



**HAL**  
open science

# Rare earth vanadates thin films and superlattices epitaxial growth: towards multiferroics properties

Gauthier Masset

► **To cite this version:**

Gauthier Masset. Rare earth vanadates thin films and superlattices epitaxial growth: towards multiferroics properties. Materials Science [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine, 2020. English. NNT: 2020LORR0279 . tel-03285413

**HAL Id: tel-03285413**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03285413v1>**

Submitted on 23 Feb 2023

**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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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



UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE

Université de Lorraine, Collegium Sciences et Technologies

Ecole doctorale C2MP « Chimie - Mécanique - Matériaux – Physique »

## THESE DE DOCTORAT

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : Physique et chimie des matériaux

*Présentée par :*

**Gauthier MASSET**

---

# CROISSANCE EPITAXIALE DE FILMS ET SUPERRESEAUX DE VANADATES DE TERRES RARES VERS L'EMERGENCE DE PROPRIETES MULTIFERROÏQUES

---

Soutenu publiquement le 16 décembre 2020

à Nancy (FRANCE)

devant le jury composé de :

|                       |                               |   |
|-----------------------|-------------------------------|---|
| Rapportrice           | Pr. Nathalie VIART            | IPCMS<br>Université de Strasbourg                     |
| Rapporteur            | Pr. Wilfrid PRELLIER          | CNRS -CRISMAT-ENSICAEN<br>Normandie Université        |
| Examinatrice          | Pr. Nathalie LEMEE- LE CALVEZ | LPMC<br>Université de Picardie Jules Verne            |
| Examineur             | Pr. Jean François PIERSON     | Institut Jean Lamour<br>Université de Lorraine        |
| Directeur de thèse    | Pr. Stéphane ANDRIEU          | Institut Jean Lamour<br>Université de Lorraine        |
| Co-Directeur de thèse | Dr. Olivier COPIE             | CNRS - Institut Jean Lamour<br>Université de Lorraine |
| Membre Invité         | Dr. Karine DUMESNIL           | CNRS - Institut Jean Lamour<br>Université de Lorraine |





# Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| <b>REMERCIEMENTS.....</b>  | <b>8</b>  |
| <b>INTRODUCTION .....</b>  | <b>12</b> |
| <b>CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART.....</b>   | <b>15</b> |
| 1. Description des oxydes pérovskites.....   | 18        |
| 1.1 La structure pérovskite idéale : l'aristotype .....  | 18        |
| 1.2 Le facteur de tolérance de Goldschmidt.....  | 20        |
| 1.3 Les rotations d'octaèdres : notation de Glazer .....   | 22        |
| 1.4 Distorsion Jahn-Teller, effet Jahn Teller .....  | 24        |
| 1.5 Interaction de superéchange .....  | 25        |
| 1.6 Structure et propriétés : exemple des RVO <sub>3</sub> .....   | 25        |
| 2. Le multiferroïsme : intérêt des superréseaux RVO <sub>3</sub> /R'VO <sub>3</sub> .....                                      | 31        |
| 2.1 La ferroélectricité.....   | 32        |
| 2.2 Ferroélectricité et groupe de symétrie .....   | 34        |
| 2.3 Ferroélectricité et Hybridation des orbitales .....  | 35        |
| 2.4 Configuration électronique.....  | 36        |
| 2.5 Couplage entre ordres ferroélectriques et ferromagnétiques .....   | 36        |
| 2.6 Vers de nouveaux multiferroïques .....   | 38        |
| 3. Ingénierie de films minces et superréseaux de pérovskites : le cas de PrVO <sub>3</sub> , LaVO <sub>3</sub> et PVO/LVO..... | 43        |
| 3.1 Contraintes épitaxiales .....  | 45        |
| 3.2 Choix des substrats.....   | 47        |
| 3.3 Les variants .....   | 48        |
| 3.4 Croissance épitaxiale de films et superréseaux PrVO <sub>3</sub> et LaVO <sub>3</sub> .....                                | 48        |
| 4. Conclusion du chapitre et objectifs de ce travail de thèse.....   | 53        |
| 4.1 Résumé du chapitre .....   | 53        |
| 4.2 Problématique .....  | 54        |
| <b>CHAPITRE 2 : TECHNIQUES ET DEVELOPPEMENTS INSTRUMENTAUX.....</b>  | <b>55</b> |
| 1. Introduction à la croissance d'oxydes en couches minces .....   | 58        |
| 1.1 Croissance et contrôle de la croissance d'un film mince.....   | 58        |
| 1.2 L'épitaxie par jet moléculaire (MBE) appliquée aux oxydes .....  | 66        |
| 1.3 Notre dispositif expérimental MBE assistée par ozone .....   | 72        |
| 2. Microscopie électronique, caractérisations structurales et chimiques.....   | 82        |
| 2.1 Préparation des lames minces par gravure ionique .....   | 82        |
| 2.2 Imagerie par microscopie électronique (TEM et STEM) .....  | 84        |
| 2.3 Analyse des déplacements des terres rares .....  | 85        |
| 2.4 Analyse chimique : spectroscopie par perte d'énergie d'électron (EELS) .....   | 88        |
| 3. Mesures des propriétés de transport .....   | 89        |
| 3.1 Dispositifs expérimentaux des mesures de transport.....  | 90        |
| 3.2 Principe des mesures .....   | 94        |

