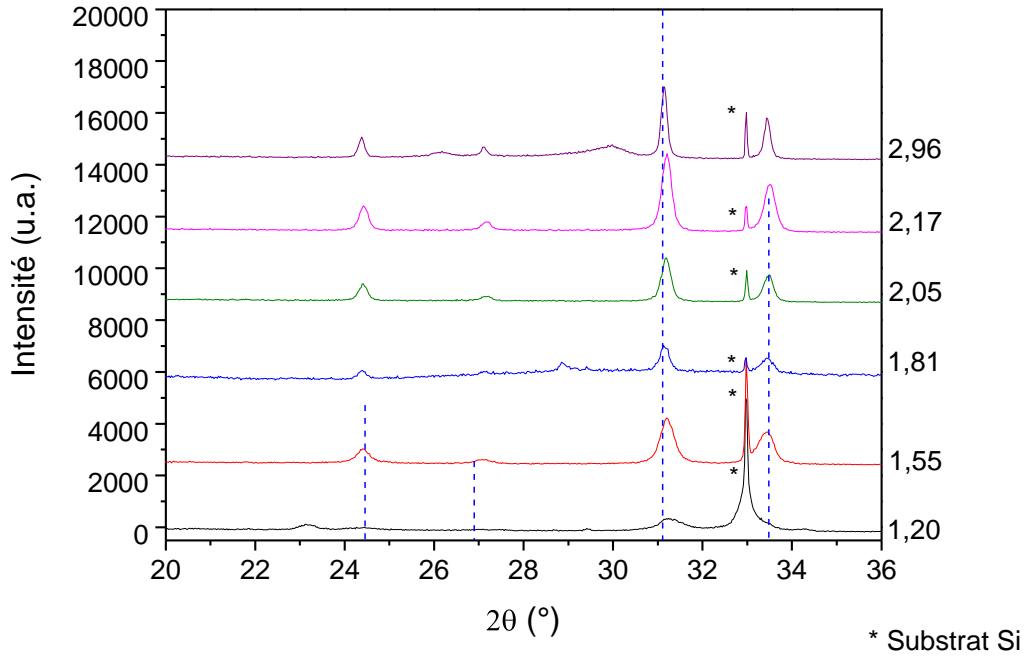


Figure IV- 10: Diffractogrammes réalisés en configuration $\theta/2\theta$ sur des échantillons de différentes compositions obtenus par pulvérisation d'une cible de lanthane surmontée d'un anneau de cuivre après recuit dans l'air à 600 °C. Les tirets verticaux bleus correspondent aux positions théoriques des pics de diffraction de la phase quadratique.

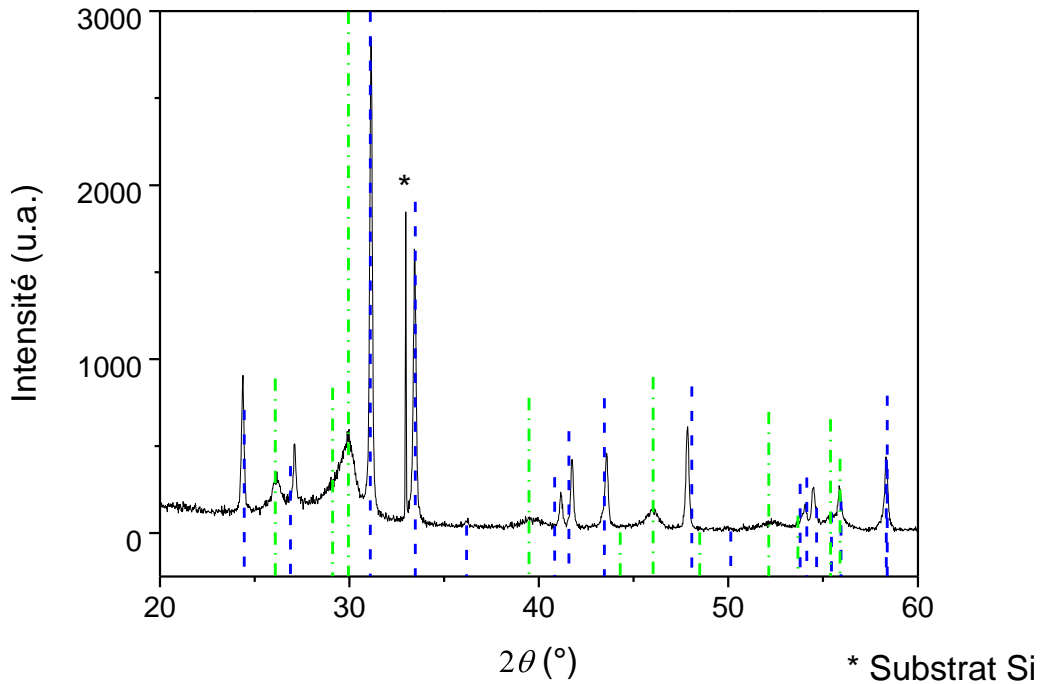


Figure IV- 11 : diffractogramme des rayons X obtenu sur un échantillon de composition La/Cu=2,96. Les tirets bleus et les tirets pointés vert correspondent aux positions théoriques des pics de diffraction respectivement des phases La_2CuO_4 quadratique et La_2O_3 .

La Figure IV- 12 représente le diffractogramme d'un film dont le rapport La/Cu est de 1,2. De telles valeurs ne sont pas compatibles avec la formation du cuprate de lanthane. Le diagramme de phases La-Cu-O (cf. Chapitre I) comprend plusieurs phases équiatomiques en lanthane et en cuivre : LaCuO_2 , $\text{LaCuO}_{2,5}$ et LaCuO_3 . L'analyse du diffractogramme de la Figure IV- 10 montre très clairement que ce revêtement ne contient pas de LaCuO_2 . Cette conclusion est tout à fait compatible avec les conditions d'élaboration des revêtements. En effet, l'utilisation d'un débit d'oxygène de 10 sccm conduit à l'oxydation complète des atomes pulvérisés, c'est-à-dire à la formation de cuivre au degré d'oxydation +II. De même, la formation de cuivre au degré d'oxydation +III dans des films pulvérisés est très délicate à envisager, ainsi la formation de la perovskite LaCuO_3 ne peut pas être considérée pour indexer le diffractogramme présenté sur la figure IV.8. En revanche, certains pics de diffraction peuvent être indexés par la phase $\text{LaCuO}_{2,5}$ où le cuivre est présent au degré d'oxydation +II. Les pics non indexés de cette figure pourraient correspondre à la phase $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$. Ce film présentant un rapport La/Cu = 1,2 il serait donc biphasé : $\text{LaCuO}_{2,5}$ et $\text{La}_9\text{Cu}_8\text{O}_{19}$.

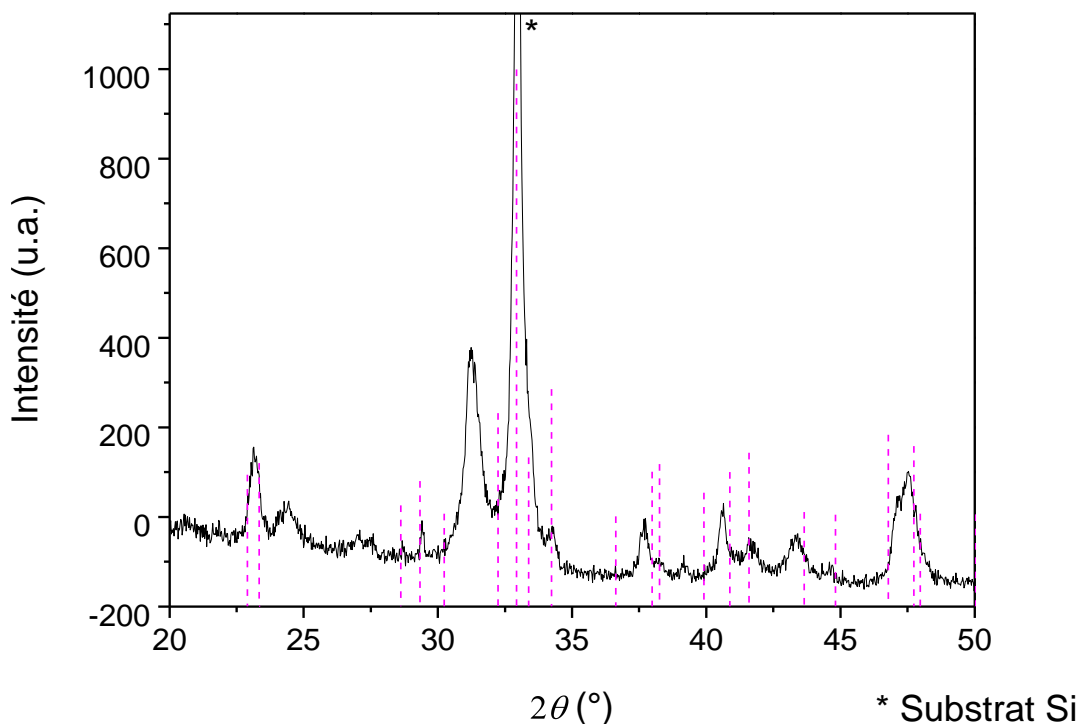


Figure IV- 12 : Diffractogramme des rayons X obtenu sur un échantillon de composition La/Cu=1,20 après recuit à 600 °C. Les traits verticaux correspondent à la position théorique des pics de diffraction de la phase $\text{LaCuO}_{2,5}$.

En résumé, en fonction du rapport atomique La/Cu, les films élaborés par pulvérisation réactive peuvent après recuit à 600 °C dans l'air présenter plusieurs structures :

-Pour des valeurs de La/Cu inférieures à environ 1,4, les films sont biphasés :
 $\text{LaCuO}_{2,5} + \text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$,

-Pour des valeurs comprises entre environ 1,4 et 2,4, les films sont monophasés et cristallisent dans la structure quadratique de LaCu_2O_4 ,

-Enfin, pour des valeurs de rapports supérieures à 2,4, les films sont biphasés :
 $\text{La}_2\text{CuO}_4 + \text{La}_2\text{O}_3$.

Ainsi, ces résultats démontrent que le domaine d'existence du cuprate de lanthane est étendu. Toutefois, ces analyses cristallographiques ne permettent pas de préciser si la stabilisation du cuprate de lanthane est assurée par une non stœchiométrie du matériau ou si l'écart de composition par rapport à la stœchiométrie est assurée par la formation d'une phase amorphe d'oxyde de cuivre ou de lanthane. Pour tenter de répondre à cette question il peut être pertinent d'étudier l'évolution des paramètres de maille du cuprate de lanthane en fonction de sa composition chimique.

IV.C.2) Paramètres de maille en fonction de la composition

Pour connaître le taux d'acceptation de lanthane ou de cuivre dans les cuprates de lanthane, l'évolution des paramètres de maille en fonction du rapport atomique La/Cu (Figure IV- 13) pourrait être un moyen efficace. En effet, selon la loi de Vegard, la dilatation ou la contraction des paramètres de maille permet de connaître l'acceptation d'un élément en sur-stœchiométrie [9]. Des erreurs peuvent intervenir, dues à la méthode de mesure de la composition et à la présence de contraintes dans le film [10]. Sur cette figure, en plus des paramètres de maille expérimentaux de nos revêtements, nous avons également reporté les valeurs des paramètres de maille du matériau massif (d'après la fiche JCPDS 04-007-2770). Quelle que soit la valeur du rapport La/Cu, les films présentent un paramètre de maille selon l'axe c inférieur à la valeur du massif. En revanche le paramètre a est, à l'incertitude près sur nos estimations, identique à la valeur du cuprate de lanthane massif. Compte tenu de ces résultats, il ne semble pas envisageable que le domaine d'existence de la phase La_2CuO_4 pour $1,4 < \text{La} < 2,4$ puisse s'interpréter par une variation sous- ou surstœchiométrique en cuivre (ou en lanthane).

Pour expliquer l'apparente possibilité qu'offrent nos revêtements pour adapter la non stœchiométrie, en particulier dans le cas sur-stœchiométrique en cuivre. Il semble nécessaire de considérer la formation d'une microstructure biphasée où une phase amorphe précipite aux

jointes de grains de La_2CuO_4 . Toutefois, une telle matrice amorphe n'a pas été observée par microscopie électronique à transmission. Seul l'échantillon présentant un rapport $\text{La}/\text{Cu} = 1,81$ présente en diffraction des rayons X une bosse de diffusion vers 30° qui pourrait être caractéristique d'une phase amorphe. Toutefois, un tel phénomène n'a pas pu être observé pour les autres compositions.

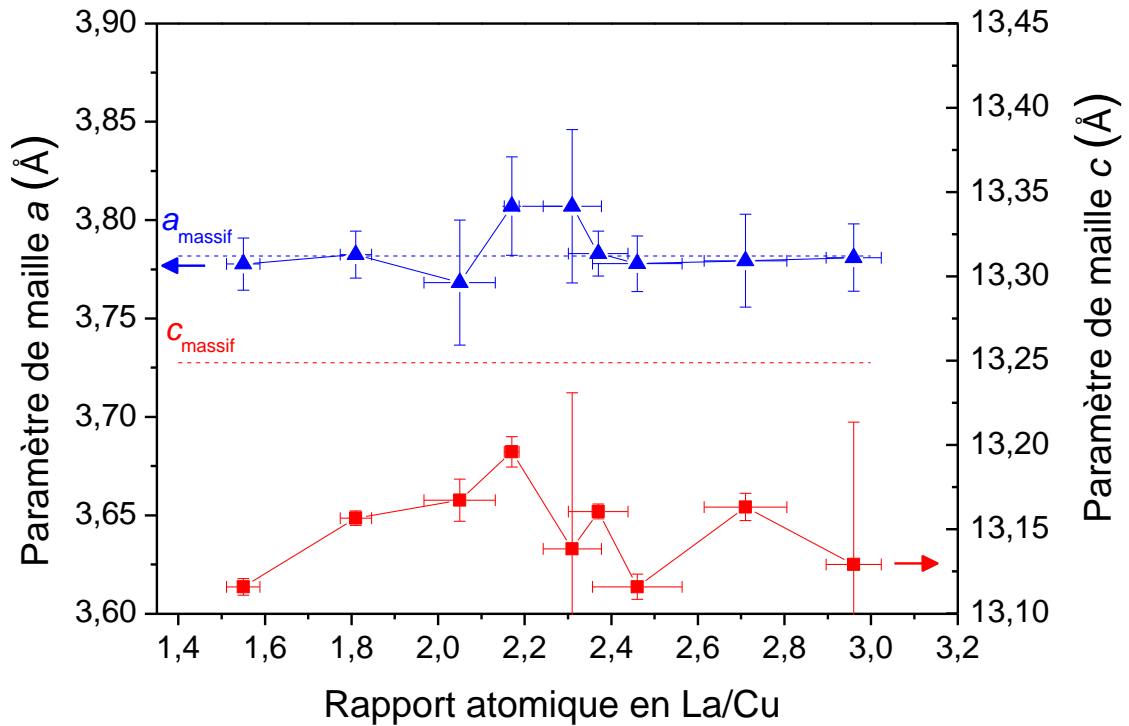


Figure IV- 13 : graphique présentant les paramètres de maille en fonction du rapport La/Cu

IV.D) Effet de la nature du substrat sur la cristallisation des films

Deux types d'expériences ont été menés pour connaître la température de cristallisation de notre matériau. Toutes deux ont été décrites dans le chapitre 2. La première correspond au recuit dans un four classique à différentes températures suivi par une analyse par diffraction des rayons X à température ambiante. La seconde correspond au recuit *in situ* lors de l'analyse radiocristallographique.

IV.D.1) Caractérisation par DRX à température ambiante

IV.D.1.a) Température de début de cristallisation

Des recuits successifs ont été réalisés sur divers échantillons. Les substrats utilisés étaient en silicium, en silice fondue, en acier, en silicium revêtu par une sous-couche de SrTiO₃¹ et enfin en AlLaO₃. Nous avons dans un premier temps cherché à déterminer la température de cristallisation des films. La Figure IV- 14 montre un exemple de diffractogramme obtenu pour un film déposé sur silicium avec une sous couche de SrTiO₃.

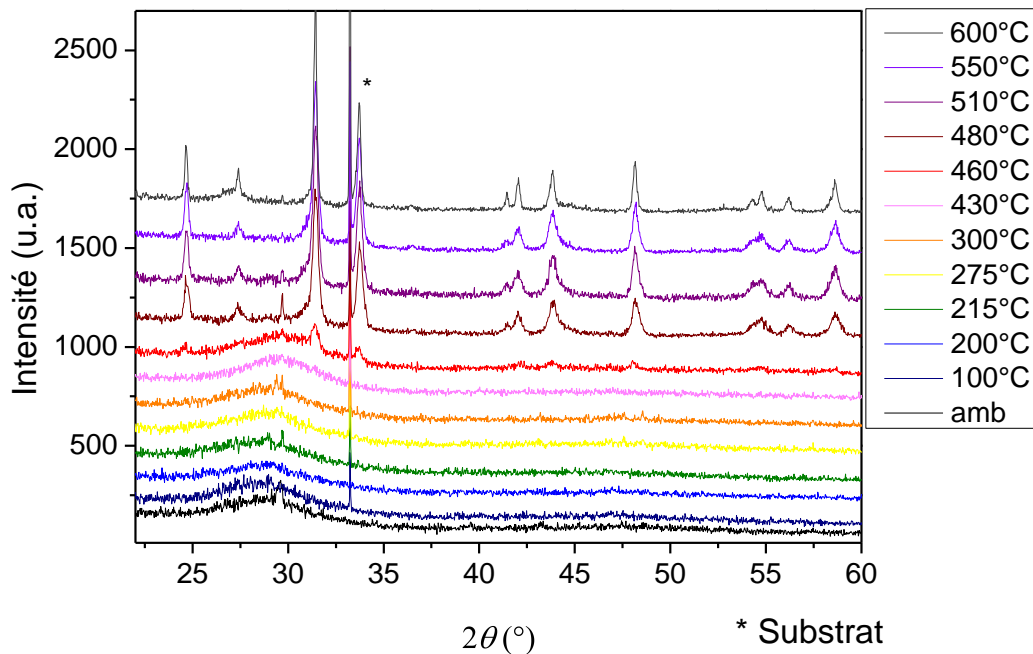


Figure IV- 14 : graphique présentant les diffractogrammes obtenus sur un film de composition de 2,14 déposé sur un substrat silicium avec une couche tampon de SrTiO₃ après un recuit réalisé aux températures indiquées sur le graphique.

¹Sous couche déposée par pulvérisation cathodique magnétron d'une cible céramique de SrTiO₃, puis recuit à 700 °C

On peut donc voir que hormis le pic du substrat de silicium situé vers 33° , seule la bosse de diffusion caractéristique d'un film amorphe est observable à basse température. Le pic du substrat nous permet de vérifier qu'il n'y a aucun décalage des pics dû à un mauvais positionnement des échantillons. A partir de 460°C , des pics caractéristiques du cuprate de lanthane sont clairement observés au voisinage de 31 et 33° . Après un recuit à 480°C , l'intensité de ces pics augmente et d'autres pics de diffraction sont observés confortant ainsi la formation de La_2CuO_4 . Enfin, la position et la forme des pics évoluent avec la température de recuit.

La Figure IV- 15 présente l'évolution de l'intensité des pics en fonction de la température de recuit. On observe sur cette figure que l'intensité des pics de diffraction augmente avec la température pour se stabiliser au-delà de 510°C . Cela traduit une meilleure cristallinité des grains de La_2CuO_4 [11][12], qui peut résulter d'un effet combiné de l'augmentation de la densité de germes et d'une coalescence des grains. Par ailleurs l'augmentation simultanée de l'intensité de ces trois pics de diffraction démontre clairement qu'aucune orientation préférentielle ne se crée durant l'étape de cristallisation.

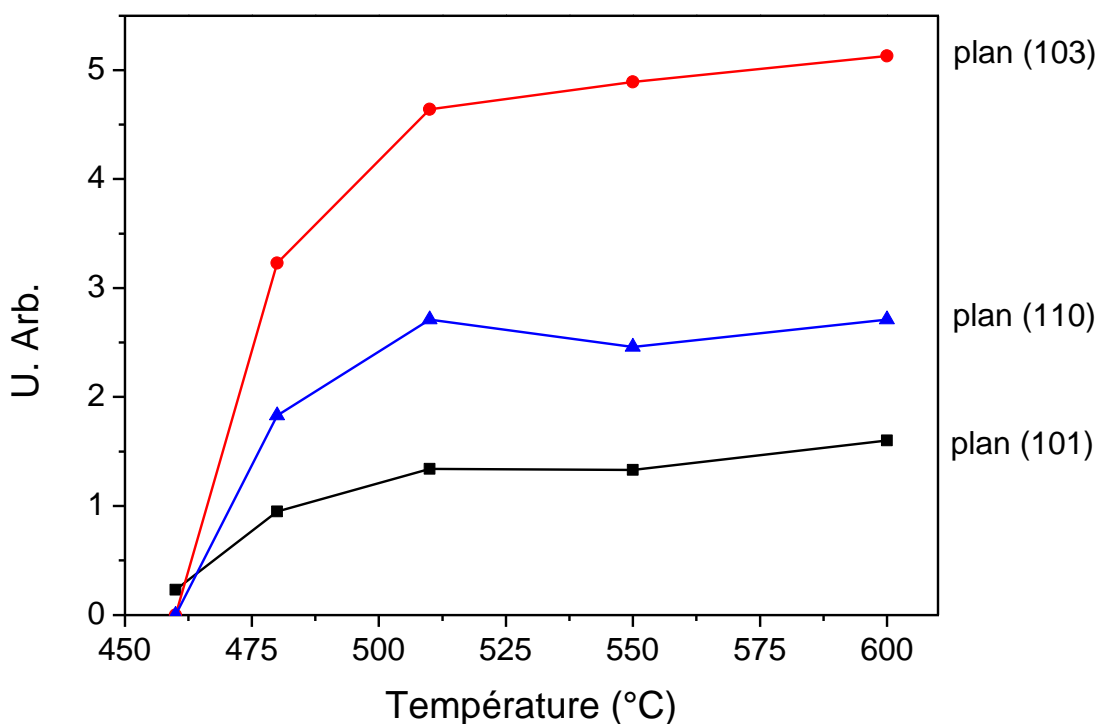


Figure IV- 15 : graphique présentant l'intensité des pics de diffraction en fonction de la température de recuit obtenue pour les pics (101), (110), (103) sur un film de La_2CuO_4 déposé sur un substrat de silicium.

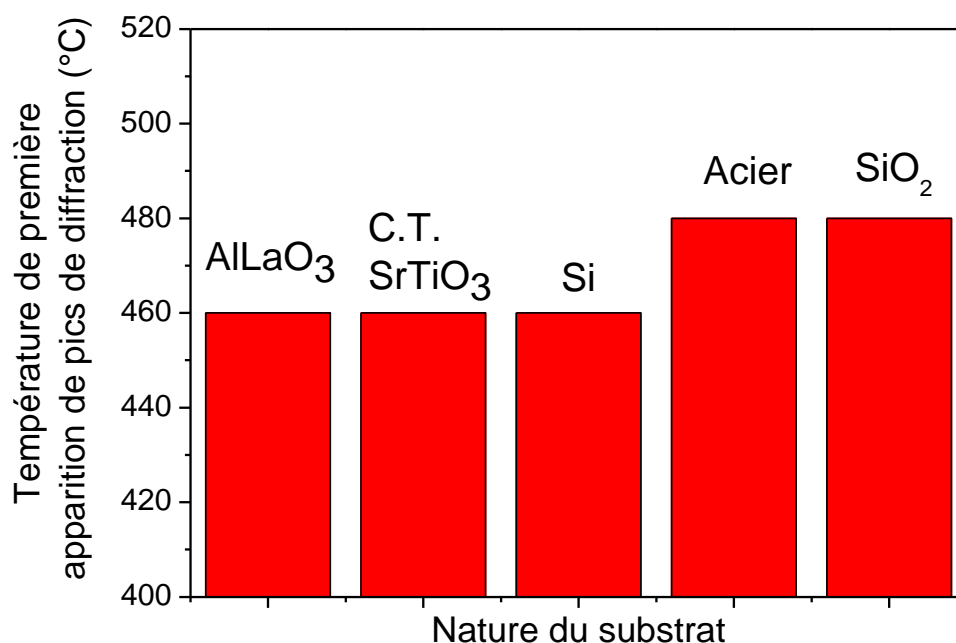


Figure IV- 16 : Graphique présentant la température d'apparition des pics de diffraction de La_2CuO_4 en fonction de la nature du substrat.

Si l'on s'intéresse maintenant aux autres substrats, la Figure IV- 16 présente la température d'apparition de pics sur les diffractogrammes obtenue pour les substrats en silicium, silice fondue, acier duplex, couche tampon SrTiO_3 sur silicium et AlLaO_3 . Les meilleurs substrats, en terme de température de cristallisation, sont les substrats AlLaO_3 , couche tampon SrTiO_3 et silicium. Les substrats en acier duplex et en silice fondue possèdent une température de cristallisation plus élevée de 20 °C. Ainsi, pour les substrats ayant des paramètres de maille proches du La_2CuO_4 , les films ont une température de cristallisation plus basse. Bien que cet effet ne puisse correspondre à une épitaxie lors de la synthèse des revêtements, la structure cristallographique du substrat semble jouer un rôle sur la germination des grains de cuprate de lanthane à l'interface dépôt-substrat. Les températures de cristallisation relevées dans notre étude sont très inférieures à celles obtenues dans le cas de réaction à l'état solide (1075 °C [13]). La grande énergie cinétique des particules pulvérisées issues du procédé d'élaboration est à l'origine de cette particularité [11]. Dans le cas de l'utilisation de procédés identiques [14] ou similaires, les températures de recuits sont soit proches (600 °C) ou soit supérieures (800-900 °C [8]) à notre température de cristallisation.

IV.D.1.b) Structure et microstructure des revêtements après recuit

En fait, cette température ne rend compte que du début du processus de cristallisation. Nous pouvons observer l'évolution de l'intensité du pic de diffraction du plan (103) de La_2CuO_4 en fonction de la nature du substrat et de la température (Figure IV- 17).

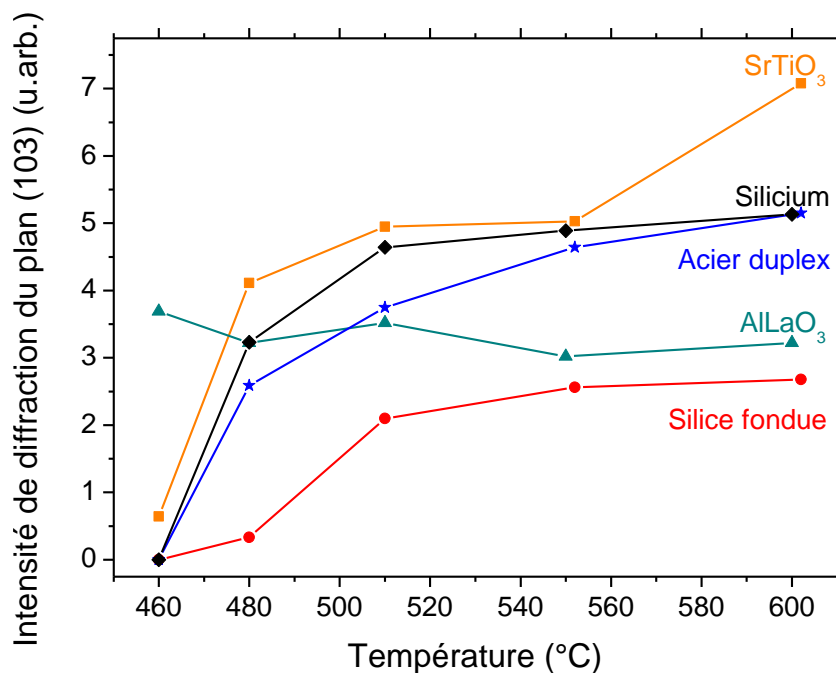


Figure IV- 17 : Graphique présentant l'intensité du pic de diffraction du plan (103) de La_2CuO_4 en fonction de la température de recuit et de la nature du substrat.

Pour ce pic de diffraction, l'intensité est fortement tributaire de la nature du substrat. Par exemple, pour une température de 600 °C, un rapport proche de 3 est obtenu entre l'intensité mesurée sur un substrat de silicium préalablement revêtu de SrTiO_3 et un substrat de SiO_2 . Ce résultat démontre encore l'effet de la nature du substrat sur la cristallisation des films de cuprate de lanthane. Le titanate de strontium est en effet habituellement utilisé pour la croissance épitaxiale de films de La_2CuO_4 [15][16][17]. Par ailleurs, SrTiO_3 et l'acier duplex se distinguent des autres substrats par l'augmentation continue de l'intensité de diffraction avec la température. Concernant le substrat en acier duplex, ce résultat peut a priori paraître surprenant. En effet, aucune mention de ce substrat en tant que substrat favorisant l'épitaxie du cuprate de lanthane n'est faite dans la littérature. Les résultats obtenus avec le lanthanate d'aluminium sont également inattendus. Tout comme SrTiO_3 , AlLaO_3 est également classiquement employé pour la croissance épitaxiale de La_2CuO_4 , mais dans notre cas,

l'intensité du pic de diffraction (103) d'un film déposé sur AlLaO_3 est à peine supérieure à celle mesurée sur un substrat amorphe en silice fondue.

Les diffractogrammes des films recuits sur les différents substrats sont présentés sur la Figure IV- 18. Les intensités relatives des pics ne semblent pas évoluer avec la nature du substrat, démontrant ainsi l'absence d'un phénomène d'épitaxie. Toutefois, la largeur à mi-hauteur est influencée par le type de substrat.

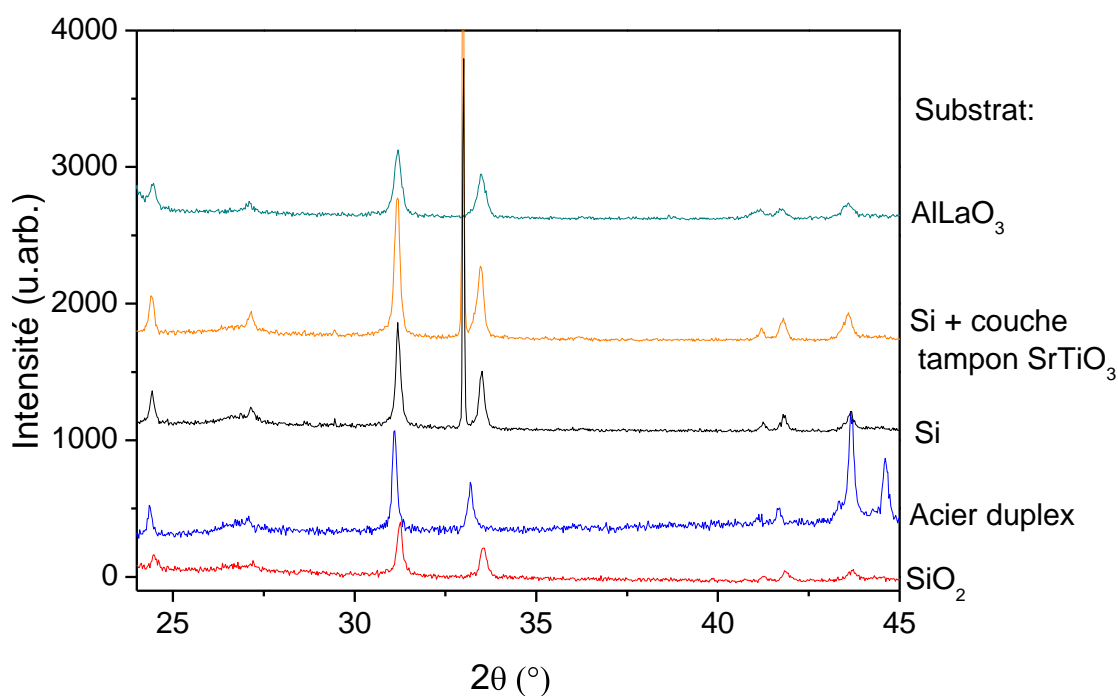


Figure IV- 18 : Diffractogrammes obtenus après un recuit à 600 °C sur les films sur substrat AlLaO_3 , silicium avec une couche tampon de SrTiO_3 , silicium, acier duplex et silice fondue.

La largeur à mi-hauteur des différents pics permet de calculer, via la formule de Scherrer, la taille de grains. Les valeurs obtenues pour les différents substrats après un recuit à la température de 600°C sont récapitulés dans le Tableau IV- 2. Une grande disparité est obtenue en termes de taille de grains. Ainsi, le substrat conduisant à la taille de grains la plus élevée est l'acier duplex. Ce résultat pourrait s'expliquer par densité de germes plus faible due à une température de cristallisation élevée. Comme pour ce substrat, l'intensité diffractée continue à augmenter avec la température, on pourrait supposer que le film sur acier duplex n'a pas terminé sa cristallisation. La même analyse peut être conduite pour le film déposé sur la couche tampon de SrTiO_3 . Le substrat en silice fondue est au contraire le substrat conduisant à la taille de grains la plus petite.

Substrat	AlLaO ₃	Silicium	Silice fondue	Acier duplex	Couche tampon de SrTiO ₃
Taille de grains (nm)	50 ± 20	70 ± 20	50 ± 20	80 ± 5	60±5

Tableau IV- 2: tableau présentant la taille de grains en fonction de la nature du substrat

La morphologie de surface des films de cuprate de lanthane a été observée par microscopie électronique à balayage pour les différents types de substrats (Figure IV- 19). Hormis pour les films déposés sur substrat silicium et AlLaO₃, les grains de La₂CuO₄ cristallisent sous la forme d'aiguilles plus ou moins grandes. Cependant, on peut remarquer que sur le film ayant une sous couche de SrTiO₃, les grains de La₂CuO₄ reproduisent la morphologie des grains de SrTiO₃. Quelle que soit la nature du substrat, il ne semble pas y avoir d'orientation particulière des cristaux de La₂CuO₄.

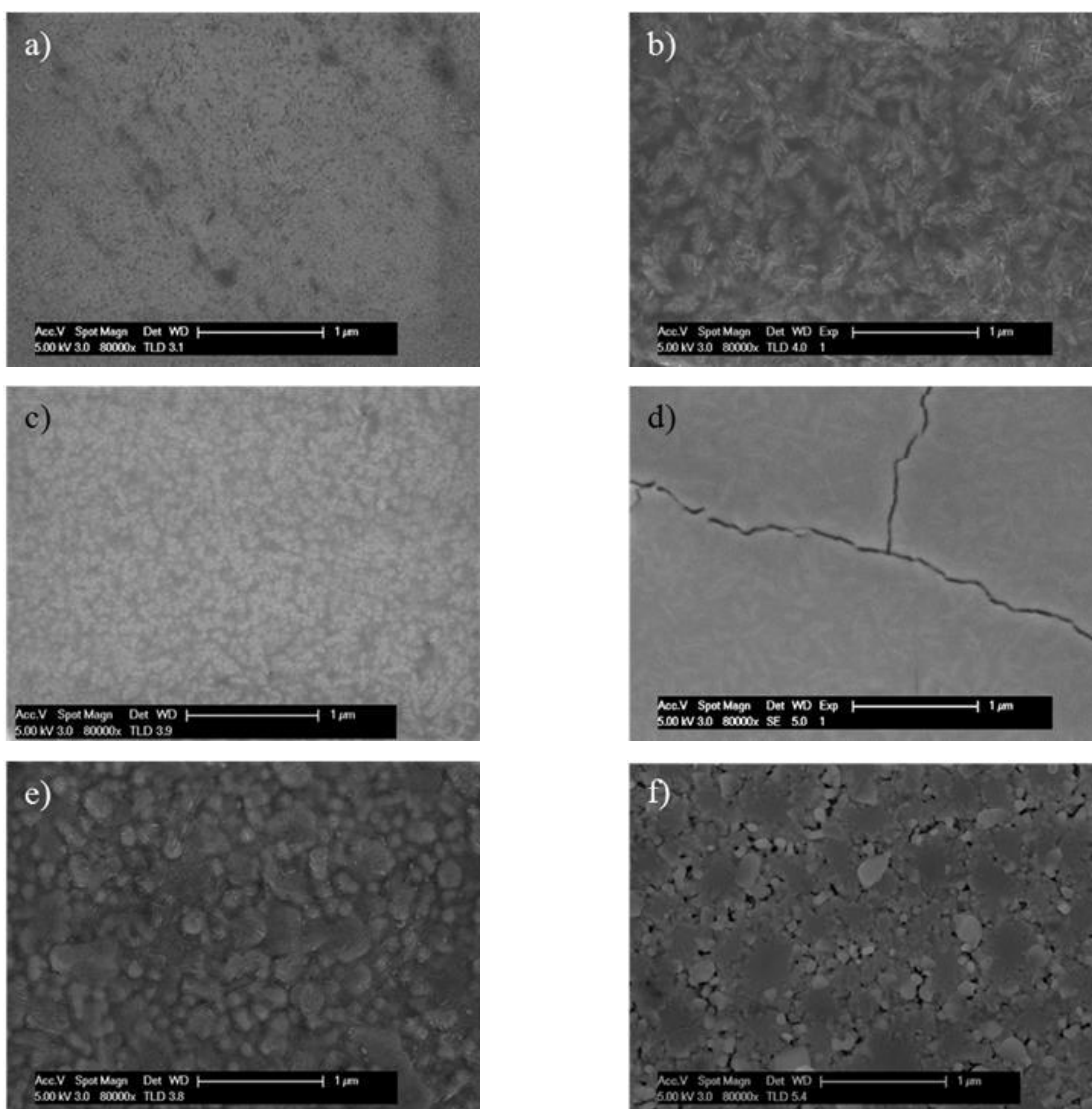


Figure IV- 19: Morphologie de surface observée au microscope électronique à balayage en mode UHR pour des films de La₂CuO₄ déposés a) sur AlLaO₃ b) sur acier duplex c) sur silicium d) sur silice fondue et f) sur une couche de SrTiO₃ après recuit à 600 °C. La figure e) correspond à un film de SrTiO₃ sur silicium après recuit à 600 °C

IV.D.1.c) Influence du substrat sur le paramètre de maille

A partir des diffractogrammes obtenus après recuit à 600 °C, les paramètres de maille du cuprate de lanthane cristallisant dans une structure quadratique ont été calculés (Figure IV-20). En première approximation, la nature du substrat influe peu ou prou sur les paramètres de maille a . En revanche, un effet marqué est observé sur le paramètre c . Ce dernier est toujours inférieur à la valeur mesurée sur le matériau massif. Cependant, l'emploi d'un substrat en acier conduit à des valeurs de c plus élevées que dans le cas des autres substrats. Comme mentionné dans la chapitre I, plus le paramètre de maille c est important, meilleures sont les propriétés de supraconduction (sur-stœchiométrie en oxygène). Ainsi, le meilleur substrat serait celui en acier duplex.

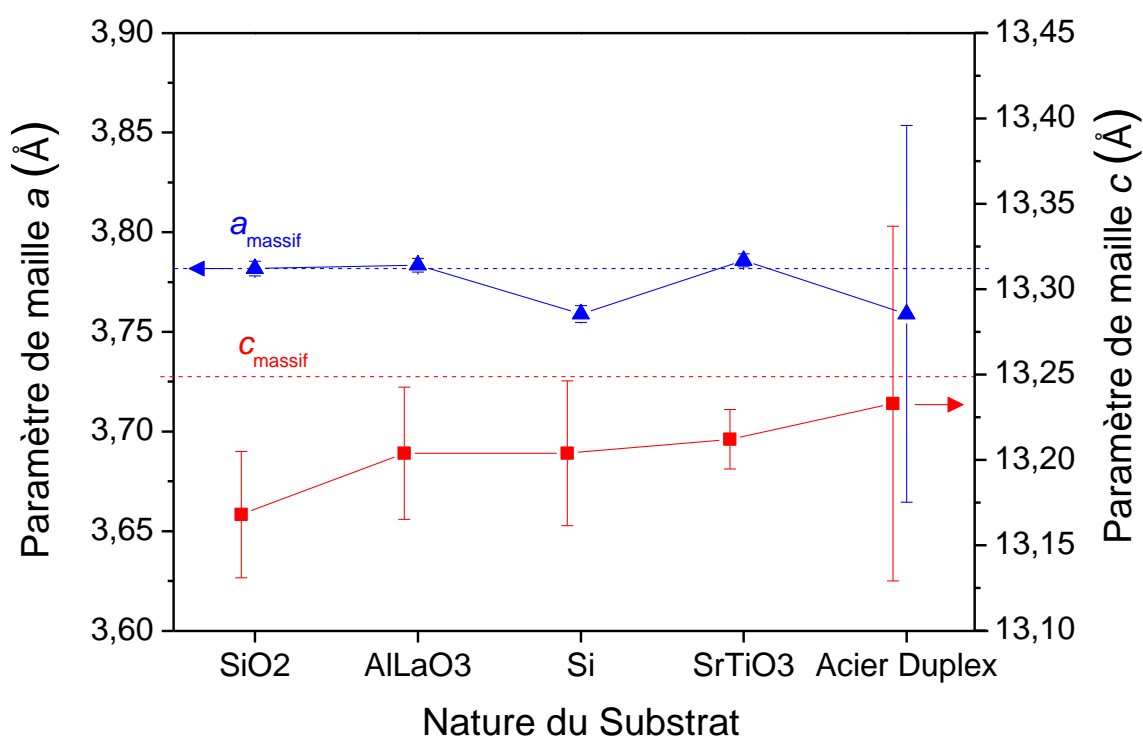


Figure IV- 20 : Graphique présentant les paramètres de maille calculés en fonction de la nature du substrat.

Le film sur silice fondue est le film ayant le paramètre de maille c le plus petit serait donc le substrat le moins intéressant. Les substrats usuellement utilisés dans les cas d'épitaxie semblent plus intéressants. Le film sur silicium, s'il possède un paramètre de maille c équivalent au film précédent, présente un paramètre de maille a inférieur au massif.

Ainsi le meilleur substrat est le substrat acier duplex car bien que le film ne soit pas totalement cristallisé et qu'il possède une faible taille de grains, la valeur du paramètre de maille c montre sa capacité à introduire de l'oxygène dans la maille. Cet effet de la nature du substrat sur la température de cristallisation, la cristallinité et la structure est assez étonnant au vu du mode de dépôt utilisé. Il a été cependant observé par ablation laser sur un autre matériau (TiO_2) lors de sa cristallisation après recuit un effet similaire [18].

IV.D.2) Caractérisation par DRX *in situ*

IV.D.2.a) Détermination de la température de cristallisation

Cette procédure de recuit diffère très nettement des recuits *ex situ* dans un four classique. Cette technique nous permet de suivre la cinétique de cristallisation de nos films, cependant le temps d'analyse et d'interprétation étant lourd cette analyse n'est pas une analyse systématique. Le dispositif de recuit *in situ* utilisé dans le cadre de nos travaux permet également de modifier la nature de l'atmosphère de recuit. Nous avons ainsi réalisé nos recuits soit dans l'air, soit dans l'argon. La procédure de chauffage utilisée lors du recuit est présentée sur la Figure IV- 21.