|   |   |            |
|---|---|------------|
| 4.  | Conclusion du chapitre .....  | 103        |
| <b>CHAPITRE 3 : ETUDE DES COUCHES MINCES DE <math>\text{LaVO}_3</math> ET <math>\text{PrVO}_3</math>.....</b> |   | <b>105</b> |
| 1.  | Optimisation des dépôts de films minces sur $\text{SrTiO}_3(001)$ .....   | 108        |
| 1.1   | Protocole .....   | 108        |
| 1.2   | Paramètres de croissance pour co-dépôt stoechiométrique .....   | 109        |
| 1.3   | Croissance de $\text{PrVO}_3$ et $\text{LaVO}_3$ .....  | 112        |
| 1.4   | Analyse chimique <i>in situ</i> par spectroscopie Auger .....   | 120        |
| 1.5   | Structure épitaxiale des films .....  | 121        |
| 1.6   | Détermination des variants par diffraction des rayons X .....   | 132        |
| 2.  | La microstructure des films minces de $\text{LaVO}_3$ et $\text{PrVO}_3$ .....  | 135        |
| 2.1   | Observations en microscopie électronique, structure et variants.....  | 135        |
| 2.2   | Observation en microscopie électronique des déplacements des terres rares.....  | 137        |
| 3.  | Propriétés magnétiques et électriques des films obtenus.....  | 141        |
| 3.1   | Température de Néel des films optimisés de $\text{PrVO}_3$ et $\text{LaVO}_3$ .....                                   | 142        |
| 3.2   | Aimantation des films optimisés en fonction du champ magnétique .....   | 144        |
| 3.3   | Observation sur les films déposés à haute pression d'ozone .....  | 145        |
| 3.4   | Propriétés électriques des films minces épitaxiés sur $\text{SrTiO}_3$ .....  | 146        |
| 4.  | Film mince de LVO épitaxié sur $\text{DyScO}_3 (110)$ .....   | 149        |
| 4.1   | Croissance et observations RHEED .....  | 149        |
| 4.2   | Analyse chimique <i>in situ</i> par spectroscopie des rayons X.....   | 151        |
| 4.3   | Structure épitaxiale du film mince de $\text{LaVO}_3$ épitaxié sur $\text{DyScO}_3$ .....                             | 152        |
| 4.4   | Etude de la microstructure de $\text{LaVO}_3$ épitaxié sur $\text{DyScO}_3$ .....                                     | 155        |
| 4.5   | Propriétés électriques du film de $\text{LaVO}_3$ sur $\text{DyScO}_3$ .....  | 159        |
| 5.  | Conclusion du chapitre .....  | 160        |
| <b>CHAPITRE 4 : ETUDE DES SUPERRESEAUX .....</b>  |   | <b>161</b> |
| 1.  | Croissance de superréseaux $[(\text{LaVO}_3)_m/(\text{PrVO}_3)_n]$ .....  | 164        |
| 1.1   | Optimisation de la croissance des superréseaux.....   | 164        |
| 1.2   | Analyse chimique de surface des superréseaux sur $\text{SrTiO}_3$ .....   | 173        |
| 1.3   | Mesure des épaisseurs des superréseaux .....  | 178        |
| 1.4   | Epitaxie des superréseaux et mosaïcité .....  | 180        |
| 1.5   | Mesures spéculaires aux grands angles : paramètre de maille moyen hors plan et composition                            | 182        |
| 1.6   | Déformations dans le plan d'épitaxie des superréseaux .....   | 187        |
| 1.7   | Mesures des pics demi-entier sur $[(\text{LaVO}_3)_1/(\text{PrVO}_3)_1]_{110}$ .....                                  | 190        |
| 2.  | La microstructure des superréseaux $[(\text{LaVO}_3)_m / (\text{PrVO}_3)_n]_p$ .....                                  | 191        |
| 2.1   | Observation en microscopie électronique, structure et variants .....  | 192        |
| 2.2   | Observations à l'échelle atomique en microscopie électronique.....  | 194        |
| 2.3   | Analyse des déplacements des terres-rares.....  | 198        |
| 2.4   | Observation des variants sur $\text{DyScO}_3$ avec électrode de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (LSTO) ..... | 202        |
| 2.5   | Observation des variants sur LSAT avec électrode de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ .....                    | 204        |
| 3.  | Propriétés magnétiques des superréseaux sur $\text{SrTiO}_3$ .....  | 206        |
| 3.1   | Variation d'aimantation en température et Température de Néel.....  | 206        |
| 3.2   | Mesure d'aimantation en fonction du champ magnétique.....   | 208        |
| 4.  | Conclusion du chapitre .....  | 209        |
| <b>CHAPITRE 5 : FERROELECTRICITE DANS LES SUPERRESEAUX ? .....</b>  |   | <b>211</b> |
| 1.  | Mesures tests : le cas idéal du PZT.....  | 214        |