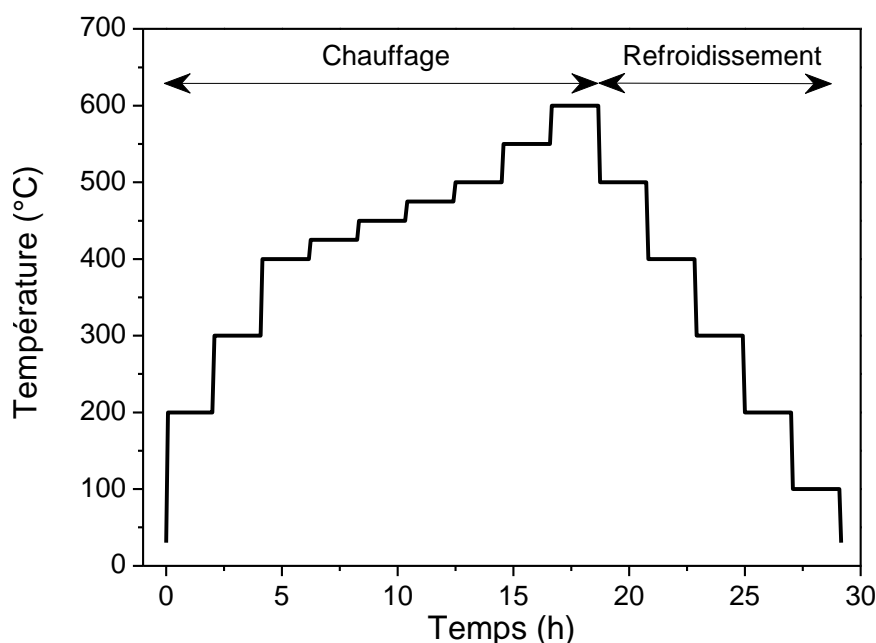


Figure IV- 21 : graphique présentant la procédure de chauffage et de refroidissement utilisée lors du recuit *in situ*.

Pour toutes ces analyses, le temps de montée en température a été fixé à 5 minutes. Le temps de maintien à la température de consigne est fixé à 2 heures et l'analyse par diffraction des rayons X se déroule systématiquement pendant la seconde heure de maintien.

La procédure de recuit *in situ* a été utilisée sur quatre échantillons issus d'un même lot d'élaboration et qui ne différaient que par la nature du substrat : silicium, silice fondue et acier duplex. Ces trois substrats revêtus ont été recuits sous air. Un film supplémentaire déposé sur acier duplex a été recuit sous argon afin de connaître l'influence de l'atmosphère de recuit.

La Figure IV- 22 présente un exemple de diffractogrammes obtenus pour un film de La_2CuO_4 déposé sur un substrat en silice fondue. Nous pouvons observer qu'aux basses températures seuls les pics de diffraction du dôme en carbone sont visibles. A partir de la température de 550 °C les pics de diffraction de La_2CuO_4 apparaissent sur le diffractogramme. Un affinement des pics et une plus grande intensité sont visibles lorsque l'on augmente la température de recuit. Cette valeur de température est beaucoup plus importante que celle obtenue après recuit *ex situ* (480 °C). Ces différences de température peuvent s'interpréter par la technique de chauffage des échantillons.

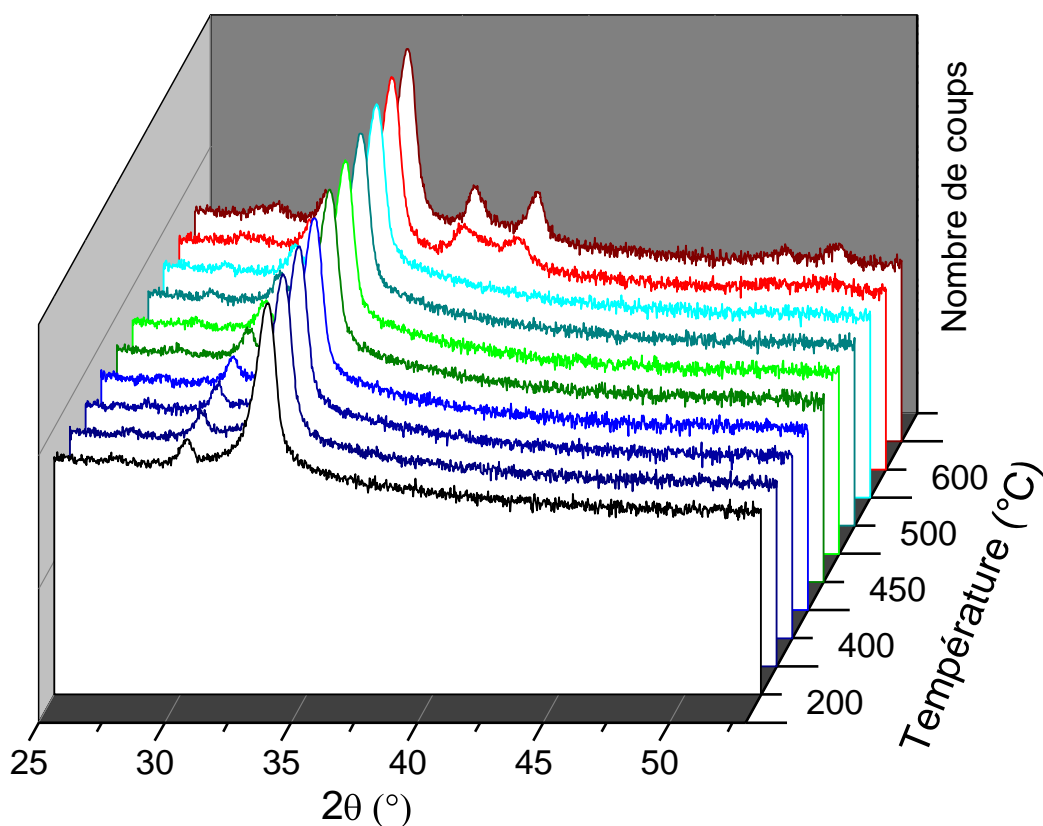


Figure IV- 22 : graphique présentant les diffractogrammes obtenus lors d'un recuit *in situ* sous air d'un échantillon de La_2CuO_4 déposé sur acier.

L'effet de la nature du substrat et de l'atmosphère de recuit sur la température de début de cristallisation des films est présenté sur la Figure IV- 23. Comme nous l'avons montré lors de l'étude *ex situ* par DRX, la température de début de cristallisation est toujours fonction de la nature du substrat. Cependant des variations de température sont observées. L'utilisation d'un substrat en silicium induit une température de début de cristallisation supérieure à celle estimée sur l'acier, respectivement 475 et 450 °C. Toutefois, compte tenu des intervalles de température entre deux diffractogrammes, il est délicat de préciser si la méthode de recuit influe ou non sur la température de début de cristallisation d'un film déposé sur silicium. Dans le cas de la méthode *in situ*, l'intervalle entre 2 mesures est de 25 °C en dessous de 500 °C et de 50 °C au-dessus, alors qu'il est de 30 °C pour la méthode *ex situ*. En revanche, un effet de la méthode sur la température de début de cristallisation est mis en évidence avec l'utilisation d'un substrat en acier duplex. La température de début de cristallisation passe à 450 °C lors d'un recuit *in situ* alors qu'elle était de 480 °C lors d'un recuit *ex situ*.

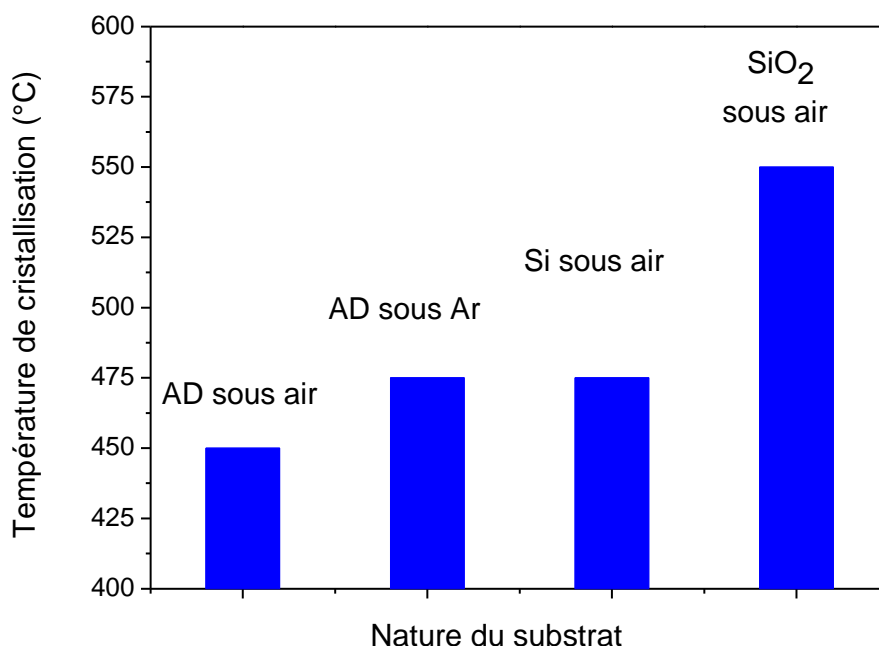


Figure IV- 23 : Graphique présentant la température de cristallisation en fonction de la nature du substrat.

Pour expliquer une telle variation, il est nécessaire de revenir sur la méthode de chauffage des échantillons lors de ces deux types de recuits. Lors du recuit de cristallisation dans un four classique, la température de l'échantillon peut être considérée comme homogène. En revanche, lors du recuit *in situ*, l'échantillon est chauffé par l'intermédiaire d'une plaque en alumine située sous le substrat. Un gradient de température selon l'épaisseur de l'échantillon

est donc présent. Sa valeur est de plus accentuée par la présence d'une circulation d'air dans la cellule chauffante. Le substrat en silice fondue ayant la conductivité thermique la plus faible ($1,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [19] à comparer à $150 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le silicium [23] et environ $20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour l'acier [20]) sa température de surface est plus faible que celle du silicium ou de l'acier. Ainsi, il est indispensable d'imposer une température plus élevée pour induire la cristallisation du film de cuprate de lanthane.

L'atmosphère de recuit influe sur la température de cristallisation. En effet, le film recuit sous air à une température de cristallisation ($450 \text{ }^\circ\text{C}$) inférieure à celle du film recuit sous une atmosphère d'argon ($475 \text{ }^\circ\text{C}$). L'oxygène présent dans l'air pourrait favoriser la cristallisation du film, en évitant sa désoxygénation.

En résumé, la température de début de cristallisation des revêtements est tributaire de la nature des substrats et de l'atmosphère de recuit. Les résultats obtenus lors de ces recuits *in situ* permettent également d'accéder à d'autres informations comme par exemple les coefficients de dilatation thermique apparents.

IV.D.2.b) Détermination de la taille de grains

La formule de Scherrer, présentée dans le chapitre 2, nous permet à partir de la largeur à mi-hauteur et de la position des pics de diffraction d'estimer la taille de grains ou plus précisément la taille du domaine de cohérence. Cette formule est appliquée aux diffractogrammes obtenus sur les films déposés sur silice fondue, silicium et acier après recuit à $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Les tailles de grains répertoriées dans le Tableau IV.2 correspondent à une moyenne obtenue sur les six pics les plus intenses.

Substrat et atmosphère de recuit	Acier duplex recuit sous air	Acier duplex recuit sous Ar	Silice fondue sous air	Silicium sous air
Taille de grains (nm)	35 ± 5	40 ± 10	30 ± 20	30 ± 5

Tableau IV-1 : Tableau présentant la taille de grain en fonction de la nature du substrat et de l'atmosphère de recuit.

Plusieurs enseignements peuvent être tirés de ces résultats. Tout d'abord, la nature du substrat a peu d'influence sur la taille moyenne des grains après un recuit dans l'air. Pour les 3 substrats, des tailles de l'ordre de 30 nm ont été estimées. Toutefois, les valeurs obtenues après

un recuit *in situ* sont inférieures à celles lors d'un recuit *ex situ* (cf. paragraphe IV.D.1b où des tailles d'environ 60 nm avaient été estimées). Cette différence pourrait s'expliquer en tenant compte du gradient thermique dans l'échantillon inhérent à la méthode de chauffage par la face arrière. Par ailleurs, la durée du recuit *in situ* étant de 20 heures environ, la densité de germes cristallins peut être plus élevée, expliquant ainsi une taille de grains plus faible. Enfin, la nature de l'atmosphère de recuit semble avoir un léger effet sur la taille moyenne des grains puisque cette variable passe de 35 à 40 nm lorsque le recuit du film déposé sur acier est réalisé respectivement dans l'air ou sous argon. Nous avons vu au paragraphe précédent que l'utilisation d'argon comme atmosphère de recuit augmente la température de début de cristallisation. Une cinétique de cristallisation plus importante est alors attendue. Celle-ci s'accompagne d'une diminution de la densité de germes et donc une augmentation de la taille de grains.

IV.D.2.c) Influence de l'atmosphère de recuit et de la méthode de chauffage sur les paramètres de maille

Les paramètres de mailles ont été ajustés dans le logiciel Celref, à l'aide de la fiche JCPDS 01-079-0352 et la position d'au minimum six pics de diffraction. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure IV- 24.

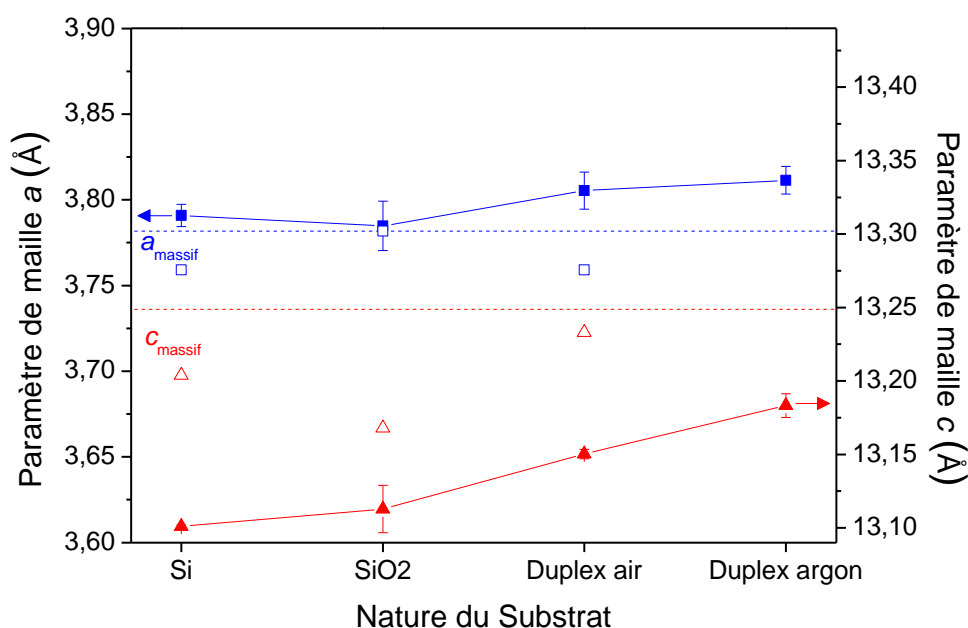


Figure IV- 24 : graphique présentant les paramètres de maille en fonction de la nature du substrat et de l'atmosphère de recuit après un traitement à 600 °C. Les points reliés avec une ligne brisée correspondent aux échantillons recuits *in situ* et les points non reliés correspondent aux échantillons recuits *ex situ*.

Les films sur les différents substrats ont été classés par ordre de paramètres de maille c croissants. Pour tous les substrats, le mode de recuit influe sur les valeurs de paramètres de maille. Les films recuits de manière *in situ* présentent systématiquement un paramètre c inférieur et un paramètre a supérieur à ceux estimés pour les films recuits *ex situ*. Cette différence est très certainement liée à la cinétique de cristallisation. Enfin, le paramètre de maille c est plus important dans le cas recuit sous argon.

IV.D.2.d) Estimation du coefficient de dilatation thermique apparent

L'expérience présentée dans le paragraphe précédent nous permet de calculer le coefficient de dilatation thermique apparent des films en fonction de la nature du substrat. Comme mentionné dans le chapitre II, la diffraction des rayons X lors des recuits de cristallisation peut permettre d'estimer le coefficient de dilatation thermique apparent des revêtements. Bien évidemment, dans cet objectif nous utilisons uniquement les diffractogrammes enregistrés durant le refroidissement de l'échantillon lors des recuits *in situ* (Figure IV- 21). La littérature ne donnant que peu d'information sur le coefficient de dilatation thermique des films de cuprate de lanthane [21], il nous sera délicat de comparer nos résultats avec des valeurs déjà publiées.

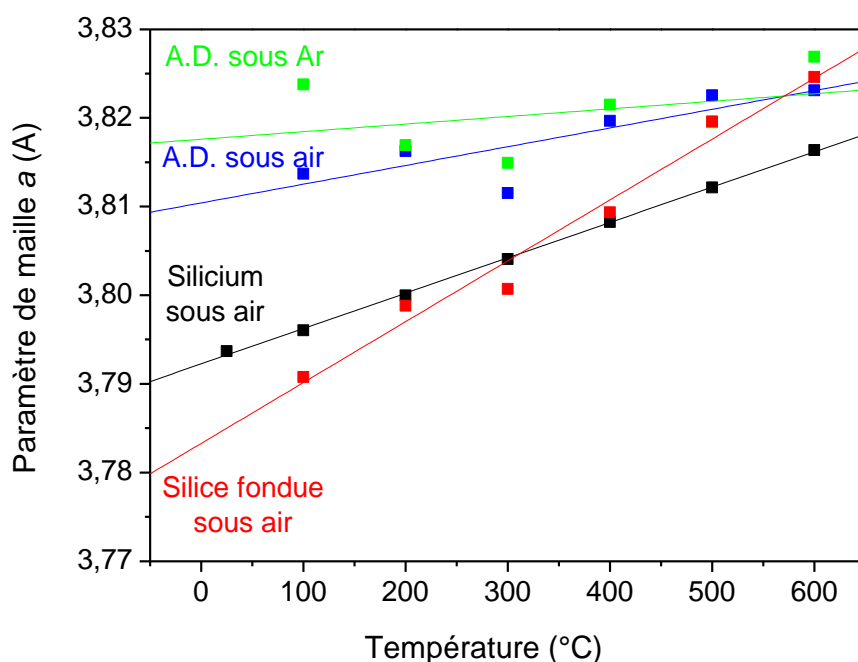


Figure IV- 25 : Graphique présentant l'évolution du paramètre de maille a en fonction de la température pour les films déposés respectivement sur un substrat en silice fondue, en silicium et en acier duplex sous air et sur un substrat en acier duplex lors d'un recuit sous argon.

La Figure IV- 25 présente l'évolution du paramètre de maille a en fonction de la température de recuit et de la nature du substrat. L'intensité du pic de diffraction du plan (004) étant faible et comme un pic du dôme en carbone se superpose avec un pic de cuprate, nous n'avons pas calculé le coefficient de dilatation thermique apparent pour le paramètre de maille c . Pour le film déposé sur substrat de silicium, les pics du substrat masquant en grande partie les pics de La_2CuO_4 , les valeurs présentées ici, sont les valeurs obtenues sur un autre diffractomètre (cf chapitre 2, Tableau II-3).

La formule suivante nous permet de calculer le coefficient de dilatation thermique [22] :

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot \frac{1}{\Delta T} \quad (\text{VI-1})$$

Où ΔL représente la variation de longueur de l'échantillon sur l'intervalle de température ΔT et L_0 la longueur initiale de cet échantillon. En utilisant les paramètres de maille du cuprate de lanthane obtenus par exploitation des diffractogrammes des rayons X, le coefficient de dilatation thermique apparent peut alors être estimé selon :

$$\alpha = \frac{\Delta a}{a_0} \cdot \frac{1}{\Delta T} \quad (\text{VI-2})$$

La pente de la droite présentée dans la Figure IV- 25 correspond donc au produit αa_0 . où a_0 représente le paramètre de maille estimé à température ambiante (cf. paragraphe précédent).

On obtient ainsi le coefficient de dilatation thermique apparent des films de La_2CuO_4 déposés sur les différents substrats. Afin de pouvoir comparer avec les valeurs de La_2CuO_4 massif, cette méthodologie a été utilisée sur de la poudre commerciale. Toutefois, dans le cas spécifique de la poudre il faut noter que la méthode de chauffage était différente (utilisation d'un four au lieu d'une platine chauffante). Les résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau IV- 2.

Substrat et atmosphère	Valeur mesurée du coefficient de dilatation thermique apparent pour le paramètre de maille a (10^6 K^{-1}).	Valeur mesurée du coefficient de dilatation thermique apparent pour le paramètre de maille c (10^6 K^{-1})
Silice fondue Air	18 ± 1	
Acier duplex Air	6 ± 2	
Acier duplex Argon	2 ± 2	
Silicium Air	$10,5 \pm 0,1$	$11,0 \pm 0,5$
Poudre de La_2CuO_4 Air	15 ± 1	$13,0 \pm 0,5$

Tableau IV-2 : coefficients de dilatation thermique apparent des films de La_2CuO_4 obtenus à l'aide de l'analyse de diffraction des rayons X en température en fonction de la nature du substrat et de la nature de l'atmosphère de recuit.