|   |  |            |
|---|--|------------|
| 1.1   | Mesures de capacité en fonction de la tension .....  | 214        |
| 1.2   | Mesure de la polarisation par PE-Loop.....   | 216        |
| 1.3   | Mesure de la polarisation par PUND.....  | 218        |
| 2.  | <b>Etude de la polarisation des superréseaux [(LaVO<sub>3</sub>)<sub>m</sub>/(PrVO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>].</b> .....          | <b>221</b> |
| 2.1   | Mesures I-V statique du superréseau [(LaVO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> /(PrVO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> ] .....                | 222        |
| 2.2   | Mesures C(V) du superréseau [(LaVO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> /(PrVO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> ] .....                        | 224        |
| 2.3   | Mesures de polarisation par PE-Loop du superréseau [(LaVO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> /(PrVO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> ] ..... | 226        |
| 2.4   | Mesures de polarisation par PUND du superréseau [(LaVO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> /(PrVO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> ].....     | 233        |
| 3.  | <b>Conclusion du chapitre</b> .....  | <b>237</b> |
| <b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b> .....  |  | <b>239</b> |
| 1.  | Contexte du travail.....   | 239        |
| 2.  | Conclusions .....  | 239        |
| 3.  | Perspectives .....   | 242        |
| <b>CONTRIBUTIONS PUBLIQUES</b> .....  |  | <b>245</b> |
| 1.  | Publication .....  | 245        |
| 2.  | Présentations orales .....   | 245        |
| 3.  | Présentations de posters .....   | 245        |
| <b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....  |  | <b>246</b> |
| <b>ANNEXE A : DIFFRACTION DES RAYONS X PAR UN SUPERRESEAU IDEAL</b> .....   |  | <b>252</b> |
| <b>ANNEXE B : DEPOT ET ETUDE D'UNE ELECTRODE LA<sub>x</sub>SR<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> POUR LES MESURES DE TRANSPORTS</b> ..... |  | <b>254</b> |
| <b>ANNEXE C : ETUDE DES SUPERRESEAUX EPITAXIES SUR DySCO<sub>3</sub>(110)</b> .....   |  | <b>264</b> |
| <b>ANNEXE D : ETUDE DU SUPERRESEAU EPITAXIE SUR LSAT(001)</b> .....   |  | <b>274</b> |
| <b>ANNEXE E : CHOIX DU PREMIER MATERIAU, TEST DE CROISSANCE DE [(LVO)/(PVO)] ET [(PVO)/(LVO)]</b> .....                             |  | <b>278</b> |



# REMERCIEMENTS

Un travail de doctorat est le fruit de nombreuses collaborations, discussions et échanges. Il s'agit tout autant d'un travail commun, d'équipe que de l'œuvre d'un doctorant seul. Il me revient ici de remercier l'ensemble des personnes m'ayant aidé et soutenu durant mes trois années de thèses à l'Université de Lorraine. Et, d'une manière ou d'une autre, ayant conduit à l'aboutissement de mon travail et de ce manuscrit qui en est la conclusion.

Je tiens à remercier dans un premier temps MM. Eric Gaffet et Thierry Belmonte, directeurs de l'Institut Jean Lamour (IJL), de m'avoir permis d'effectuer mon doctorat dans leur laboratoire, au sein du département P2M (Physique de la Matière et des Matériaux).

Je souhaite remercier M. Jean-François Pierson, Professeur au sein du département C2MP à l'IJL – Université de Lorraine, d'avoir accepté, et de m'avoir fait l'honneur, de présider le Jury de thèse. Ma très grande reconnaissance se tourne également vers Mme Nathalie Viart, Professeur à l'IPCMS – Université de Strasbourg et M. Wilfrid Prellier, Professeur au CRISMAT – ENSICAEN – Université de Normandie, pour avoir accepté de rapporter tous deux mon travail. Enfin ma gratitude va à Mme Nathalie Lemée, Professeur à l'Université de Picardie - Jules Verne, pour avoir accepté d'être examinatrice de ce travail. Je les remercie d'avoir accepté de juger et évaluer mon travail.

Evidemment, je tiens à remercier M. Stéphane Andrieu, Professeur à l'IJL, d'avoir garanti la direction de ma thèse. Je le remercie pour sa disponibilité, sa confiance et sa pédagogie. Il sait partager et faire profiter de ses nombreuses connaissances, en particulier en croissances et techniques de l'ultra-vide. Merci à lui.

Mes remerciements vont à M. Olivier Copie, Docteur au CNRS/IJL, pour avoir porté l'étude des vanadates de terres rares à l'IJL et avoir co-dirigé la thèse. Il a su m'initier au monde des oxydes pérovskites et m'offrir l'opportunité de cette thèse. Il a accompagné ce travail durant ces trois années. Je remercie également vivement Mme Karine Dumesnil, Docteur au CNRS/IJL pour avoir également largement co-dirigé ma thèse. Responsable de l'enceinte MBE oxyde, elle a su me former à la croissance d'oxyde dès les premiers jours. Elle a largement accompagné ce travail durant les trois années. Je la remercie pour son travail et son aide précieuse.

Ma gratitude se tourne également vers les centres de compétences (CC) de l'IJL et leurs membres. Parmi eux en particulier le CC Davm en charge du développement et du fonctionnement de l'équipement Tube sur lequel l'enceinte MBE « oxyde » est installée : avec Mme Danielle Pierre, responsable du CC, Mme Maud Jullien, M. Ludovic Pasquier et M. Alexandre Bouché. Je les remercie tous pour leur très grand soutien, leur disponibilité (tout spécialement Ludo qui a passé beaucoup de son temps sur la MBE), mais aussi pour leur amitié et leur bonne humeur. De manière générale, je souhaite également remercier les nombreux utilisateurs du Tube avec qui ce fut toujours un plaisir de travailler : pour n'en citer que quelques-uns, Vincent Fournée, Julian Ledieu, Philippe Pigeat, Luc Moreau, Thomas Pierron

ou encore Geoffroy Kremer. Grâce à vous tous, travailler dans cette salle était toujours agréable, et les discussions toujours enrichissantes.