Dans le cas du film déposé sur substrat silicium et pour la poudre de La_2CuO_4 , des analyses complémentaires ont été réalisées en utilisant un autre diffractomètre. Il n'y a plus de recouvrement entre le pic de diffraction (004) de La_2CuO_4 et un pic dû au dôme en carbone recouvrant la platine chauffante Anton Paar DHSC 1100 (cf. chapitre II). Ainsi, pour ces deux échantillons il nous a été possible de déterminer le coefficient de dilatation thermique apparent selon l'axe c du cuprate de lanthane.

Les résultats obtenus par cette méthode démontrent une très grande variation du coefficient de dilatation thermique apparent en fonction de la nature du substrat. Pour un recuit dans l'air les valeurs évoluent de $6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour l'acier duplex à $18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la silice fondue. En revanche, le coefficient mesuré sur la poudre commerciale est de $15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Les propriétés du film de cuprate de lanthane sont donc clairement influencées par la nature du substrat. Un tel constat implique donc la génération de contraintes thermiques lors des recuits. Celles-ci peuvent, comme nous le verrons dans le chapitre V, induire une décohésion partielle des films ou leur fissuration

IV.D.2.e) Caractérisation interface film-substrat

La cristallisation d'un revêtement lors d'un recuit peut induire des phénomènes de diffusion entre le film et son substrat [23][24]. Dans l'objectif de vérifier l'effet du traitement thermique de cristallisation, les films de La_2CuO_4 bruts de dépôts et recuit *in situ* ont été ensuite caractérisés par spectrométrie de masse des ions secondaires (Figure IV- 26). Le film brut de dépôt (i.e., amorphe) présente un profil de distribution en cuivre, lanthane et oxygène parfaitement constant selon son épaisseur. L'interface entre le film et le substrat en silicium est très franche. Une accumulation de lanthane à l'interface est néanmoins observée. Celle-ci résulte très probablement du protocole opératoire de dépôt.

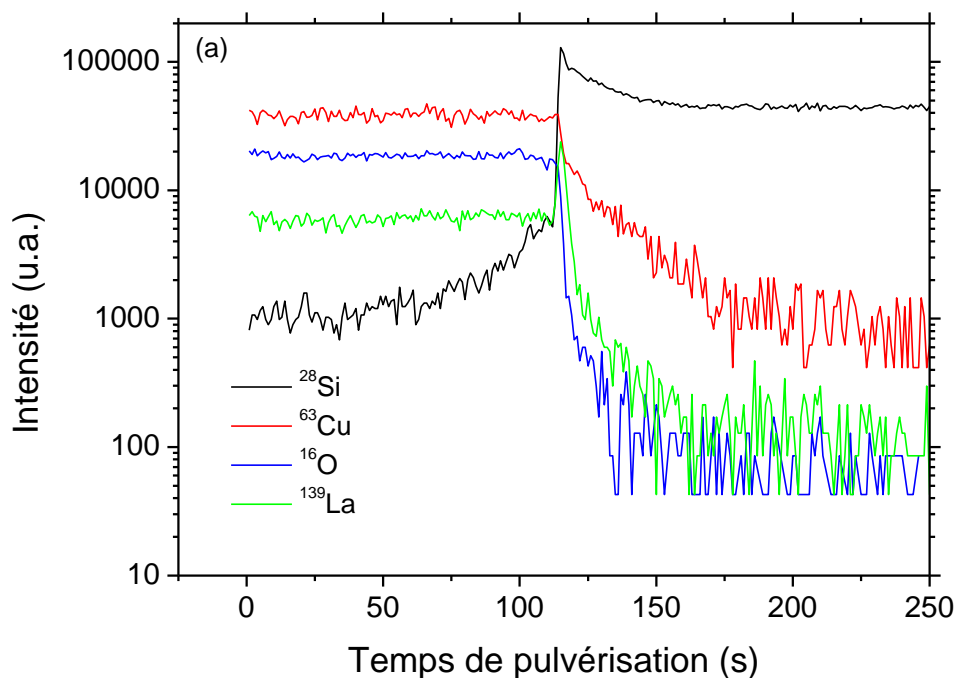


Figure IV- 26: profils SIMS d'un film de cuprate de lanthane brut de dépôt élaboré sur un substrat en silicium.

Après recuit *in situ* à 600 °C (Figure IV- 27), les profils SIMS changent nettement. Une diminution de l'intensité de l'oxygène est mise en évidence dans le film, traduisant ainsi un appauvrissement en oxygène de la couche durant le recuit. Cette observation s'accompagne d'une accumulation d'oxygène au voisinage de l'interface en parallèle à une accumulation en silicium. Le pic en lanthane au niveau de l'interface est moins prononcé et cet élément est détecté plus profondément dans le substrat. Ainsi, un phénomène de diffusion éventuellement couplé à une réduction partielle du cuprate de lanthane par le silicium sont suggérés par SIMS.

Toutefois, la diffraction des rayons X n'a pas permis de mettre en évidence d'autres phases que Si et La_2CuO_4 sur ce type d'échantillons.

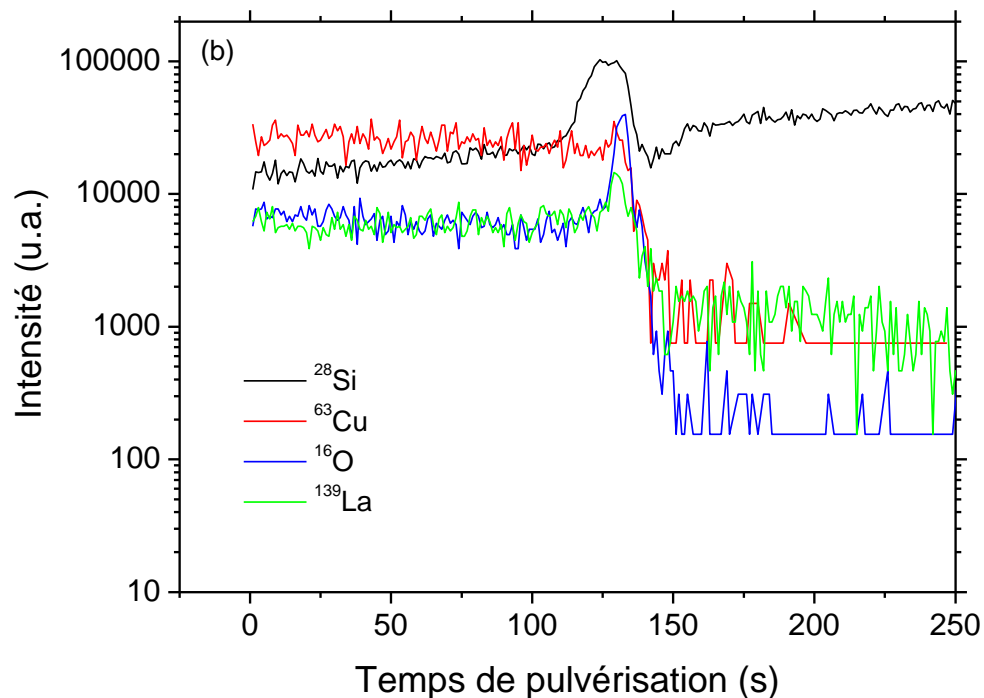


Figure IV- 27: profils SIMS d'un film de cuprate de lanthane élaboré sur un substrat en silicium après recuit *in situ* à 600 °C.

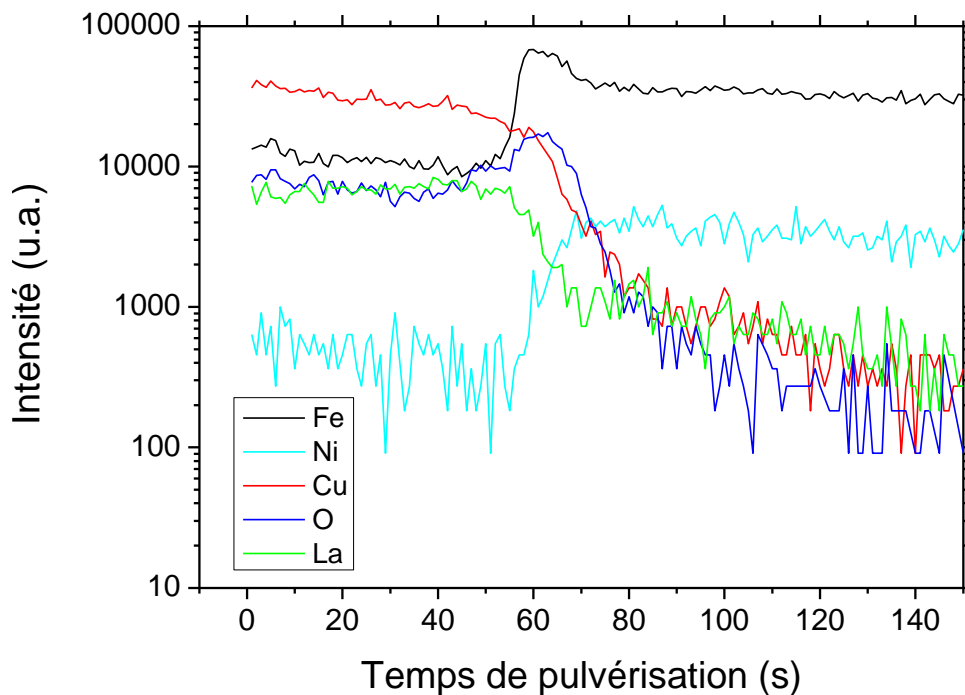


Figure IV- 28 : Profil SIMS réalisé sur un film de cuprate de lanthane déposé sur un substrat en acier après un recuit *in situ* dans l'air à 600 °C.

L'analyse SIMS d'un film déposé sur substrat acier après recuit *in situ* à 600 °C conduit à des conclusions similaires (Figure IV- 28). Une couche interfaciale à base de fer et d'oxygène est clairement mise en évidence. De plus, l'élément fer semble être présent dans le film. En revanche, le nickel, élément d'alliage du substrat n'est pas présent dans le film de cuprate et ne présente pas d'accumulation à l'interface film-substrat. Comme pour les substrats en silicium, la diffraction des rayons X ne se révèle pas efficace pour préciser la nature cristallographique des éventuels composés formés à l'interface. Enfin, les phénomènes diffusionnels mis à jour par SIMS peuvent permettre d'augmenter l'adhérence des films de cuprate [25] mais ils sont très certainement rédhibitoires pour les propriétés supraconductrices des revêtements [26]. En effet, nos différents films ne présentent pas de caractère supraconducteur à basse température.

IV.E) Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la structure cristalline de nos films de cuprate de lanthane. Bien que la transition de phases orthorhombique-quadratique soit aisément observable pour la poudre commerciale, nous ne sommes pas parvenus à observer ce changement dans le cas de nos films. Cependant, la microscopie électronique en transmission nous a permis de déterminer que les deux phases coexistent dans nos films à température ambiante, avec une prépondérance de la phase quadratique. La microscopie électronique en transmission nous a montré que la taille de grains dans le cas de la phase orthorhombique est supérieure à celle observée dans le cas de la phase quadratique. Cette faible taille de grains pour la phase quadratique pourrait permettre d'expliquer sa stabilisation à température ambiante. Quelles que soient les conditions d'élaboration aucune orientation préférentielle n'est notée.

Le procédé d'élaboration a peu d'influence sur la structure cristalline des films. Tous les diffractogrammes ont pu être indexés en structure quadratique. De plus, les procédés n'ont pas d'influence sur la taille de grain.

L'étude de l'effet de la composition chimique des revêtements (i.e., le rapport atomique La/Cu) sur la structure des revêtements a permis de montrer que la phase La_2CuO_4 est observée seule pour $1,4 < \text{La/Cu} < 2,4$. En dehors de cet intervalle, les films sont biphasés : $\text{LaCuO}_{2,5} + \text{La}_9\text{Cu}_8\text{O}_{19}$ et $\text{La}_2\text{CuO}_4 + \text{La}_2\text{O}_3$. Aucune influence significative de la composition sur les paramètres de maille n'a pu être mise en évidence.

Dans un deuxième temps, concernant la cristallisation des films, une influence de la nature du substrat a été observée. La température de début de cristallisation est de 460 °C pour des films déposés sur silicium, sur AlLaO_3 et sur une sous-couche de SrTiO_3 . L'utilisation de substrats en acier ou en silice fondue conduit à une augmentation de cette température à 480 °C. Le paramètre a du cuprate de lanthane est peu ou prou influencé par la nature du substrat et est toujours inférieur ou égal aux valeurs du matériau massif. La taille moyenne des cristallites est après recuit de l'ordre de 60 nm. La cristallisation des films de cuprate de lanthane a également été suivie par diffraction des rayons X *in situ*. Encore une fois, un effet de la nature du substrat a été mis à jour. Par exemple, la température de début de cristallisation sur silice fondue est supérieure d'environ 100 °C à celle mesurée sur l'acier. Toutefois, cet écart résulte probablement de la méthode de chauffage employée. Cette méthode influe également sur la

Chapitre IV : Effet de la composition et de la nature du substrat sur la cristallisation...

taille des grains à cause d'une vitesse de chauffage plus lente. La diffraction des rayons X *in situ* a été utilisée pour déterminer les coefficients de dilatation thermique apparents des films. Ces dernières données seront mises à profit dans le cinquième chapitre de ce manuscrit pour discuter de la morphologie de surface des films après cristallisation.

Références Bibliographie :

- [1] Q. Y. Tu, X. L. Chen, B. K. Ma, Z. X. Zhao, Y. C. Lan, et J. K. Liang, « Superconductivity at 45 K in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ oxidized by NaClO », 2002, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 74, n^o. 1, p. 79-82.
- [2] Y. C. Lan, X. L. Chen, Y. G. Cao, J. K. Huang, G. C. Che, G. D. Liu, Y. P. Xu, T. Xu, et J. Y. Li, « Structure and superconducting properties of chemically oxidized $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ under hydrothermal conditions », 2000, *Physica C: Superconductivity and its Applications*, vol. 336, p. 151-156.
- [3] J.-C. Grenier, N. Lagueyte, A. Wattiaux, J.-P. Doumerc, P. Dordor, J. Etourneau, M. Pouchard, J. B. Goodenough, et J. S. Zhou, « Transport and magnetic properties of the superconducting $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ phases ($0 < \delta < 0.09$) prepared by electrochemical oxidation », 1992, *Physica C: Superconductivity and its applications*, vol. 202, p. 209-218.
- [4] D. David, *méthodes avancées de caractérisation des surfaces*, Eyrolles., 1 vol. Paris: , 1991.
- [5] W. Sproull T., *X rays in practice*, McGraw-Hill. Londre: , 1946.
- [6] A. I. Patterson, « The Scherrer formula for X-Ray particle size determination », *Physical review*, 1939, vol. 56, p. 978-982.
- [7] D. Pilloud, J. F. Pierson, M. C. Marco de Lucas, et M. Alnot, « Stabilisation of tetragonal zirconia in oxidised Zr-Si-N nanocomposite coatings », *Applied Surface Science*, 2004, vol. 229, n^o. 1-4, p. 132-139.
- [8] F. Capon, D. Horwat, J. F. Pierson, V. Chapusot, et A. Billard, « Strontium-doped lanthanum manganite coatings crystallised after air annealing of amorphous co-sputtered films », *Materials Chemistry and Physics*, 2009, vol. 116, p. 219-222.
- [9] M. J. Lambregts et S. Frank, « Application of Vegard's law to mixed sodalites: a simple method for determining the stoichiometry », *Talanta*, vol. 62, p. 627-630, 2004.

[10] E. Kasper, A. Schuh, G. Bauer, B. Holländer, et H. Kibbel, « Test of Vegard's law in thin epitaxial SiGe layers », *Journal of crystal growth*, 1995, vol. 157, p. 68–72.

[11] X. H. zhu, E. Defaÿ, B. Guigues, G. Le Rhun, C. Dubarry, et M. Aïd, « Low-temperature fabrication of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ thin films with good dielectric properties on platinized silicon substrates », *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, vol. 30, p. 471-474.

[12] Y. Zhu, H. Wang, P. Liu, W. Yao, et L. Cao, « Preparation and conducting performance of $LaNiO_3$ thin film on Si substrate », *Thin solid films*, 2005, vol. 471, p. 48–52.

[13] C. Chen, D. C. Smith, P. Gay, et J. F. Ryan, « Flux growth of superconducting La_2CuO_4 single crystals », *Physica C: Superconductivity*, 2000, vol. 341, p. 535–536.

[14] P. Briois, J. C. Oliveira, F. Lapostolle, F. Perry, A. Billard, et A. Cavaleiro, « Synthesis and electrical properties of $Ln_2CuO_{4+\delta}$ (Ln: Nd or La) mixed conductor sputter deposited coatings », 2008, *Ionics*, vol. 14, p. 455-461.

[15] A. Tsukada, T. Greibe, et M. Naito, « Phase control of La_2CuO_4 in thin film synthesis », 2002, *Physical Review B*, vol. 66, p. 1-5.

[16] A. Suter, J.-P. Locquet, E. Morenzoni, T. Prokscha, D. G. Eshchenko, N. Garifianov, R. Khasanov, H. Luetkens, et J. W. Seo, « Antiferromagnetic transition in epitaxial strained La_2CuO_4 thin films », 2004, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 272-276, p. 110-111.

[17] H. Sato, M. Naito, et H. Yamamoto, « Superconducting thin films of $La_2CuO_{4+\delta}$ by oxygen doping using ozone », *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 1997, vol. 280, p. 178-186.

[18] L. S. Hsu et D. Luca, « Substrate and annealing effects on the pulsed-laser deposited TiO_2 thin films », *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2003, vol. 5, p. 841–848.

[19] G.-W. Lee, M. Park, J. Kim, J. I. Lee, et H. G. Yoon, « Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, vol. 37, p. 727-734.

[20] H. Sieurin et R. Sandström, « Austenite reformation in the heat-affected zone of duplex stainless steel 2205 », *Materials Science and Engineering: A*, 2006, vol. 418, p. 250–256.

[21] M. Lang, R. Kürsch, A. Grauel, C. Geibel, F. Steglich, H. Rietschel, T. Wolf, Y. Hidaka, K. Kumagai, Y. Maeno, et others, « Lattice Instabilities in Cuprate Superconductors: A Possible Limiting Mechanism for T_c », *Physical review letters*, 1992, vol. 69, p. 482–485.

[22] G. Lesoult, *thermodynamique des matériaux de l'élaboration des matériaux à la genèse des microstructures*, Press polytechnique et universitaire Romandes., vol. 5, vol 20. 2010.

[23] A. S. Dehlinger, J. F. Pierson, A. Roman, et P. Bauer, « Properties of iron boride films prepared by magnetron sputtering », *Surface and Coatings Technology*, 2003, vol. 174-175, p. 331-337.

[24] D. Horwat, M. Dehmas, A. Gutiérrez, J.-F. Pierson, A. Anders, F. Soldera, et J.-L. Endrino, « Efficient, Low Cost Synthesis of Sodium Platinum Bronze $Na_xPt_3O_4$ », *Chem. Mater*, 2012., vol. 24, p. 2429-2432.

[25] O. Milton, *the materials science of thin films*. Academic press, 2002.

[26] L. Holland, *Vacuum deposit of thin films*. londre: , 1956.

Chapitre V :

**Influence de la nature du substrat
sur les défauts formés en surface
des films pendant le recuit de
cristallisation**

Chapitre V: Influence de la nature du substrat sur les défauts formés en surface des films pendant le recuit de cristallisation

Les chapitres précédents portaient sur la composition, la structure et la reproductibilité des revêtements ainsi que sur l'effet de la composition des films et de la nature du substrat sur la cristallisation des dépôts de cuprate de lanthane. Dans ces chapitres, nous avons montré que les films bruts d'élaboration étaient amorphes et que leur cristallisation nécessitait une étape de recuit dans l'air. En fonction de la nature du substrat et des caractéristiques des films, nous avons observé l'apparition de défauts en surface des films cristallins. Ce type de défauts est néfaste pour les propriétés et les applications de ce matériau. Ainsi et dans l'objectif d'un éventuel transfert industriel, nous nous sommes donc intéressés à l'origine et à la formation de ces défauts. Ce cinquième chapitre est divisé en trois parties. La première présente le type de défauts formés en fonction de la nature du substrat ainsi que l'influence de quelques paramètres opératoires sur leur densité. Dans une deuxième partie, la formation de ces défauts est suivie de manière *in situ* afin de déterminer à quel moment ils se forment durant le recuit. Enfin dans une troisième partie, nous discutons des mécanismes mis en jeu pour expliquer la formation des défauts.

V.A) Observation des défauts de surface

V.A.1) Morphologie de surface des films après recuit.

Comme nous l'avons mentionné dans les chapitres III & IV, les films bruts d'élaboration présentent une morphologie de surface et une structure indépendante du procédé de dépôt et de la nature du substrat. La Figure V- 1a présente un exemple caractéristique de cette morphologie pour un film déposé sur silicium. Hormis quelques défauts de croissance, aucune morphologie particulière n'a pu être mise en évidence sur les revêtements bruts d'élaboration. Cette observation trouve son origine dans le caractère amorphe des dépôts (cf. chapitre III). En revanche après un traitement de cristallisation dans l'air à 600 °C, l'observation MEB de la surface des films met très clairement en évidence la présence de trous de forme quasi circulaire dont la taille est de l'ordre de quelques microns (Figure V- 1b). Les analyses EDS pratiquées au centre de ces trous ont permis de conclure à une décohésion complète d'une pastille circulaire

de film puisque les éléments La et Cu ne sont plus détectés. Ainsi la décohésion se produit à l'interface entre le substrat en silicium et le film de cuprate de lanthane.