Je souhaite tout autant remercier le CC X-Gamma, en charge des équipements de DRX. Et particulièrement son responsable, M. Pascal Boulet, pour l'intérêt qu'il a pu porter à mon sujet de thèse. Mme Sylvie Robert pour m'avoir formé et avoir su me rendre autonome sur l'emploi du diffractomètre X'PertPro. Je la remercie pour sa bienveillance, pour nos discussions productives, sa générosité et tous simplement son amitié. Enfin M. Ghouti Medjahdi pour son implication, et le temps passé ensemble à chercher solutions techniques et perspectives de mesures, il a été d'un très grand soutien au tournant de cette thèse.

Mes remerciements se tourne vers le CC3M et notamment M. Jaafar Ghanbaja, responsable du CC et infatigable professionnel de la microscopie électronique à l'échelle atomique. C'est grâce à lui que les images de microscopie électronique en transmission de mes films minces ont pu être réalisées et être étudiées. Sans lui une grande partie du travail effectué n'aurait pu tout simplement voir le jour. Je le remercie pour cela mais également pour sa passion qui l'anime et qu'il sait faire partager. Il a su me donner un goût certain pour la microscopie électronique, que ce soit sur la théorie ou l'expérimental. Et il a su tout autant me faire confiance. Mes remerciements se tourne également vers Mme Sylvie Migot-Choux pour m'avoir formé à l'utilisation du FIB et avoir également su me faire confiance. Je la remercie d'autant plus que cette technique de préparation de lame mince est exigeante et qu'elle a su trouver la formation et l'accompagnement adéquats. Je sais que d'autres utilisateurs se joindront à mes remerciements.

Enfin ma gratitude va au CC MiNaLor, et spécifiquement à Laurent Badie pour sa formation aux divers équipements de préparation d'échantillon. Je le remercie pour sa bonne humeur habituelle et les idées et solutions qu'il a apportées à mon sujet lors de nos discussions.

J'aimerais remercier Mme Céline Lichtensteiger, Docteur à l'Université de Genève, pour nos conversations et ses conseils sur l'analyse de diffractogrammes de rayons X. Ainsi que remercier M. Matthieu Bugnet, Docteur à l'INSA Lyon, pour nos discussions et son implication dans l'analyse par microscopie électronique en transmission et analyse chimique EELS des films minces et superréseaux. Il n'a pas hésité à venir à Nancy pour nous aider et nous apporter son expertise. Merci à lui.

Je ne peux terminer ces remerciements sans remercier l'équipe 101, Nanomagnétisme et Electronique de Spin, dans sa globalité. Travailler au sein de cette équipe, fut un réel plaisir durant ces trois années et davantage. Le dynamisme, le professionnalisme, la complémentarité et la jovialité de cette équipe ne peuvent être qu'un moteur de réussite pour ces membres, en particuliers doctorants et post-doctorants. Je souhaite donc remercier ces acteurs, à commencer par M. Stéphane Mangin, chef d'équipe. Je le remercie pour sa très grande bienveillance à l'égard de l'ensemble des membres de l'équipe, pour sa présence et les solutions techniques, administratives ou encore humaines qu'il sait amener à chacun. C'est aussi grâce à lui et à sa confiance que ma thèse a pu avoir lieu et je l'en remercie. Ma très grande gratitude se tourne également vers M. Sébastien Petit-Watelot sans qui le banc de mesure ferroélectrique n'aurait pu voir le jour. Je ne le remercierai jamais assez pour son implication et sa pédagogie. Il fut un soutien essentiel dans ce travail que ce soit du point de vue scientifique, technique mais aussi humain. Sans ses connaissances et son partage un grand nombre de mesure n'aurait pu être fait. Merci. Je souhaite également remercier M. Daniel Lacour pour m'avoir initié à la programmation et au traitement d'image sur Mathematica. Je souhaite remercier spécifiquement Jon Gorchon et Carlos Rojas-Sanchez pour leur soutien.

Enfin je souhaite remercier mes camarades doctorants et post-doctorants sans qui cette thèse aurait pu être morose, c'est aussi grâce à eux, à nos très nombreuses discussions et tout simplement grâce à leur soutien et amitié que des solutions ont pu être trouvées. Je souhaite donc remercier tout particulièrement Maryam Massouras et Kousseila Aït Oukaci pour notre soutien mutuel durant ces trois années. Charles Guillemard, Vincent Polewczyk pour leur attitude de grand frère dans cette équipe, leur soutien et leur amitié. Jean-Loïs Bello, Elodie Martin, Anton Kyianytsia, Boris Seng, Philippe Scheid et Thibaut Fache pour les bons moments partagés dans le bureau, mais également autour des manips et autour d'un verre. Je n'oublie pas Quentin Remi et Maxime Verges, les nouveaux occupants du bureau 3-100 ; toute mon amitié va à chacun d'entre eux.

Je souhaite remercier Mme Isabelle Fournelle, gestionnaires de l'équipe, et Mme Christine Sartori et M. Georges Billant, gestionnaires de l'ED C2MP, pour leur temps passé autour des questions administratives et de leurs résolutions. Ils savent tous trois trouver des solutions viables aux embûches administratives que peuvent rencontrer les doctorants (dont moi) et je les en remercie.

Je terminerai ces remerciements en me tournant vers M. François Montaigne et M. Stefan McMurtry pour m'avoir tous deux donné le goût de la recherche expérimentale. Ils m'ont fait découvrir lors de mon master le travail en salle blanche et l'étude des films minces. C'est grâce à eux que mes pas m'ont conduit en doctorat.

Enfin, merci à ma famille, et à mon soutien indéfectible depuis maintenant 8 ans, Lorène Galmiche, sans qui rien ne serait pareil et sans qui rien, soyez-en certain, n'aurait été possible.

Les remerciements sont un exercice hasardeux. Remercier à leur juste titre, en seulement quelques mots, les acteurs d'un travail de recherches de trois années est impossible. Beaucoup méritent encore mes sincères remerciements et j'espère avoir l'occasion de les leur communiquer. A tous encore un grand merci pour ces trois années passées !



# INTRODUCTION

Depuis maintenant plusieurs décennies, l'élaboration et la fonctionnalisation de matériaux se révèlent être des outils formidables pour faire émerger de nouvelles propriétés physiques. Ce domaine de recherche n'a cessé de croître et de progresser, poussé par des besoins variés et constamment renouvelés dans des domaines aussi divers que : pharmaceutique / médical, électronique / informatique, environnemental / énergétique... La fonctionnalisation d'un matériau repose généralement sur le lien entre structure et propriétés physiques des matériaux. Ce terme de structure est utilisé ici au sens large car il peut évoquer la structure cristalline, mais également la dimension, la morphologie, l'architecture d'un système complexe avec diverses interfaces... Dans ce domaine, le schéma d'investigation le plus simple peut être résumé comme suit : un besoin est exprimé (propriétés), un matériau/système est conçu pour répondre à ce besoin, le système est alors synthétisé et des études sont menées pour déterminer les propriétés physiques et analyser si elles répondent au besoin initial. La progression de ce domaine de recherche s'appuie sur le développement et l'amélioration, au cours des 70 dernières années, des techniques de synthèse et de caractérisation physique et chimique des matériaux. On peut souligner ici l'intérêt particulier qui a été porté aux surfaces et interfaces : Ces objets 2D développent des propriétés spécifiques et sont propices à l'apparition de nouvelles propriétés physiques. Ils offrent ainsi de nombreuses opportunités dans des domaines très divers.

Parmi les domaines bénéficiant de ces recherches, on trouve celui du stockage de l'information. Le développement rapide de l'informatique dans les années 2000, puis, depuis 2010, des objets connectés, de l'internet des objets et du cloud<sup>1</sup>, génère des besoins croissants en stockage informatique. En 2017, la consommation énergétique du stockage informatique (Big data) était estimée à 3% de la production mondiale en énergie électrique, et ce parc double environ tous les 4 ans [1] [2]. Les besoins sont donc multiples : il s'agit d'augmenter le stockage tout en diminuant la consommation d'énergie et en assurant la qualité de stockage (vitesse d'écriture, vitesse de lecture, fiabilité, longévité ...). Pour répondre à ce défi, une voie envisagée serait de tirer partie du *multiferroïsme*. Cette propriété physique correspond à la coexistence dans un système donné de deux ordres ferroïques, par exemple un ordre magnétique (ferromagnétisme, antiferromagnétisme...) et un ordre électrique (ferroélectrique). Deux intérêts majeurs peuvent être soulignés dans l'utilisation de tels systèmes : (i) Dans le cas d'un matériau multiferroïque dont les ordres magnétiques et électriques sont indépendants et non couplés, il est envisageable de concevoir un moyen de stockage à 4 états, soit 2 états magnétiques se traduisant par la GMR (MagnétoRésistance Géante) et 2 états électriques aux polarisations distincts [3]. Cette conception permettrait d'augmenter la densité de stockage vis-à-vis du stockage binaire classique (2 états seulement, magnétiques ou électriques). (ii) Dans le

---

<sup>1</sup> En français : informatique en nuage.

cas d'un système multiferroïque où il existe un fort couplage (*magnétoélectrique*) entre les ordres magnétiques et électriques, de nouveaux media de stockage peuvent être imaginés, en combinant un stockage d'information magnétique avec une écriture et une lecture électrique. L'idée est de bénéficier de la fiabilité et de la longévité du stockage magnétique de type MRAM (Magnetic Random Access Memory) avec la densité de stockage et la faible consommation énergétique du stockage électrique.

Les matériaux multiferroïques sont malheureusement rares, et de plus, leur utilisation est généralement inenvisageable sous leur forme massive (faible température d'ordre, faible polarisation, faible couplage ...) [4] [5]. Ces matériaux sont très majoritairement des oxydes de type pérovskites (formule chimique :  $ABO_3$ ), une vaste famille de matériaux aux propriétés physiques très variées. La fonctionnalisation d'oxydes pérovskites représente ainsi une opportunité pour créer de nouveaux matériaux/systèmes multiferroïques multifonctionnels. Parmi les matériaux envisagés, les vanadates de terres rares ( $RVO_3$ ), tous antiferromagnétiques à basse température, ont été récemment mentionnés par diverses équipes de recherche, en particulier par J. Varignon et ses collaborateurs [6]. Ce groupe a montré qu'une ferroélectricité de type hybride impropre pouvaient émerger dans des superréseaux  $RVO_3/R'VO_3$  et être potentiellement couplée à l'ordre magnétique, conduisant ainsi à un comportement multiferroïque et magnétoélectrique.