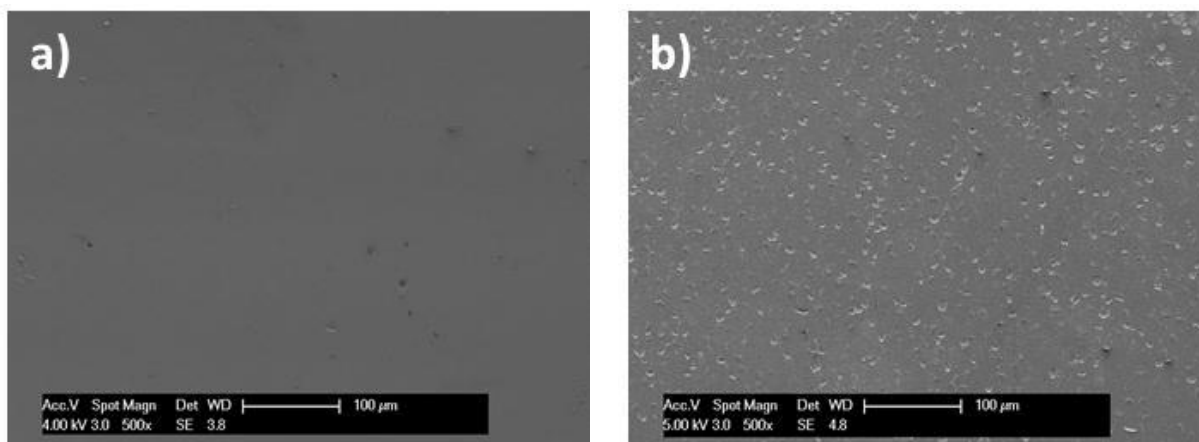


Figure V- 1 : Morphologie de surface d'un film de LaCu_2O_4 déposé sur un substrat en silicium avec le procédé anneau ($\text{La}/\text{Cu} = 2,15$ et de 800 nm d'épaisseur). a) film brut d'élaboration et b) film après recuit dans l'air à 600 °C pendant 2 heures.

L'utilisation d'autres substrats comme l'acier duplex ou la silice fondue conduisent également à la formation de défauts. Toutefois, la forme de ces défauts est fonction de la nature des substrats. Dans le cas de l'acier duplex, les films présentent en surface des trous de forme quasi circulaire comme dans le cas des substrats en silicium (Figure V- 2). Toutefois, la densité de trous observée sur l'acier duplex est nettement inférieure à celle observée sur le silicium.

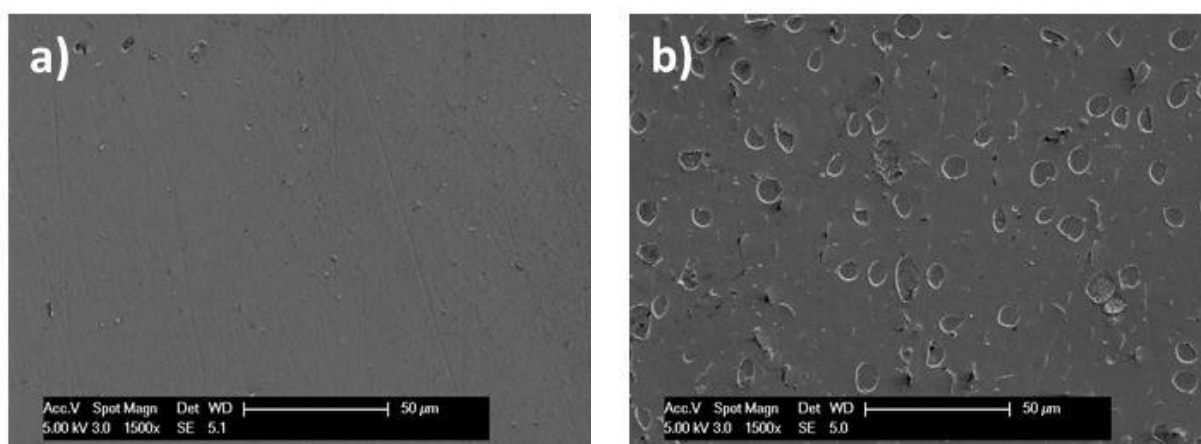


Figure V- 2: Morphologie de surface d'un film de LaCu_2O_4 déposé sur un substrat en acier avec le procédé anneau ($\text{La}/\text{Cu} = 1,60$ et de 700 nm d'épaisseur) a) film brut d'élaboration et b) film après recuit dans l'air à 600 °C pendant 2 heures.

L'utilisation de substrats en silice fondue conduit à un autre type de défauts (Figure V- 3). Plus aucun trou n'est mis en évidence et seules des fissures sont clairement observées par microscopie électronique à balayage.

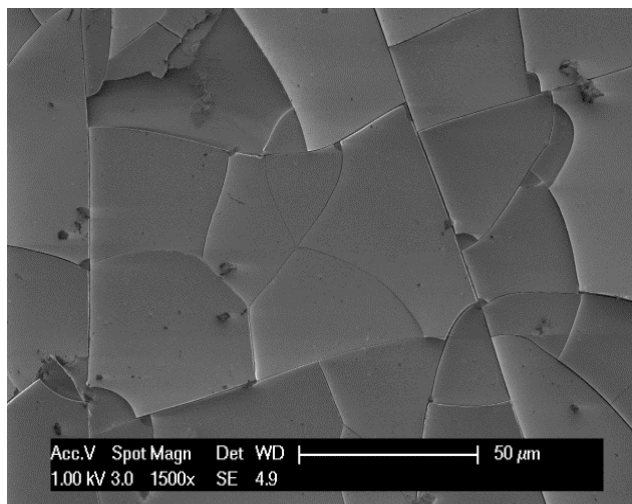


Figure V- 3 : Morphologie de surface d'un film de LaCu_2O_4 déposé sur un substrat en silice fondue avec le procédé anneau ($\text{La}/\text{Cu} = 1,60$ et de 700 nm d'épaisseur) après recuit dans l'air à 600 °C pendant 2 heures.

Ainsi la nature du substrat influence nettement le type de défauts et leur nombre. Ces défauts étant initiés à l'interface film-substrat, leur formation résulte très probablement de contraintes générées à cette interface lors de l'étape de recuit. La nature différente des défauts entre d'une part les substrats en silicium et en acier et d'autre part les substrats en silice fondue suggère que le signe des contraintes est différent pour ces deux catégories de substrats. Lorsque la contrainte interne du film dépasse une valeur critique, les défauts apparaissent pour relaxer le matériau. Comme les conditions d'élaboration peuvent modifier la contrainte initiale dans le film, il semble envisageable de moduler le moment où apparaissent les défauts.

V.A.2) Influence des conditions de dépôt sur la densité de défauts.

Classiquement, les contraintes internes dans le film (σ_f) sont la somme des contraintes intrinsèques (σ_i , liées aux conditions de synthèse) et des contraintes thermiques (σ_{th}) [1][2]

$$\sigma_f = \sigma_i + \sigma_{th} \quad (\text{V-1})$$

Les contraintes thermiques sont liées à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le substrat (α_s) et le film (α_f) selon [3] :

$$\sigma_{th} = \alpha_s - \alpha_f \quad T - T_0 \quad \frac{E_f}{1-\nu_f} \quad (\text{V-2})$$

Où E_f représente le module de Young du film, ν_f son coefficient de poisson et $T-T_0$ la différence de température à laquelle est soumise l'échantillon. Ainsi en modifiant soit les contraintes internes, soit les contraintes thermiques il est possible de modifier les contraintes dans les films et donc de moduler la densité de défauts.

La pression dans la chambre de dépôt est un moyen classiquement employé pour modifier la contrainte interne dans les dépôts [1]. Typiquement, les contraintes sont compressives pour de faibles pressions de dépôt (grande énergie cinétique des atomes pulvérisés) et de tension pour des pressions importantes (thermalisation des atomes pulvérisés) [1][4][5]. De plus, dans le cas où le revêtement ne subit pas de cristallisation, un traitement thermique post dépôt peut également modifier l'état de contraintes (Figure V- 4). On parle alors de relaxation de contraintes.

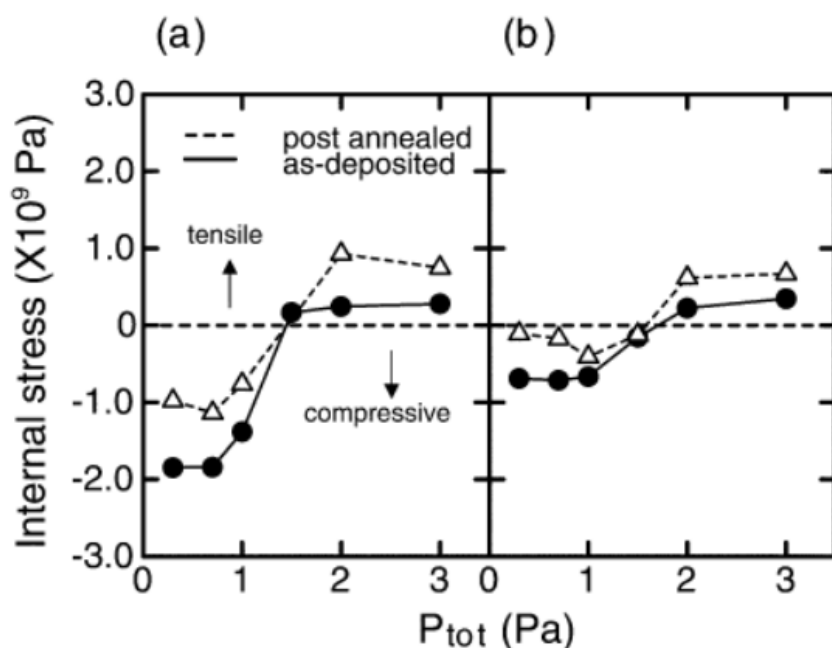


Figure V- 4 : Schéma présentant la contrainte interne dans un film déposé par pulvérisation magnétron rf avec un substrat chauffant à des pressions différentes avant et après recuit dans l'air à 250°C pendant 1h (d'épaisseur 180-240 nm) de a) ITO b) IZO [5].

Des dépôts de cuprate de lanthane ont été réalisés en ne faisant varier que la pression totale dans l'enceinte. Ces films ont ensuite été recuits en même temps. L'augmentation de la pression de dépôt induit clairement une diminution de la densité de trous après recuit à 600 °C (Figure V- 5). Une analyse d'image des micrographies par le mode "flooding" du logiciel WSxM présentées sur la Figure IV- 5 a permis d'estimer la surface couverte par les trous. Celle-ci passe d'environ 32 % à 1 Pa à environ 22 % pour une pression de 4 Pa. Les films hautes pressions ayant des contraintes moins compressives que les films élaborés à basse

pression², la contrainte critique de formation des trous est atteinte plus tardivement pour les films élaborés à haute pression. Ceci explique la variation qualitative de la densité de trous avec la pression de dépôt. Les micrographies présentées sur la Figure IV- 5 montrent également une modification de la forme des trous. Ceux-ci deviennent moins circulaires lorsque la pression de dépôt est plus élevée.

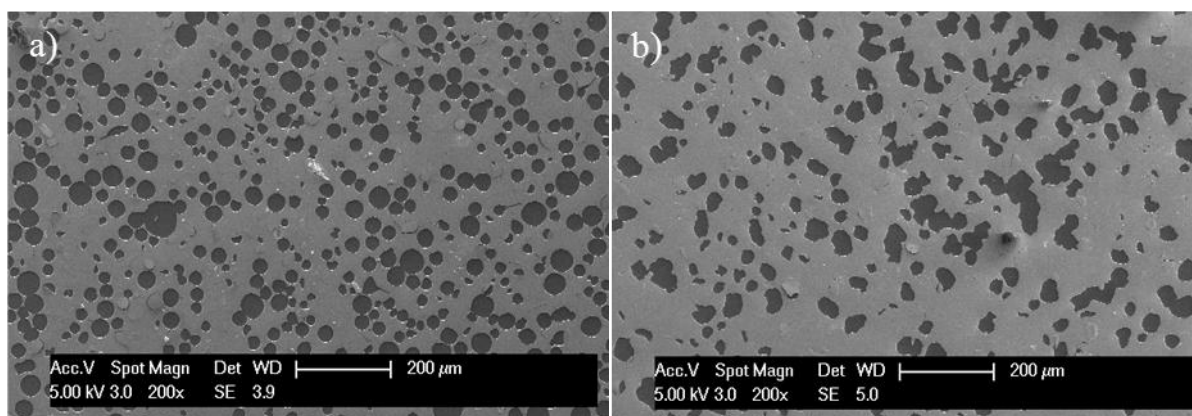


Figure V- 5: Observation MEB de dépôts réalisés par le procédé de co-pulvérisation sur silicium a) à la pression de 0,6 Pa d'épaisseur de 400 nm composition 1,9 b) à la pression de 4 Pa. de 1350 nm d'épaisseur et de composition 2,9.

Un autre moyen de moduler la valeur des contraintes internes est de modifier, toutes choses étant égales par ailleurs, l'épaisseur du film. En effet, plus le film sera fin, plus il sera à même d'accommoder les contraintes interfaciales. Ce principe est clairement validé à partir des micrographies présentées sur la Figure IV- 6. Un revêtement de 1 μm d'épaisseur présente après recuit à 600 °C une densité très importante de trous (surface découverte de 27%). La réduction de l'épaisseur jusqu'à 750 nm conduit à une diminution très nette de la densité et de la taille des trous (surface découverte 8%). Pour des épaisseurs inférieures à 350 nm, plus aucun trou n'est détecté au MEB (surface découverte de 0,02%). Nous avons bien évidemment vérifié par EDS que le revêtement est toujours présent en surface du substrat de silicium.

² Nous n'avons pas mesuré les contraintes dans nos revêtements par la méthode de Stoney à cause des faibles zones d'homogénéité en composition et en épaisseur de notre procédé. Nous ne sommes donc pas en mesure de donner de valeur chiffrée des contraintes pour les différents revêtements.

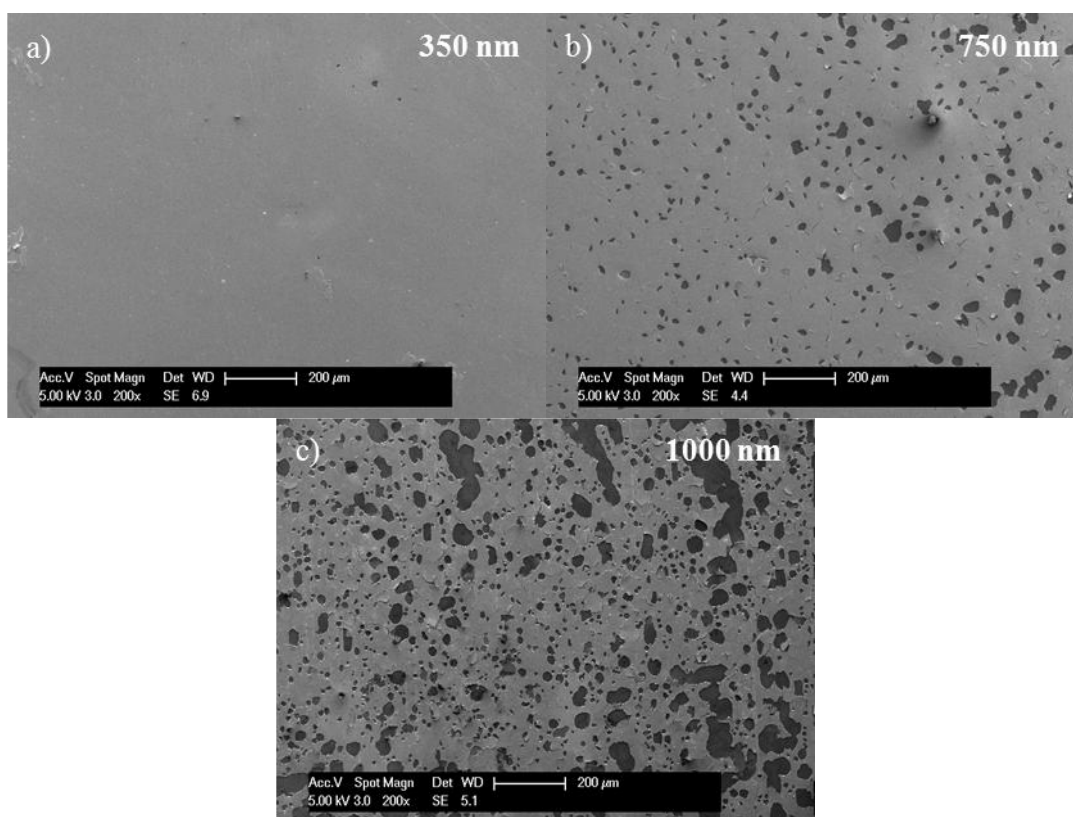


Figure V- 6 :Micrographie MEB présentant la morphologie de surface obtenue pour des films élaborés par le procédé composite sur silicium à 4 Pa après recuit à 600°C d'épaisseur a) 350nm de composition de 2,1 b) 750 nm de composition de 2 et c) élaboré par le procédé de co-pulvérisation d'épaisseur de 1000nm de composition de 2,15.

Les deux paramètres que nous avons étudiés ci-dessus (pression de dépôt et épaisseur du film) permettent de ne modifier que le terme σ_i dans l'équation V.1. Dans l'objectif de modifier le terme σ_{th} , il faut soit changer la nature du substrat (modification de α_s) soit modifier la composition chimique du revêtement (modification de α_f et de E_f). Toutefois dans ce cas de figure, il est délicat de préciser si la modification de la composition induit uniquement une modification de σ_{th} ou une modification simultanée de σ_{th} et de σ_i . Des films d'épaisseurs similaires et élaborés sous la même pression totale ont été synthétisés avec différents rapports La/Cu. Tous ces films ont ensuite été recuits ensemble avant d'être observés au MEB (Figure V- 7). Comme nous l'avons présenté au chapitre IV, la variation du rapport La/Cu s'accompagne d'une variation de la structure des films. Pour les deux valeurs extrêmes de composition, les films sont biphasés : $LaCuO_{2,5} + La_8Cu_7O_{19}$ et $La_2CuO_4 + La_2O_3$. Pour une gamme de compositions comprise entre environ 1,5 et 2,5, la phase quadratique de La_2CuO_4 est majoritaire. Après un recuit de cristallisation dans l'air à 600 °C, la taille, la densité et la forme des trous est fortement tributaire du rapport La/Cu. Le film dont la composition est la plus proche de la stœchiométrie souhaitée présente les trous les plus grands et de ce fait une surface de substrat encore recouverte par le dépôt la plus petite. Ce résultat laisse supposer que les

Chapitre V : Influence de la nature du substrat sur les défauts...

films stoechiométriques induisent les contraintes thermiques les plus importantes. Les écarts à la stoechiométrie permettent d'accommoder plus facilement les contraintes générées lors de la phase de recuit par formation d'une éventuelle phase amorphe aux joints de grains. Toutefois comme discuté dans le chapitre IV, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence l'existence d'une telle phase amorphe.

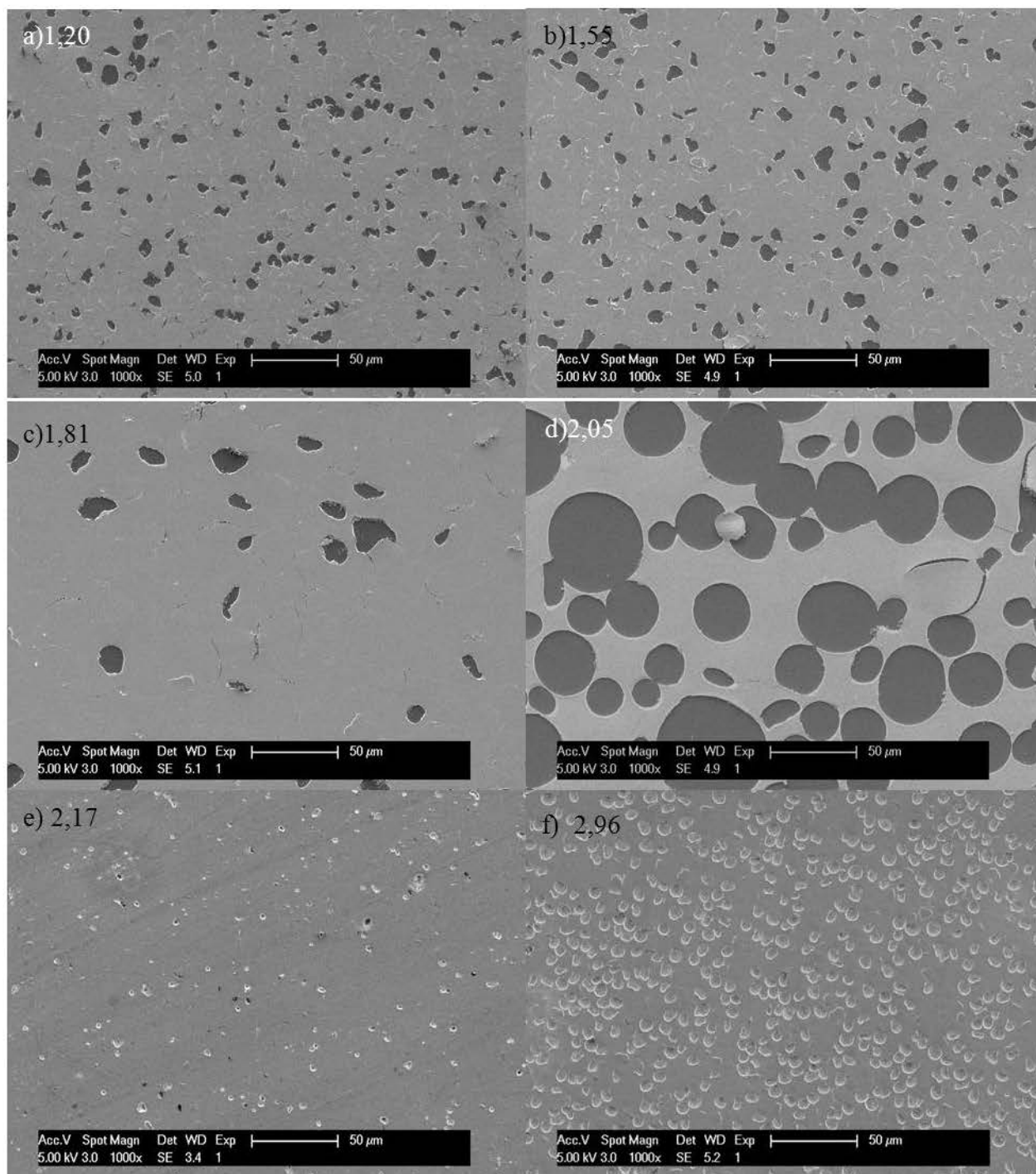


Figure V- 7 : Observations MEB réalisés sur un film de La_2CuO_4 déposé sur du silicium élaboré par le procédé anneau de composition a) 1,20, d'épaisseur de 800 nm et b) 1,55, d'épaisseur 500 nm c) 1,81 d'épaisseur de 800 nm d) 2,05 d'épaisseur 1200 nm e) 2,17, d'épaisseur de 800 nm f) 2,96 d'épaisseur 650 nm

V.B) Suivi au cours du temps de la formation des défauts.

Dans les paragraphes précédents, nous avons montré que le traitement de cristallisation des films induit la formation de défauts (trous et fissures). Toutefois, ces résultats ne nous ont pas permis de déterminer si les défauts apparaissent lors de l'étape de chauffage ou lors de l'étape de refroidissement. De plus, la cristallisation des films amorphes s'accompagne d'une diminution du volume molaire du matériau. Celle-ci pourrait aussi être à l'origine d'une génération de contraintes pouvant éventuellement expliquer la formation des défauts observés sur nos échantillons.

Dans l'objectif de préciser à quel instant du traitement de cristallisation apparaissent les défauts nous avons réalisé une étude systématique :

- En soumettant un échantillon à plusieurs cycles thermiques (montée en température, palier puis descente). D'un cycle à l'autre la température de consigne augmentait d'environ 30 °C. Entre chaque cycle, la surface de l'échantillon était observée au MEB. Dans la suite de ce texte, cette procédure sera dénommée *ex situ*.
- En réalisant un suivi *in situ* du traitement thermique par microscopie électronique à balayage en mode environnemental (ESEM) ou encore par microscopie confocale

V.B.1) Analyses *ex-situ*

Un film de cuprate de lanthane (La/Cu =1,60) de 800 nm d'épaisseur a été déposé sur un substrat en silicium. Cet échantillon a été recuit dans un premier temps à 150 °C pendant deux heures. A l'issue de ce traitement, la morphologie de surface a été observée au MEB et aucune modification significative n'a pu être décelée. Ce même échantillon a subi plusieurs traitements thermiques successifs avec un pas d'environ 30 °C. Jusqu'à 240 °C, aucune modification de la morphologie de surface n'a pu être décelée (Figure V- 8a). En revanche, après un traitement à 275 °C, l'examen MEB de la surface de l'échantillon révèle la présence de trous résultant de contraintes de compression importantes (Figure V- 8b) [6][7]. Ainsi, une surface découverte de 33,98% a été calculée.

Bien évidemment l'analyse par diffraction des rayons X ne révèle pas de cristallisation du film. Ce résultat extrêmement important démontre clairement que la formation des trous dans les films de cuprate de lanthane n'est en rien liée à la cristallisation du matériau. La formation

de ces défauts est donc induite par les contraintes thermiques créées lors du recuit qui résultent de la différence de coefficient de dilatation thermique entre le substrat et le film.

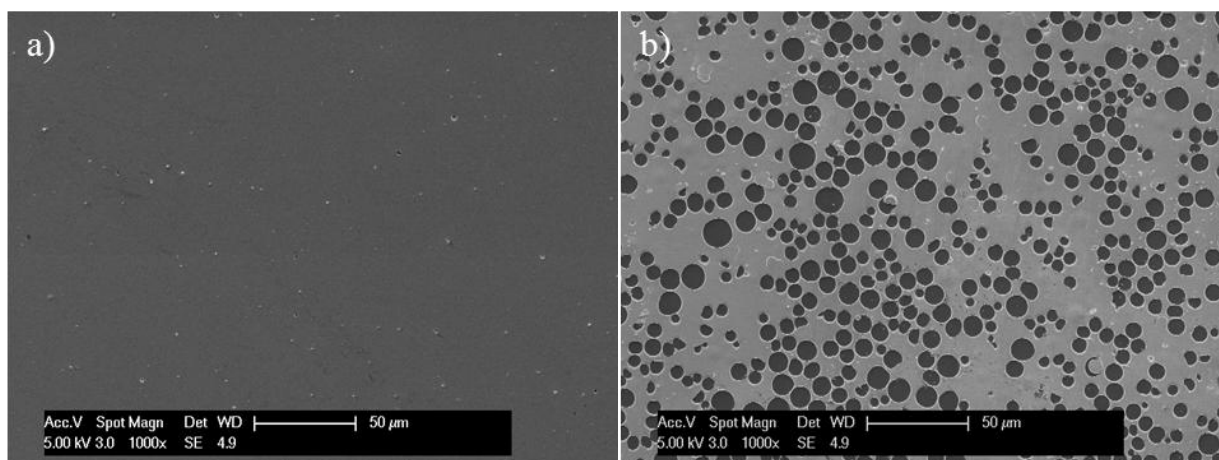


Figure V- 8: observation MEB d'un film de La_2CuO_4 élaboré par un procédé anneau de composition de 1,6 et d'épaisseur de 800 nm déposé sur substrat silicium après recuit sous air a) à une température de 240°C et b) à une température de 275°C.

L'utilisation de substrats comme l'acier duplex ou la silice fondue ne modifie pas la conclusion précédente. Pour le substrat métallique, la formation de trous est également observée avant la cristallisation du revêtement (Figure V- 9). Cependant la forme des trous sur acier est moins circulaire et leur diamètre est inférieur. Une diminution de la densité est de même observée (surface découverte de 7,97 % pour le film sur acier duplex au lieu de 27% pour le film sur silicium). Cette modification de forme peut indiquer que contrairement au cas du silicium, les contraintes ne sont pas parfaitement bi-axiales mais légèrement anisotropes.

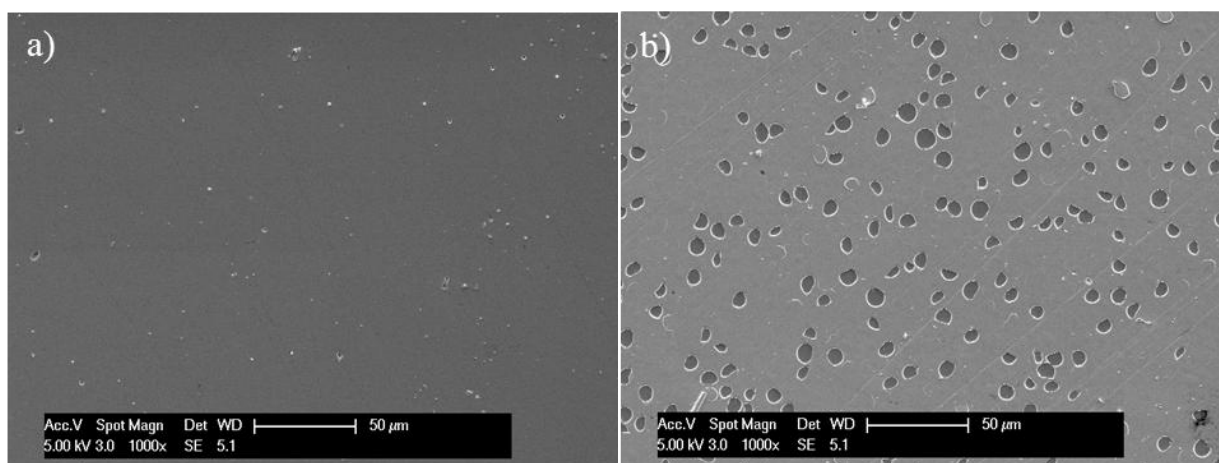


Figure V- 9: observation MEB d'un film de La_2CuO_4 déposé sur acier réalisé dans le même lot d'élaboration que l'échantillon précédent après recuit sous air a) à une température de 240°C et b) à une température de 275°C.

Dans le cas où le substrat est en silice fondue, les fissures dues aux contraintes de tension s'observent dès 275 °C (Figure V- 10) [8].

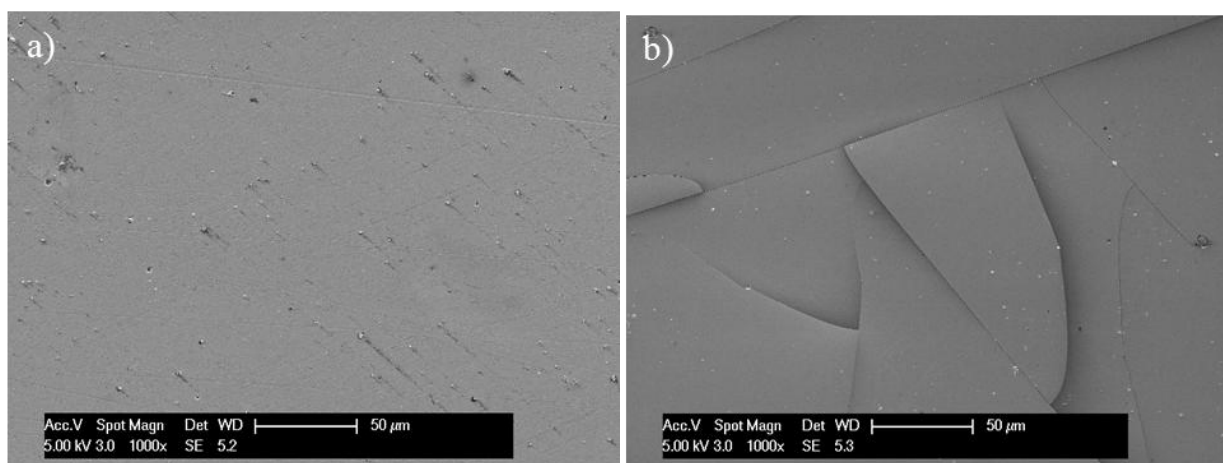


Figure V- 10: Observation MEB d'un film de La_2CuO_4 déposé sur un substrat en silice fondue réalisé dans le même batch d'élaboration que l'échantillon précédent après recuit sous air a) à une température de 240°C et b) à une température de 275°C.

V.B.2) Analyse du recuit par ESEM *in situ*

Dans l'objectif de déterminer si la décohésion des films de cuprate se produit lors de l'étape de chauffage ou lors de la phase de refroidissement, nous avons réalisé un suivi *in situ* par microscopie environnementale du traitement de cristallisation des films. Pour ces analyses, les conditions de recuit sont différentes de celles employées dans notre four classique. Au sein du microscope, la pression partielle en vapeur d'eau est comprise entre 200 et 400 Pa. Nous ferons dans toute la suite de ce paragraphe l'hypothèse que ce changement de pression de recuit n'influe pas de manière significative sur le comportement thermomécanique. Pour les analyses ESEM, la taille maximale de l'échantillon correspond à un disque de 3 mm de diamètre.

Durant l'étape de montée en température, la morphologie de surface des films n'évolue pas jusqu'à une température de 199 °C (Figure V- 11). En revanche, dès 204 °C de nombreux trous sont observés (Figure V- 12). L'augmentation du nombre de trous est extrêmement rapide. En plus de l'apparition des trous, il est possible d'observer la formation de cloques à la surface du film. Ainsi l'initiation des trous se fait par le soulèvement du film puis par la rupture du film lorsque la contrainte devient trop importante. On peut remarquer que la taille des trous est homogène lors du début du phénomène. La disparité des diamètres semble augmenter avec la température. Cela provient à la fois de l'augmentation de la contrainte avec la température et de la relaxation locale par les trous déjà existant (d'autres paramètres doivent influencer cette

taille de trous car les plus gros trous ne sont pas toujours dans les zones les moins délaminés). Le processus de cloquage se stabilise après la température de 210 °C. Aucune modification significative n'est ensuite mise en évidence durant le palier à 700 °C et lors du refroidissement. Ainsi dans le cas de l'utilisation d'un substrat en silicium, le cloquage puis les trous apparaissent lors du chauffage.

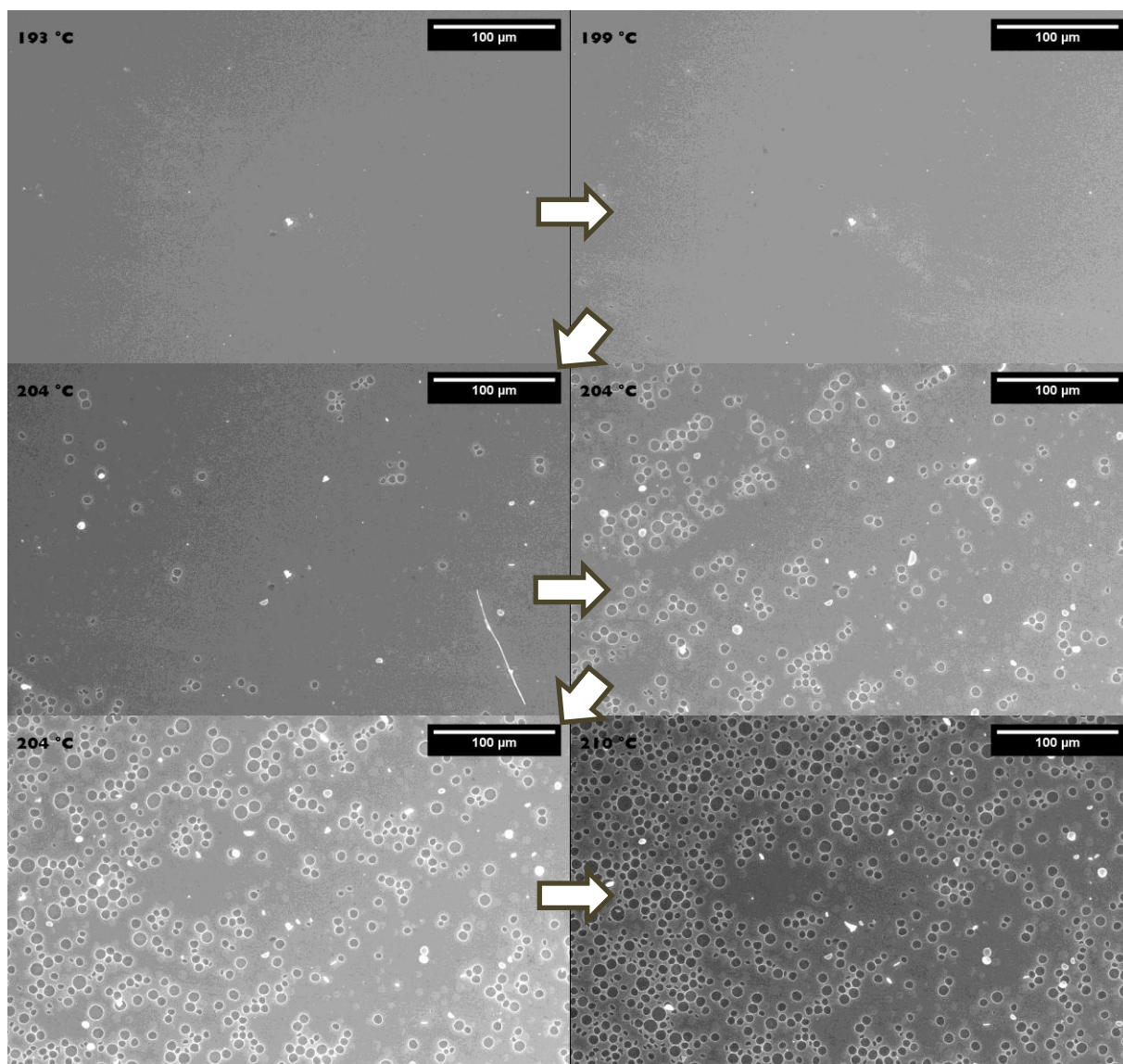


Figure V- 11: Observation par ESEM d'un film de La_2CuO_4 ($\text{La}/\text{Cu} = 2,15$ et de 600 nm d'épaisseur) déposé sur silicium lors de la phase de montée en température.

Dans le cas d'un substrat en acier duplex, que ce soit au chauffage ou au refroidissement, aucun trou n'apparaît à sa surface (Figure V- 12). Même après un retour à température ambiante, l'analyse MEB classique ne révèle aucun défaut en surface des films. Ainsi

contrairement à ce que nous avons pu observer lors des recuits dans le four classique, aucune délamination n'est intervenue dans le cas d'un film déposé sur acier duplex.

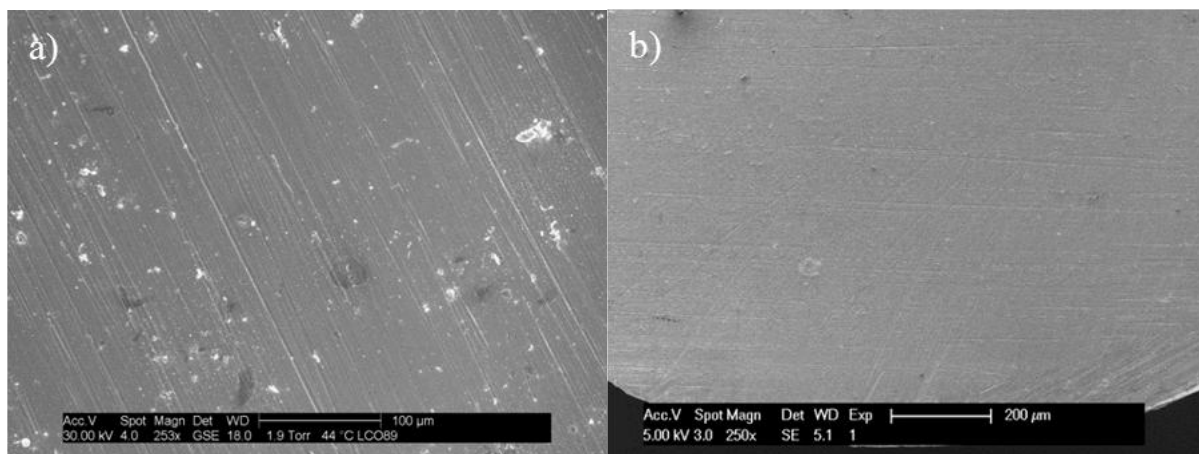


Figure V- 12: a) observation ESEM à 280 °C d'un film de La_2CuO_4 ($\text{La}/\text{Cu} = 2.,15$ et de 600 nm d'épaisseur) déposé sur acier. b) observation par MEB après retour à température ambiante du même échantillon.

Ce comportement inattendu nous impose de vérifier les différences entre les expériences ESEM et celles réalisées dans le four classique. Ces différences sont au nombre de deux : l'environnement (utilisation d'une atmosphère humide dans le cas de l'ESEM) et la géométrie de l'échantillon (pastille de 3 mm de diamètre en ESEM et typiquement un carré de côté légèrement supérieur à 10 mm en recuit usuel). Nous avons fait l'hypothèse au début de ce paragraphe que le changement de pression de recuit n'influait pas le comportement thermomécanique des films. Un petit échantillon a été découpé dans un substrat en acier revêtu par un film de cuprate pour présenter une surface comparable à celle des échantillons ESEM. Ce petit échantillon a ensuite été recuit dans le four classique puis analysé au MEB à température ambiante. En même temps, nous avons également recuit un échantillon de dimensions utilisées précédemment. Sur ce dernier, les trous induits par les contraintes de compression ont été aisément observés par MEB. En revanche, sur le petit échantillon, nous n'avons pas réussi à mettre en évidence la formation de trous. Cette simple expérience démontre clairement que la dimension de l'échantillon influe très nettement sur l'évolution des contraintes interfaciales. Nous pouvons donc supposer qu'à cause de la faible taille du substrat, la dilatation du substrat n'est plus suffisante pour induire des contraintes amenant à la délamination du film. Pour de faibles tailles d'échantillons, les effets de bord ne seraient pas négligeables [9]. Cette hypothèse expliquerait l'absence de trous sur les films de cuprate déposés sur acier lors d'un recuit ESEM. Par ailleurs, l'ESEM n'est pas du tout adaptée pour

étudier la formation des défauts en surface de films déposés sur un substrat en silice fondue³. Dans le but de pouvoir caractériser l'instant où apparaissent les trous et les fissures sur respectivement des substrats en acier et en silice fondue, nous avons utilisé une autre technique d'investigation : la microscopie optique confocale.

V.B.3) Suivi du recuit par microscopie optique confocale.

L'intérêt de cette méthode est double :

- elle permet de caractériser des échantillons de plus grande dimension (jusqu'à 4 x 7 mm²),
- elle peut être avantageusement employée pour des échantillons isolants électriques.

Le chauffage est réalisé par une résistance située sous l'échantillon. La température des échantillons a été augmentée jusqu'à 350 °C pour être ensuite diminuée jusqu'à l'ambiante.