Le travail de thèse rapporté dans ce manuscrit a été réalisé à l'Institut Jean Lamour au sein du groupe Nanomagnétisme et Electronique de Spin. Ses objectifs principaux sont d'étudier la croissance épitaxiale des composés  $RVO_3$  et des superréseaux  $RVO_3/R'VO_3$  par MBE assistée par ozone et de sonder les propriétés magnétiques et électriques de ces matériaux. L'intérêt s'est focalisé sur l'étude de  $PrVO_3$  et  $LaVO_3$  en films minces et des superréseaux  $LaVO_3/PrVO_3$ . Ce manuscrit de thèse est composé de cinq chapitres :

Le **chapitre 1** décrit le contexte de ce travail de thèse. Les connaissances sur les oxydes pérovskites  $ABO_3$  sont rappelées, en particulier leur structure, leurs diverses déformations et le couplage existant entre structure et propriétés physiques. Les matériaux  $PrVO_3$  et  $LaVO_3$  sont en particulier décrits. Ce chapitre apporte également un certain nombre d'informations importantes sur la ferroélectricité, en particulier hybride impropre, ainsi que sur le multiferroïsme. Il rend compte des travaux précédents sur les films et superréseaux des composés  $PrVO_3$  et  $LaVO_3$  et permet finalement de présenter les objectifs de ce travail dans le contexte des connaissances actuelles.

Le **chapitre 2** a pour objectif de rendre compte des techniques expérimentales principales employées pour cette étude. Il n'est pas exhaustif, mais met l'accent sur les méthodes nouvelles et/ou développées dans ce travail. Une première partie décrit la croissance dans sa globalité et l'utilisation de l'enceinte de dépôt par jets moléculaires (MBE) dédiée aux oxydes. Après une seconde partie dédiée aux observations en microscopie électronique et plus particulièrement à l'analyse d'images (TEM) qui est proposée, la troisième partie traite du développement du dispositif de caractérisation électrique et des mesures spécifiques mises en œuvre.

En **chapitre 3** de ce manuscrit, nous présentons tout d'abord les résultats concernant la croissance épitaxiale par MBE assistée par ozone de films minces de  $PrVO_3$  et  $LaVO_3$ . Un objectif majeur est de déterminer une fenêtre de croissance 2D de ces matériaux pour assurer ensuite la croissance et le contrôle d'hétérostructures plus complexes. Nous discutons en détails (grâce aux analyses *in situ* et *ex situ*) de l'épitaxie de ces films minces et de leurs diverses

caractéristiques et propriétés structurales. Les comportements magnétique et électrique de ces films minces y sont également rapportés.

Dans la continuité des résultats obtenus et présentés au chapitre 3, des hétérostructures de type superréseaux  $(\text{LaVO}_3)_m/(\text{PrVO}_3)_n$  ont pu être élaborées par MBE assistée ozone sur différents substrats. L'étude de leur croissance, de leur structure ainsi que de leurs propriétés magnétiques constitue le cœur du **chapitre 4**. Une étude précise en fonction de la composition de ces superréseaux est présentée. Ces différents aspects permettent de discuter de notre capacité de contrôle des motifs, de la qualité des interfaces, des variants présents dans de ces superréseaux, autant d'éléments clés pour l'émergence de ferroélectricité hybride impropre.

Le **chapitre 5** est finalement dédié à l'étude des propriétés électriques des superréseaux et en particulier de leur polarisation, réalisée grâce au dispositif expérimental développé pour les mesures PUND. Nous discutons dans ce chapitre des différents comportements observés en température et sous champ, et de l'existence d'un comportement ferroélectrique dans les superréseaux  $(\text{LaVO}_3)_m/(\text{PrVO}_3)_n$ .

---

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

DES OXYDES DE METAUX DE  
TRANSITION AUX VANADATES DE  
TERRES RARES

---

|   |           |
|---|-----------|
| <b>CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART .....</b>   | <b>15</b> |
| <b>1. Description des oxydes pérovskites.....</b>   | <b>18</b> |
| 1.1 La structure pérovskite idéale : l'aristotype .....   | 18        |
| 1.2 Le facteur de tolérance de Goldschmidt.....   | 20        |
| 1.3 Les rotations d'octaèdres : notation de Glazer .....  | 22        |
| 1.4 Distorsion Jahn-Teller, effet Jahn Teller .....   | 24        |
| 1.5 Interaction de superéchange .....   | 25        |
| 1.6 Structure et propriétés : exemple des RVO <sub>3</sub> .....  | 25        |
| 1.6.1 Jahn-Teller et orbitales dans les RVO <sub>3</sub> .....  | 25        |
| 1.6.2 Interaction de Superéchange et propriétés magnétiques des RVO <sub>3</sub> .....  | 27        |
| 1.6.3 Diagramme de phase des RVO <sub>3</sub> .....   | 28        |
| 1.6.4 LaVO <sub>3</sub> et PrVO <sub>3</sub> massifs.....   | 29        |
| <b>2. Le multiferroïsme : intérêt des superréseaux RVO<sub>3</sub>/R'VO<sub>3</sub>.....</b>  | <b>31</b> |
| 2.1 La ferroélectricité .....   | 32        |
| 2.2 Ferroélectricité et groupe de symétrie .....  | 34        |
| 2.3 Ferroélectricité et Hybridation des orbitales .....   | 35        |
| 2.4 Configuration électronique.....   | 36        |
| 2.5 Couplage entre ordres ferroélectriques et ferromagnétiques .....  | 36        |
| 2.6 Vers de nouveaux multiferroïques .....  | 38        |
| 2.6.1 La ferroélectricité hybride impropre .....  | 38        |
| 2.6.2 Couplage entre ferroélectricité hybride impropre et magnétisme. ....  | 39        |
| 2.6.3 Les superréseaux RVO <sub>3</sub> /R'VO <sub>3</sub> .....  | 40        |
| <b>3. Ingénierie de films minces et superréseaux de pérovskites : le cas de PrVO<sub>3</sub>, LaVO<sub>3</sub> et PVO/LVO .....</b> | <b>43</b> |
| 3.1 Contraintes épitaxiales .....   | 45        |
| 3.2 Choix des substrats.....  | 47        |
| 3.3 Les variants .....  | 48        |
| 3.4 Croissance épitaxiale de films et superréseaux PrVO <sub>3</sub> et LaVO <sub>3</sub> .....                                     | 48        |
| 3.4.1 Croissance de films minces par PLD .....  | 49        |
| 3.4.2 Croissance de films minces par MBE hybride .....  | 51        |
| 3.4.3 Croissance de superréseaux PVO/LVO par PLD.....   | 52        |
| <b>4. Conclusion du chapitre et objectifs de ce travail de thèse.....</b>   | <b>53</b> |
| 4.1 Résumé du chapitre .....  | 53        |
| 4.2 Problématique .....   | 54        |