A la température 318°C, des cloques apparaissent à la surface du film déposé sur acier. Le nombre de ces cloques augmente avec la température jusqu'à l'apparition de deux trous (Figure V- 13). Ainsi de même que dans le cas du film sur substrat silicium, la formation de cloques précède la formation des trous. Enfin, ces cloques et ces trous se forment lors du chauffage de l'échantillon (comme pour les substrats en silicium). Le faible nombre de défauts présents sur cet échantillon provient de la forte rugosité de l'échantillon d'acier à l'échelle de l'observation en microscopie optique et également de la taille intermédiaire entre celles des échantillons ESEM et ceux employés pour le recuit dans le four classique.

³ Comme nous avons délibérément choisi de ne pas métalliser les échantillons avant analyse ESEM, les films de cuprate déposés sur silice fondue induisent lors de leur observation ESEM une trop grande accumulation de charge en surface des échantillons.

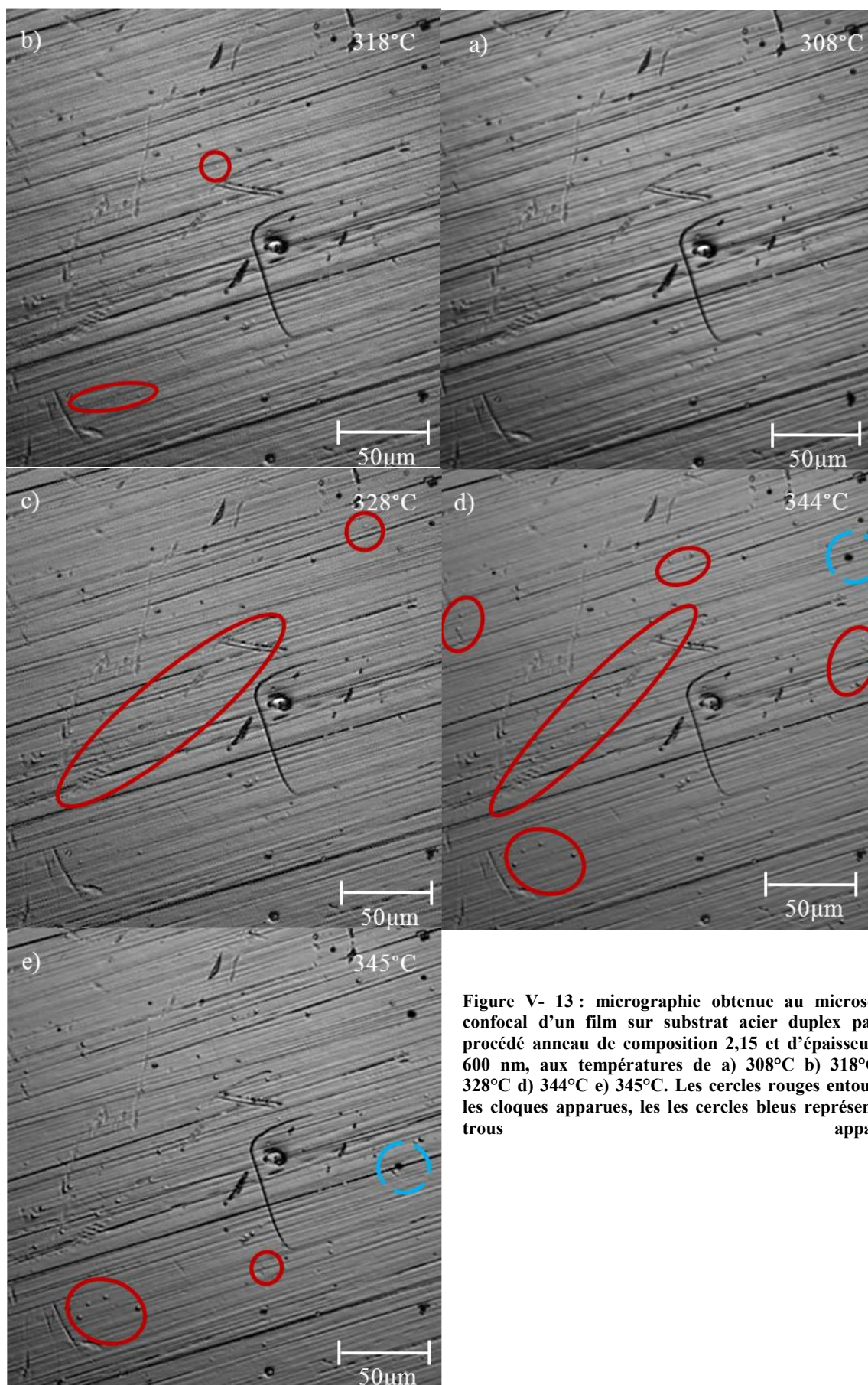


Figure V- 13 : micrographie obtenue au microscope confocal d'un film sur substrat acier duplex par le procédé anneau de composition 2,15 et d'épaisseur de 600 nm, aux températures de a) 308°C b) 318°C c) 328°C d) 344°C e) 345°C. Les cercles rouges entourent les cloques apparues, les les cercles bleus représentent trous apparus.

Enfin, les films déposés sur substrat en silice fondue ont été également observés au microscope confocal. Le cycle thermique comprenait une montée en température jusqu'à 350°C puis un refroidissement jusqu'à température ambiante. Lors du chauffage, aucune fissure n'a pu être observée (Figure V- 14) .Pour mémoire, lors de recuits *ex situ*, des fissures ont été mises en évidence après un recuit à 275 °C (Figure V- 10). La comparaison entre ces deux techniques de recuit laisse supposer que la fissuration des films déposés sur silice fondue devrait se produire au refroidissement. De 350 °C jusqu'à 132 °C, aucune fissure n'est initiée (Figure V- 15a). Par contre, la première fissure apparaît lorsque la température atteint 131 °C (Figure V- 15b). La diminution de la température jusqu'à 79 °C induit une augmentation continue du nombre de fissures, la dernière apparaissant à cette température (Figure V- 15c). Ainsi pour les films déposés sur silice fondue, les fissures sont initiées lors de l'étape de refroidissement des échantillons.

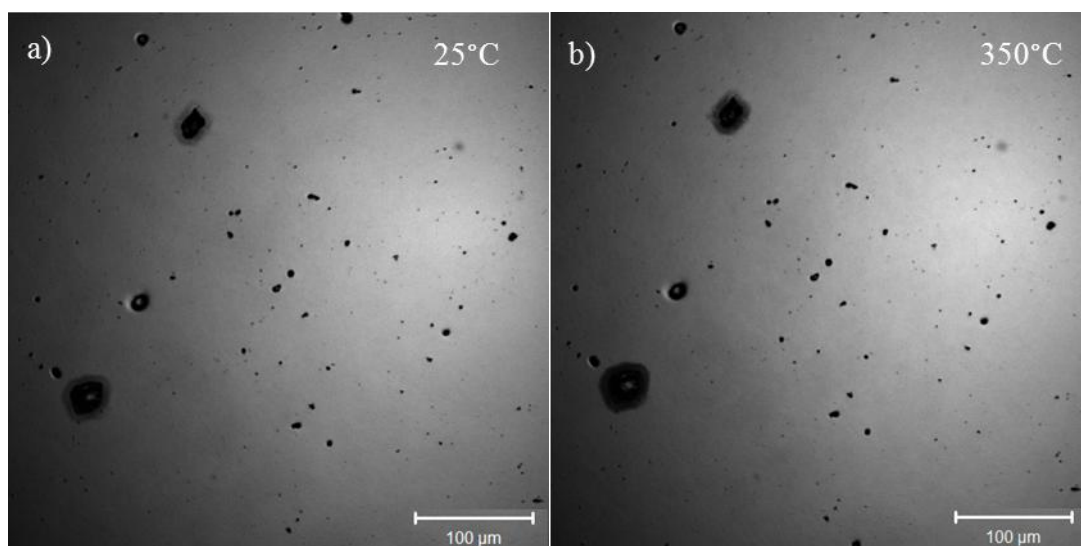


Figure V- 14 : Observation par microscopie optique confocal *in situ* lors du recuit d'un film de cuprate de lanthane (La/Cu=2,18 de 1500 nm d'épaisseur) déposé sur un substrat silice fondue par le procédé anneau lors du chauffage.

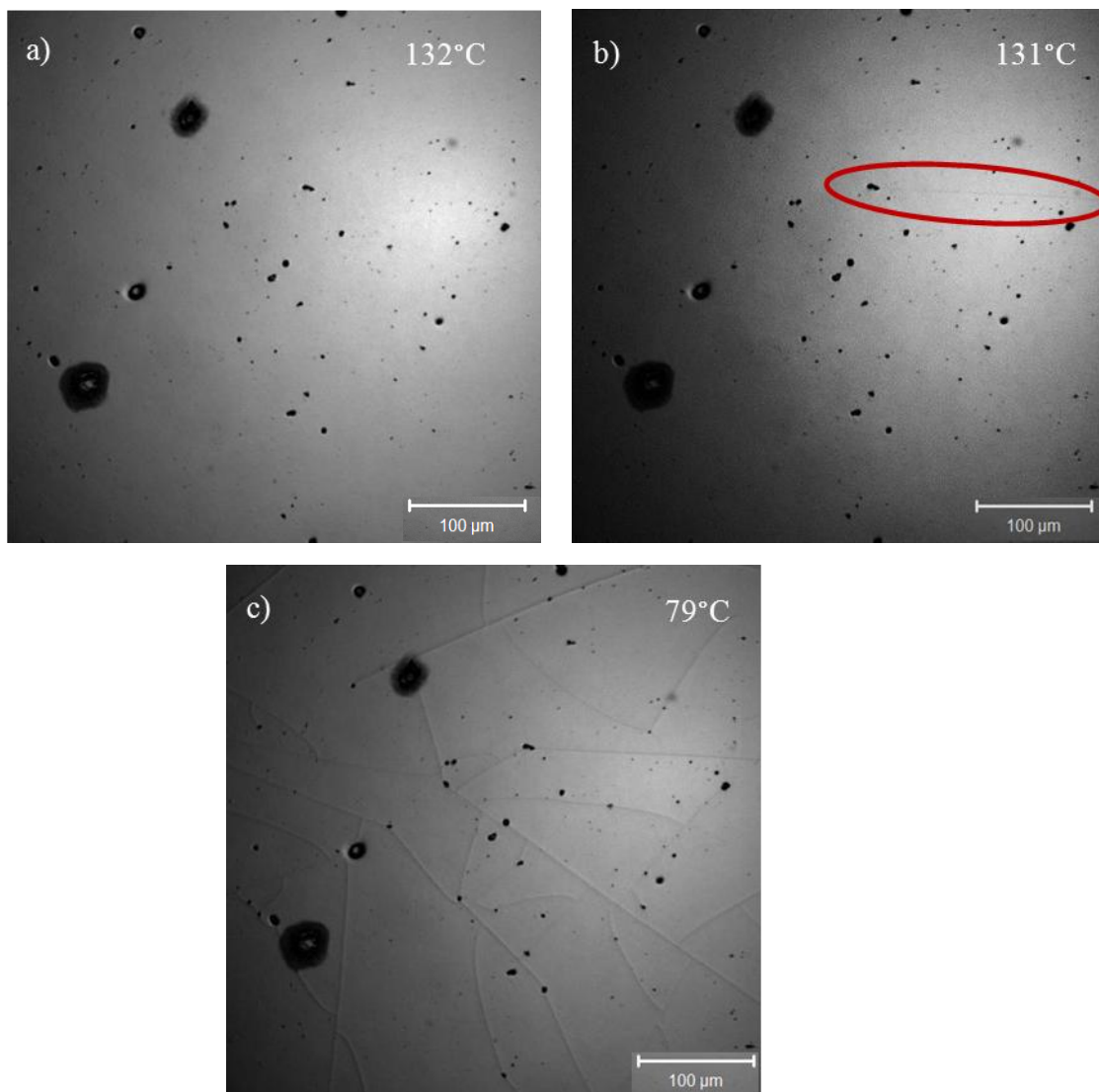


Figure V- 15: Observation par microscopie optique confocal *in situ* lors du recuit d'un film de cuprate de lanthane (La / Cu =2,18 de 1500 nm d'épaisseur) déposé sur un substrat en silice fondue par le procédé anneau lors du refroidissement.

V.C) Discussion sur la formation des défauts lors des recuits de cristallisation.

V.C.1) Mesure des coefficients de dilatation thermique des substrats.

Nous avons démontré que la formation des trous (substrats en Si et en acier) et des fissures (substrats en silice fondue) se produit respectivement durant le chauffage et le refroidissement des échantillons. La variation de température induit des contraintes thermiques qui sont proportionnelles à la différence de température et à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le film et le substrat (cf. équation V.2). Si les coefficients de dilatation thermique des substrats peuvent être donnés dans la littérature, ceux des films minces sont beaucoup moins documentés. Nous avons déterminé par diffraction des rayons X lors du refroidissement des films cristallisés leur coefficient de dilatation thermique apparent (cf. tableau IV.3).

V.C.1.a) Cas des substrats en silicium

Dans l'objectif de valider notre méthode, nous avons estimé le coefficient de dilatation thermique d'un substrat en silicium (Figure IV- 16). Dans l'intervalle 200 – 600 °C, le coefficient de dilatation thermique du silicium mesuré par cette méthode est de $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

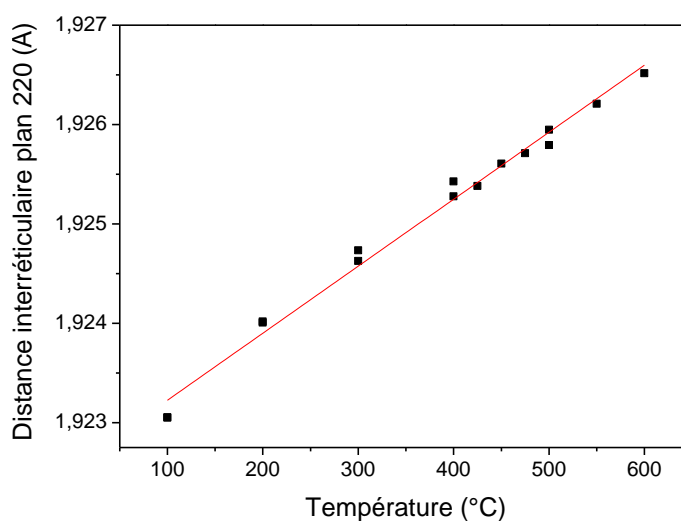


Figure V- 16: évolution de la distance interréticulaire (220) du silicium en fonction de la température réalisé en configuration Θ/Θ . La droite rouge correspond à la droite moyenne des points expérimentaux dans l'intervalle 200 -600 °C.

Chapitre V : Influence de la nature du substrat sur les défauts...

Cette valeur est relativement proche de celle répertoriée dans la littérature pour le silicium : $2,90.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [10]. Cet écart de 10 % entre les deux valeurs peut provenir de la méthode de chauffage des échantillons, i.e. résistance chauffante située sous l'échantillon. La température de surface de l'échantillon est probablement inférieure à celle de consigne. Ainsi, la variation de température est plus faible que celle attendue et maximise alors la valeur calculée du coefficient de dilatation thermique. Malgré cette différence entre les valeurs tabulée et expérimentale, nous validons notre méthode d'estimation du coefficient de dilatation thermique. Cette hypothèse a priori grossière peut se justifier par le fait que l'incertitude sur le coefficient de dilatation thermique est identique pour les substrats vierges et les films. En effet, pour expliquer le comportement thermomécanique des films durant le recuit il est nécessaire de comparer la valeur relative des coefficients de dilatation thermique des films et des substrats et non leur valeur absolue.

V.C.1.b) Cas des substrats en acier duplex

Le substrat acier duplex étant biphasé (chapitre II.D.5.b), la diffraction des rayons X en température ne permet d'obtenir qu'une valeur de coefficient de dilatation thermique par phase et non celle du matériau. Ainsi, dans le cas de nos substrats métalliques il est nécessaire d'employer une autre méthode de détermination des coefficients de dilatation thermique : la dilatométrie (chapitre II.D.7.a). Comme présenté dans le chapitre II, le matériau a été chauffé jusqu'à la température de 600°C puis refroidi. On peut ainsi mesurer le coefficient de dilatation thermique de notre matériau au chauffage (Figure IV- 17a) et au refroidissement (Figure IV- 17b). Pour le calcul, nous avons supposé que la dilatation du matériau, bien que biphasé, restait linéaire pour l'intervalle de température qui nous intéresse. Ainsi, la zone en jaune présente la zone prise en compte dans l'interpolation linéaire.

A partir des valeurs du coefficient directeur obtenu et de l'ordonnée à l'origine, on obtient un coefficient de dilatation thermique de $15.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ pour le chauffage et de $15,2.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ lors du refroidissement, soit une moyenne de $15,1.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Le coefficient de dilatation thermique de la silice fondue n'a pas pu être évalué car d'une part ce matériau est amorphe et d'autre part son épaisseur est trop faible pour pouvoir tailler une éprouvette de dilatométrie. Nous prendrons pour ce substrat une valeur issue de la littérature : $0,5.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [10][11].

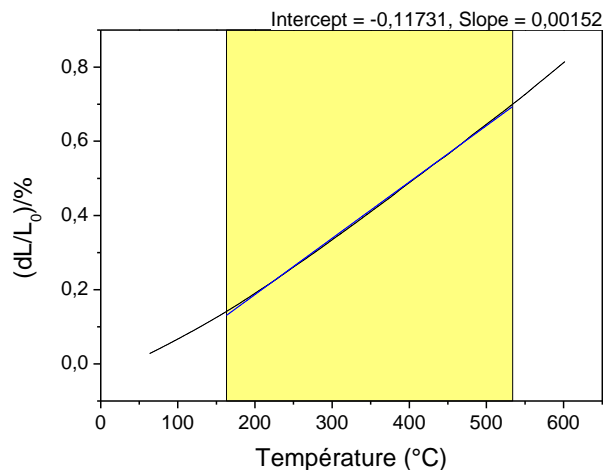


Figure V- 17: Coubes de dilatométrie obtenues sur une éprouvette en acier duplex a) au chauffage entre la température de 24 et 600 °C

V.C.2) Comportement thermomécanique des films en fonction de la nature des substrats.

Nous connaissons maintenant les valeurs de coefficient de dilatation thermique des substrats et des différents films en fonction de la nature du substrat. Ces données sont récapitulées dans le Tableau V- 1.

	Silicium	Acier duplex	Silice fondue
α_{substrat} (°C ⁻¹)	3,2 10 ⁻⁶	15,1 10 ⁻⁶	0,5 10 ⁻⁶
α_{film} (°C ⁻¹)	10,5 10 ⁻⁶	5,5 10 ⁻⁶	18,2 10 ⁻⁶
Type de défaut	Trous	Trous	Fissures
Apparition des défauts	Au chauffage	Au chauffage	Au refroidissement

Tableau V- 1: Tableau récapitulant les données en température des substrats et des films en fonction de la nature du substrat, le coefficient de dilatation thermique de la poudre est de 15,4.10⁻⁶ C.

Nous proposons le modèle suivant pour expliquer le comportement de nos films sur les différents substrats. Pour faciliter la discussion, chaque cas est traité différemment. Commençons par le cas du film de cuprate déposé sur un substrat de silicium :

Le cuprate de lanthane possède un coefficient de dilatation thermique supérieur au silicium. Ainsi lorsque l'échantillon est chauffé, le film se dilaterait plus que le substrat. Cependant, son adhésion au substrat empêche le film de se dilater librement entraînant ainsi la

génération de contraintes de compression. Lorsque la contrainte dans le film dépasse une certaine valeur seuil, le film se soulève et forme une cloque. Cette forme de cloque s'explique par le fait que les contraintes sont equiaxes dans le plan ainsi le film se soulève uniformément [13]. La formation des cloques diminue la contrainte interne dans le film.

Si la formation de cloques est un phénomène bien connu et très étudié, la rupture, elle, est moins attendue. En effet, s'il y a formation de cloques, cela signifie que le film se désolidarise du substrat. Ainsi si la contrainte augmente, la largeur de la cloque augmente. Ceci est exposé dans la formule suivante modélisant le phénomène de cloquage [14][15][16].

$$\sigma_c = \frac{k^g E}{1-\nu^2} \frac{h}{b}^2 \tag{V-3}$$

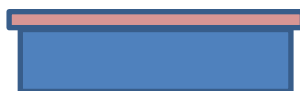
où b est la largeur à mi-hauteur de la cloque, h est l'épaisseur du film, k^g est un coefficient égal à 1,223 pour des cloques circulaires, E , et ν sont le module de Young et le coefficient de Poisson du film.

Ce mode de délamination est schématisé sur la Figure V- 18: Schématisation de la formation d'une cloque.. Généralement, un défaut est à l'origine de la cloque; ainsi l'état de surface du substrat est aussi un paramètre quant à la formation de la cloque.

T= ambiante



T >> ambiante: schématisation si désolidarisation du film et du substrat



T >>> ambiante: cas réel, le film ne peut se désolidariser => contrainte de compression



T >>>> ambiante: augmentation de la contrainte, soulèvement du film.

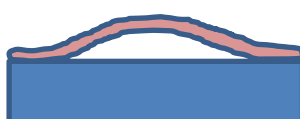


Figure V- 18: Schématisation de la formation d'une cloque.

Cependant, comme la température continue à augmenter, la contrainte augmente de nouveau et contrairement au cas habituel, la cloque ne s'élargit pas mais rompt. Cela s'explique par le fait que la contrainte augmente tellement rapidement que la contrainte critique de rupture est atteinte. Ainsi, les contraintes de la face intérieure du film augmentent et finalement induisent une fissure se propageant de l'intérieur à l'extérieur de la cloque. A mi-chemin, la matière qui reste attachée « saute » à cause des contraintes restantes (compression en surface) (Figure V- 19: schéma présentant le mécanisme de rupture du film.). La raison du non élargissement est probablement due soit à une adhérence différente du film, soit à la présence de défauts en surface ou d'une modification locale du film. Cette dernière hypothèse semble cependant peu probable.

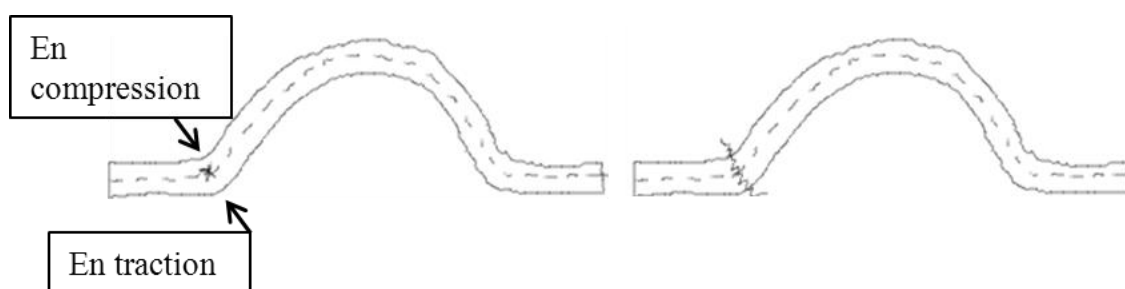


Figure V- 19: schéma présentant le mécanisme de rupture du film.

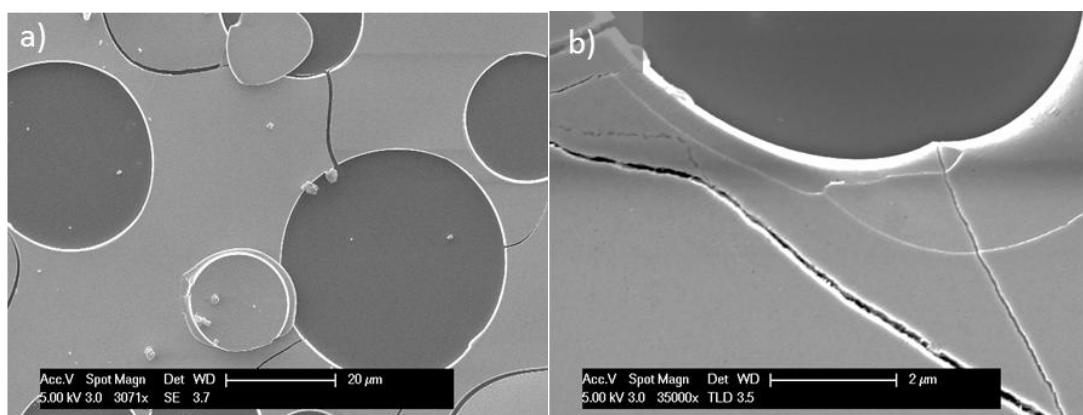


Figure V- 20: Observations MEB obtenues sur des échantillons de La_2CuO_4 déposé sur silicium par élaboration par le procédé de co-pulvérisation d'épaisseur de 400 nm a) de composition 1,6 sur lequel on observe un « chapeau » de cloque retourné b) de composition de 1,90 sur lequel on observe un trou présentant la surface rompue.

Ce mode de rupture est confirmé par les observations effectuées au MEB. On peut observer sur la Figure V- 19a) une portion de revêtement qui s'est décollée selon le mécanisme précédent. Cette pastille est retournée par rapport à sa position originale. Ainsi la face que nous observons correspond à celle initialement en contact avec le substrat. Le diamètre de la face visible est inférieur à celui de l'autre face (i.e., celle initialement située en surface de l'échantillon) confirmant ainsi le mécanisme précédent. De même sur la Figure V- 19b) on

remarque la présence de deux diamètres autour du trou. La présence de fissures entre certains trous est observable. Celles-ci pourraient être imputables à la contraction du film liée à sa cristallisation. Le film ayant relaxé une partie des contraintes de compression, lorsqu'il cristallise, la réduction de volume induite crée des contraintes de traction amenant le film à se fissurer.

Dans le cas des substrats en acier, les trous se forment au chauffage comme pour le silicium. Le mécanisme de formation de ces défauts devrait donc être le même que celui détaillé ci-dessus pour le substrat en silicium. Dans ce cas, le coefficient de dilatation thermique apparent du film de cuprate de lanthane devrait être supérieur à celui du substrat en acier duplex. Toutefois, les valeurs notées dans le Tableau V- 1 ne respectent pas cette inégalité. Par ailleurs la taille et le nombre des trous sur acier sont inférieurs à ce que nous avons observé dans le cas du silicium. Cela indique une meilleure adhérence du cuprate de lanthane sur acier duplex et une diminution probable des contraintes des films La_2CuO_4 sur ce substrat. Toutefois, il est fondamental de noter ici que les coefficients de dilatation thermique apparents des films de cuprate de lanthane données dans ce manuscrit correspondent à ceux des films cristallins. Nous n'avons aucune valeur pour les films amorphes. Comme les trous se forment durant l'étape de chauffage, le film est encore dans son état amorphe. La similitude entre le comportement sur acier duplex et sur silicium laisserait supposer que le coefficient de dilatation thermique du film amorphe serait supérieur à $15 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Par ailleurs, nous avons montré sur la figure V.7 que la composition des films influe considérablement sur la taille et la densité des trous. Jusqu'à présent, nous n'avons pas tenu compte de la possible oxydation des films durant leur traitement thermique. Une telle oxydation pourrait également contribuer à modifier les propriétés thermomécaniques des revêtements.

Dans le cas de l'utilisation d'un substrat en silice fondue, nous avons montré par microscopie optique confocale que des fissures se forment au refroidissement. Parmi les différents substrats utilisés, la silice possède le plus faible coefficient de dilatation thermique. Ainsi, des trous devraient être formés très tôt lors du chauffage des échantillons. Or il n'en est rien. Le film étant amorphe et déposé sur un substrat amorphe, il pourrait être envisagé que cette bicouche permette d'accommoder les contraintes thermiques liées au chauffage des échantillons par un mécanisme que nous ne pouvons expliquer. La cristallisation du revêtement devrait alors rompre ce mécanisme. Lors du refroidissement, comme le coefficient de dilatation thermique apparent du film est nettement supérieur à celui du substrat, le film est alors en tension. Au-delà d'une certaine contrainte critique, des fissures se propagent pour accommoder la variation de volume.

V.D) Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'évolution de la morphologie de surface des films durant le traitement de cristallisation en portant un intérêt particulier à l'effet de la nature du substrat. Dans un premier temps, nous avons montré que le traitement thermique des films déposés sur acier ou sur silicium conduit à la formation de trous alors que des fissures sont observées sur des substrats en silice fondue. Dans le cas du silicium et de l'acier, nous avons également montré qu'en modifiant les conditions de dépôt (pression, durée de dépôt et composition des films) il est possible de moduler la taille et la densité des trous.

A partir de méthodes d'analyses *in situ*, il a été possible de démontrer que la formation de ces défauts est indépendante de l'étape de cristallisation et qu'elle ne résulte que des contraintes liées au traitement thermique. Pour l'acier et le silicium, les trous se forment lors de l'étape de chauffage alors que les fissures se forment sur silice fondue lors de l'étape de refroidissement.

Enfin, à partir des valeurs de coefficients de dilatation thermique apparents des films et du silicium, nous avons pu expliquer les mécanismes mis en jeu dans la formation des trous. Dans le cas des substrats en acier duplex et en silice fondue, les résultats semblent plus délicats à interpréter et nécessiteraient des études ultérieures.

Référence Bibliographie

- [1] A. Billard et F. Perry, « Pulvérisation cathodique magnétron », *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, 2005, n°. M1654.
- [2] R. H. Dauskardt, M. Lane, Q. Ma, et N. Krishna, « Adhesion and debonding of multi-layer thin film structures », *Engineering Fracture Mechanics*, 1998, vol. 61, p. 141–162.
- [3] W. D. Nix, « Mechanical properties of thin films », *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1989, vol. 20, p. 2217–2245.
- [4] S. Inoue, T. Ohba, H. Takata, et K. Koterazawa, « Effect of partial pressure on the internal stress and the crystallographic structure of rf reactive sputtered Ti-N films », *Thin Solid Films*, 1999, vol. 343, p. 230–233.
- [5] T. Sasabayashi, N. Ito, E. Nishimura, M. Kon, P. K. Song, K. Utsumi, A. Kaijo, et Y. Shigesato, « Comparative study on structure and internal stress in tin-doped indium oxide and indium-zinc oxide films deposited by rf magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, 2003, vol. 445, p. 219–223.
- [6] D. C. Hyun, G. D. Moon, C. J. Park, B. S. Kim, Y. Xia, et U. Jeong, « Buckling-Assisted Patterning of Multiple Polymers », *Advanced Materials*, 2010, vol. 22, p. 2642-2646.
- [7] L. Romana, G. Fuchs, G. Massouras, et P. Thevenard, « Blister formation in alumina thin films bombarded with xenon ions », *Radiation Effects and Defects in Solids*, 1990, vol. 115, p. 139-143.
- [8] Z. C. Xia et J. W. Hutchinson, « Crack patterns in thin films », *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2000, vol. 48, p. 1107–1131.
- [9] H.-H. Yu, M. Y. He, et J. W. Hutchinson, « Edge effects in thin film delamination », *Acta Materialia*, 2001, vol. 49, p. 93-107.

- [10] J. H. Chae, J. Y. Lee, et S. W. Kang, « Measurement of thermal expansion coefficient of poly-Si using microgauge sensors », *Sensors and Actuators A: Physical*, 1999, vol. 75, p. 222–229.
- [11] W. Riethmuller et W. Benecke, « Thermally excited silicon microactuators », *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 1988, vol. 35, p. 758-763.
- [12] K. E. Petersen, « Silicon as a mechanical material », *Proceedings of the IEEE*, 1982, vol. 70, p. 420- 457.
- [13] J. W. Hutchinson, M. D. Thouless, et E. G. Liniger, « Growth and configurational stability of circular, buckling-driven film delaminations », *Acta Metallurgica et Materialia*, 1992, vol. 40, p. 295-308.
- [14] B. Audoly, « Mode-dependent toughness and the delamination of compressed thin films », *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2000, vol. 48, p. 2315–2332.
- [15] H. H. Yu et J. W. Hutchinson, « Influence of substrate compliance on buckling delamination of thin films », *International journal of fracture*, 2002, vol. 113, p. 39–55.
- [16] M. George, C. Coupeau, J. Colin, F. Cleymand, et J. Grilhé, « Delamination of metal thin films on polymer substrates: From straight-sided blisters to varicose structures », *Philosophical Magazine A*, 2002, vol. 82, p. 633-641.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'élaboration de films de cuprate de lanthane (La_2CuO_4) par dépôt physique en phase vapeur ainsi que leur caractérisation ont été étudiées à travers quatre procédés : co-pulvérisation réactive de cibles de La et de Cu, pulvérisation réactive d'une cible de composition La_2Cu , pulvérisation réactive d'une cible de lanthane surmontée d'un anneau de cuivre et enfin pulvérisation d'une cible de cuprate de lanthane.

Nous avons dans un premier temps cherché à optimiser les différents procédés. Pour cela, la quantité d'oxygène introduite dans l'enceinte et l'effet de la distance cible porte-substrat ont été étudiés et un couple de valeurs optimales a été fixé. Nous avons ensuite estimé la taille de la zone uniforme en épaisseur des films pour les différents procédés. Cette étude nous a permis de fixer précisément la position des échantillons dans le réacteur. Nous avons pu ainsi voir qu'hormis pour le procédé céramique, la zone uniforme est sensiblement la même mais à des positions plus ou moins décalées par rapport à l'axe du réacteur à cause notamment de la différence de distance cible porte-substrat.

L'influence des procédés de dépôt sur l'homogénéité en composition chimique et la reproductibilité peut être résumée comme suit :

- Pour le procédé de co-pulvérisation, la différence trop importante entre la réactivité du lanthane et de cuivre vis-à-vis de l'oxygène conduit à une reproductibilité médiocre.
- Un phénomène de diffusion au cœur de la cible de La_2Cu durant sa pulvérisation induit une dérive non contrôlable de la composition des revêtements au fur et à mesure de leur élaboration
- L'utilisation d'un anneau de cuivre surmontant la cible de lanthane permet en partie d'améliorer la reproductibilité des élaborations. Celle-ci est toutefois limitée par le dépôt de cuivre dans la zone d'érosion du lanthane
- Finalement, nous avons pu montrer que le procédé céramique est celui qui conduit à la zone de composition uniforme la plus importante ainsi qu'à la meilleure reproductibilité. Cependant, ce procédé ne permet, pas en l'état, d'obtenir un film stœchiométrique. La compensation de la perte en lanthane par une cible de lanthane est efficace en termes de composition mais diminue fortement la reproductibilité.

Le point crucial est que les films bruts de dépôt sont systématiquement amorphes, quel que soit le procédé utilisé. Il est indispensable d'effectuer un recuit post-dépôt afin d'obtenir une cristallisation. Il s'est avéré que la composition chimique des films et la nature du substrat ont une influence primordiale sur le processus de cristallisation.

Conclusion Générale

Afin d'approfondir ces résultats, nous avons choisi d'élaborer les films selon le procédé utilisant un anneau de cuivre (composition variable des films) et le procédé céramique (bonne reproductibilité et zone homogène). Les substrats utilisés étaient soit en silicium, en silice fondue, en acier duplex ou encore en LaAlO_3 .

Dans un premier temps nous nous sommes attachés à caractériser précisément la structure de nos films cristallins. En effet, la similitude des structures orthorhombique et quadratique de La_2CuO_4 rend délicat l'indexation des clichés de diffraction des rayons X. L'utilisation de la diffraction électronique nous a permis de montrer que nos films sont majoritairement constitués de phase quadratique et que la phase orthorhombique - caractéristique du composé à l'état massif - est minoritaire. La stabilisation de la phase quadratique (phase haute température) à température ambiante a été discutée. Le domaine d'existence de La_2CuO_4 a été ensuite recherché en fonction de la composition des films. Pour un rapport atomique La/Cu dans les films compris entre 1,4 et 2,4 seules les phases de La_2CuO_4 ont pu être identifiées par diffraction des rayons X. Pour de plus faibles valeurs de La/Cu, les films sont constitués d'un mélange de $\text{LaCuO}_{2,5}$ et de $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$. Au-delà de 2,4 les films sont également biphasés : La_2CuO_4 et La_2O_3 .

Concernant le problème du substrat, nous avons pu clairement montrer par le biais d'analyses *in situ* et *ex situ* que la nature du substrat avait une influence prépondérante sur la température de début de cristallisation des films et sur leur microstructure. Des substrats utilisés habituellement pour l'épitanie de La_2CuO_4 permettent d'obtenir une température de cristallisation basse alors que la silice fondue conduit à des températures plus élevées. Entre ces deux types de substrats, le silicium et l'acier présentent un comportement intermédiaire. Toutefois, un maximum de taille de grains a pu être mis en évidence par l'utilisation d'un substrat en acier duplex. Ce substrat se différencie également des autres en termes de valeur de paramètre de maille. Enfin, la cristallisation des films suivie de manière *in situ* par diffraction des rayons X nous a permis d'estimer les coefficients de dilatation thermique apparent des revêtements de cuprate de lanthane.

La dernière partie de ce travail est focalisée sur l'effet du traitement de cristallisation sur la morphologie de surface des films. Pour les substrats en silicium ou en acier, des trous sont quasi systématiquement observés. En revanche des fissures sont mises en évidence avec l'utilisation de substrats en silice fondue. Nous avons montré, à partir d'expériences de recuit à des températures variables, que ces défauts de surface apparaissent avant la cristallisation des films. Ce résultat important indique que les contraintes thermiques sont responsables de la

Conclusion Générale

formation de ces défauts. L'utilisation de méthodes de microscopie durant l'étape de recuit a permis de montrer que les trous formés dans les films déposés sur substrats en silicium et en acier sont créés durant l'étape de chauffage. En revanche, les fissures observées sur les films déposés sur silice fondue se forment pendant l'étape de refroidissement. Ces informations, alliées aux valeurs des coefficients de dilatation thermique apparents, nous ont permis de présenter un modèle expliquant le mécanisme de délamination dans le cas des trous sur substrats en silicium. Le cas des substrats en acier et en silice fondue nécessiterait des études plus longues pour décrire précisément le mécanisme de formation des trous et des fissures.

En conclusion et en guise de perspectives, il apparaît que pour obtenir des revêtements ayant la composition et l'homogénéité souhaitées, une cible spécialement préparée, ayant une composition légèrement en sur-stœchiométrie en lanthane doit être privilégiée. De plus, dans l'optique d'un transfert industriel, il faudra remédier à l'apparition de défauts durant le traitement thermique post-dépôt ; une ou plusieurs couches tampons seraient susceptibles de réduire la différence de coefficient de dilatation thermique ainsi que la diffusion entre le revêtement fonctionnel et le matériau sous-jacent. Enfin, cette étude - qui peut être qualifiée de pré-étude - devra être naturellement poursuivie par l'obtention de la supraconductivité des films minces de cuprate de lanthane. Pour cela, certaines questions restent en suspens, notamment le rôle joué par la taille de grain et par la stœchiométrie en oxygène sur la stabilisation de la phase quadratique.

Conclusion Générale



**AUTORISATION DE SOUTENANCE
DU DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE**

o/o

VULES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Pascal BRIOIS, Maître de Conférences HDR, LERMPS-UTBM Belfort,
Monsieur JOUAN Pierre-Yves, Professeur, Université de Nantes,

Le Président de l'Université de Lorraine, autorise :

Mademoiselle TRANVOUEZ Nolwenn

à soutenir devant un jury de l'UNIVERSITÉ DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Elaboration et caractérisation de films minces de cuprate de lanthane"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Intitulé du doctorat : **"Sciences des Matériaux : Sciences et Ingénierie des Matériaux et
Métallurgie"**

Fait à Vandœuvre, le **8 Novembre 2012**

Le Président de l'Université de Lorraine,
Pierre MUTZENHARDT

A large, stylized handwritten signature in blue ink, likely belonging to Pierre Mutzenhardt.

Pour le Président et par délégation
La Vice-Présidente du CS
Clotilde BOULANGER

A red circular stamp with the text 'Université de Lorraine' around the perimeter and a small star in the center.

Conclusion Générale

Elaboration et caractérisation de films minces de cuprate de lanthane

Résumé: Le La_2CuO_4 est un isolant antiferromagnétique qui devient supraconducteur lorsqu'il est suffisamment oxydé. Cette étude qui porte sur la faisabilité de la synthèse de films de La_2CuO_4 par pulvérisation magnétron sur des substrats à moindre coût a été développée selon trois axes : l'élaboration des films, l'étude de leur cristallisation et l'influence de la nature du substrat sur leur tenue mécanique. Sous l'aspect élaboration ont été regroupés la présentation et la comparaison de quatre procédés d'élaboration. Nous avons ainsi déterminé que le procédé utilisant une cible céramique est le procédé permettant d'obtenir la zone homogène la plus étendue.

La structure des films après recuit dans l'air a été déterminée par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission. Ces techniques ont permis de démontrer que les films cristallisent majoritairement dans une structure quadratique métastable et dans une moindre mesure dans une structure orthorhombique. L'effet de la composition chimique des films, de la nature du substrat et sur la cristallisation des films ont été étudiés. Il apparaît que l'utilisation de substrats en acier constitue une voie prometteuse pour la synthèse de films de La_2CuO_4 .

En utilisant des techniques de microscopie *in situ*, nous avons démontré que le recuit induit la formation de défauts en surface des films. La nature de ces défauts dépend des propriétés thermiques des substrats. Pour expliquer ces résultats, nous avons estimé les coefficients de dilatation thermique apparents de nos films à partir d'analyses par diffraction des rayons X. Ceci nous a permis de proposer un modèle d'initiation de la délamination des films.

Mots-clés: La_2CuO_4 , pulvérisation cathodique, films minces, cristallisation.

Lanthanum cuprate thin films elaboration and characterization

Abstract: Lanthanum cuprate is an antiferromagnetic insulator that becomes superconducting when sufficiently oxidized. The aim of this study is to show the feasibility of the lanthanum cuprate thin film deposition by magnetron sputtering on low cost substrates. This work is developed around three points: the synthesis of the films, a study of their crystallization and the influence of the substrate nature on the films delamination. The synthesis aspect includes the presentation of the four different synthesis processes and a comparison of these processes in terms of reproducibility, chemical composition and thickness homogeneous zones. The process using a ceramic target was determined to have the larger homogeneous zone but does not allow obtaining stoichiometric films.

The films structure after annealing in air has been determined by X-ray diffraction and Transmission Electronic Microscopy. This technique allowed us to demonstrate that the films mostly crystallize in a metastable tetragonal structure and in a lesser extend in orthorhombic structure. The effects of the chemical composition of the film, the substrate nature, and the annealing atmosphere on the films crystallization were studied. The use of steel as a substrate is promising way to the elaboration of La_2CuO_4 thin films.

By using *in situ* microscope techniques, we showed that the thermal treatment induces defaults formation on the film surface. The natures of these defaults strongly depend on the substrate nature. To explain these results, the apparent thermal expansion coefficients of the films were calculated from x-ray diffraction analyses. These results allowed us to suggest a film delamination initiation model.

Keywords: La_2CuO_4 , sputtering, thin films, crystallization.