*« Nous sommes comme des nains juchés sur les épaules de géants, de sorte que nous pouvons voir plus de choses qu'eux, et des choses plus éloignées qu'ils ne le pouvaient. Non pas que nous jouissions d'une acuité particulière, ou par notre propre taille, mais parce que nous sommes portés vers le haut et exhaussés par leur taille gigantesque. »*

JEAN DE SALISBURY citant BERNARD DE CHARTRES

## CHAPITRE 1 :

# ETAT DE L'ART : DES OXYDES DE METAUX DE TRANSITION AUX VANADATES

---

Ce premier chapitre a pour objectif de mettre à la disposition du lecteur les informations nécessaires à la compréhension de la problématique développée dans cette thèse. Il offre une vision d'ensemble du monde des oxydes, de leur complexité, leur richesse et conduit le lecteur vers l'intérêt de l'étude des films minces et superréseaux de vanadates de terres rares.

Dans une première partie, nous présentons les oxydes complexes pérovskites dans leur diversité en introduisant la structure pérovskite. Nous abordons différents aspects fondamentaux dans ces composés : les interactions, les distorsions structurales et leurs liens avec les propriétés physiques.

La deuxième partie est dédiée à la description de la ferroélectricité et aux connaissances actuelles du multiferroïsme et de la magnéto-électricité. L'intérêt de notre travail se portant davantage sur les propriétés magnétiques et électriques nous abordons principalement la cohabitation des ordres électriques et magnétiques au sein d'un matériau. Nous y présentons également l'intérêt des superréseaux  $(RVO_3)_m/(R'VO_3)_n$  dans l'étude d'un nouveau multiferroïsme induit par la ferroélectricité hybride impropre.

Enfin la dernière partie est dédiée à l'état des connaissances sur l'ingénierie des films minces. Nous y abordons en particulier la croissance de  $PrVO_3$  et  $LaVO_3$  en films minces, ainsi que de superréseaux  $(LaVO_3)_m/(PrVO_3)_n$  récemment synthétisés.

## 1. Description des oxydes pérovskites

Le terme « pérovskite » trouve son origine au début du XIX<sup>ème</sup> siècle avec la découverte du Titanate de Calcium ( $\text{CaTiO}_3$ ) dans le sud de l'Oural en Russie.  $\text{CaTiO}_3$  et sa structure sont décrits par le minéralogiste Gustav Rose en 1839, et ce dernier nomme ce matériau « Pérovskite » en hommage au minéralogiste et ministre russe Lev Alexeievitch Perovski (1792 – 1856) [7]. Plus tard, avec la découverte de nouveaux composés de même structure, le nom se généralisa à la structure du  $\text{CaTiO}_3$  : la structure pérovskite [8] [9]. En près de deux siècles, la famille des composés pérovskites a été enrichie par la découverte de très nombreux composés naturels. Abondamment présents sur Terre, ces matériaux constitueraient une majorité de sa composition minéralogique. Parmi ces matériaux, le composé  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ , nommé bridgmanite, constituerait à lui seul plus de 80% du manteau inférieur [10] [11]. La formule chimique générale des pérovskites est  $\text{ABX}_3$  avec A et B deux cations différents l'un de l'autre et X un anion. La structure pérovskite  $\text{ABX}_3$  est stable pour un grand nombre d'espèces chimiques comme montré en Figure 1 [12]. A ceux-ci s'ajoutent des composés moins stables comme les nitrures ( $\text{X} = \text{N}$ ) [13]. Ce travail de thèse portant sur les oxydes  $\text{RVO}_3$  ( $\text{R} = (\text{La} - \text{Lu}), \text{Y}$ ), nous allons détailler la structure pérovskite à travers les composés  $\text{ABO}_3$ .

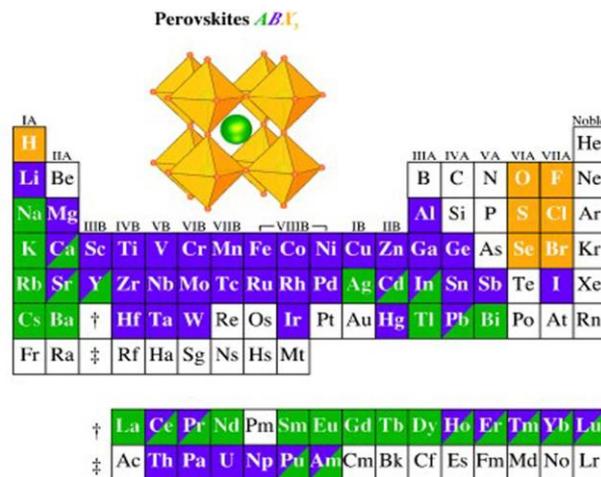


Figure 1 : Éléments chimiques pouvant occuper les différents sites de  $\text{ABX}_3$ . (A en vert, B en violet et X en jaune) [6].

### 1.1 La structure pérovskite idéale : l'aristotype

La structure pérovskite dite idéale est celle de plus haute symétrie, décrite par une maille cubique de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ . Cette structure de haute symétrie est parfois nommée *aristotype* [14]. L'arrangement atomique au sein de cette maille pérovskite cubique est illustré

en Figure 2 a). Les cations A sont situés aux sommets de cette maille en position (0,0,0), nommée site A. Les cations B se placent au centre de la maille en position (1/2, 1/2, 1/2), nommée site B. Enfin les anions  $O^{2-}$  sont centrés sur faces de la maille, en position (1/2, 1/2, 0), de telle sorte qu'ils forment un octaèdre centré sur le site B. Les oxygènes étant partagés par les mailles voisines, les octaèdres  $BO_6$  sont liés par leurs sommets dans les trois directions cristallographiques (Figure 2 b)). Le site B est ainsi un site octaédrique de coordinence 6 et le site A un site cub-octaédrique de coordinence 12. Ces sites sont représentés en Figure 2 c) et d) respectivement pour les sites A et B. Le volume du site A est 5 fois supérieur à celui du site B. Ces différences de coordinence et de volume entre les sites A et B justifient que le cation A est en général plus encombrant et électronegatif que B. Pour cette raison, les espèces chimiques en site A sont principalement des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux ou bien des terres rares. Le site B est lui plus propice aux métaux de transition 3d, 4d et 5d, plus petits.

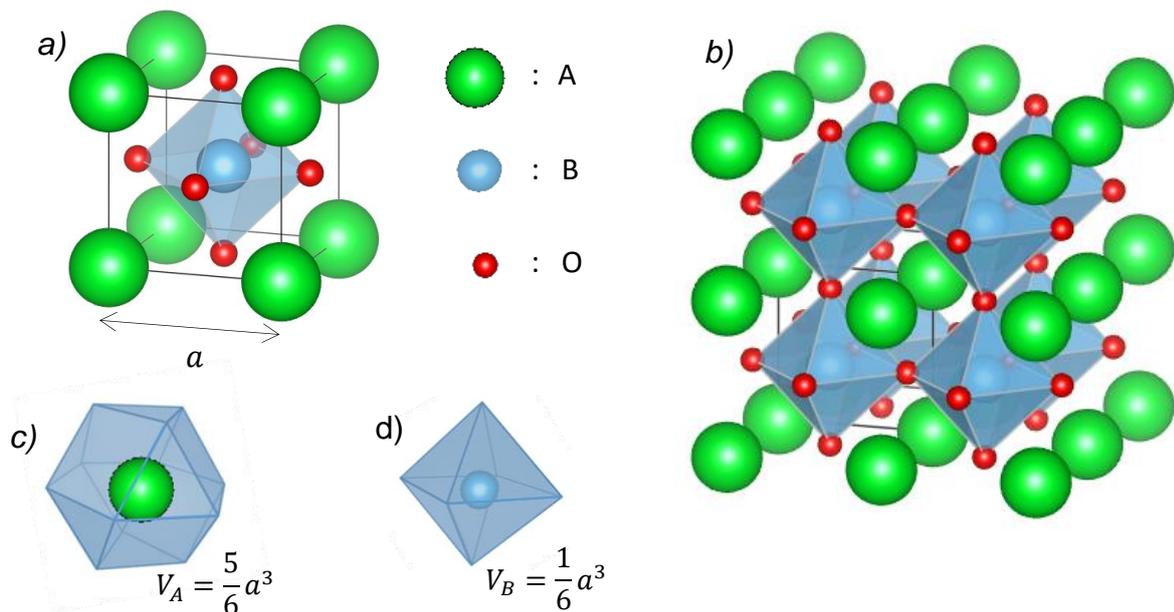


Figure 2: Représentation d'une maille cubique de structure pérovskite d'un composé  $ABO_3$  (a) et du réseau cristallin pérovskite (b). Des représentations du site A cub-octaédrique et du site B octaédrique sont montrées respectivement en (c) et (d) avec l'expression de leurs volumes.

La taille des cations A et B impacte fortement la structure des pérovskites. Pour qu'un composé  $ABO_3$  adopte une structure idéale pérovskite, les tailles des cations A et B doivent permettre un remplissage optimal des sites. Hors de ces conditions, des déformations apparaissent et conduisent à des structures pérovskites de plus basse symétrie : *les hettotypes*.

## 1.2 Le facteur de tolérance de Goldschmidt

En 1926, V. M. Goldschmidt a eu l'idée d'exprimer la relation liant les rayons ioniques de A, B et O dans le cas d'un remplissage idéal d'une maille pérovskite cubique  $Pm\bar{3}m$ . Cette relation s'écrit :

$$(r_O + r_A) = \sqrt{2}(r_O + r_B)$$

Avec  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  les rayons ioniques de A, B et O. Cette relation est obtenue en considérant le plan (110) de la maille cubique (Figure 3). Le choix d'utiliser le rayon ionique des espèces chimique est justifié par la grande proportion de composés ioniques parmi les  $ABO_3$ . Le rayon ionique considéré pour chaque élément est généralement le rayon ionique de Shannon [15] [16].

Pour quantifier les déformations des composés par rapport à la structure  $Pm\bar{3}m$ , Goldschmidt définit le facteur de tolérance [17] [18] :

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

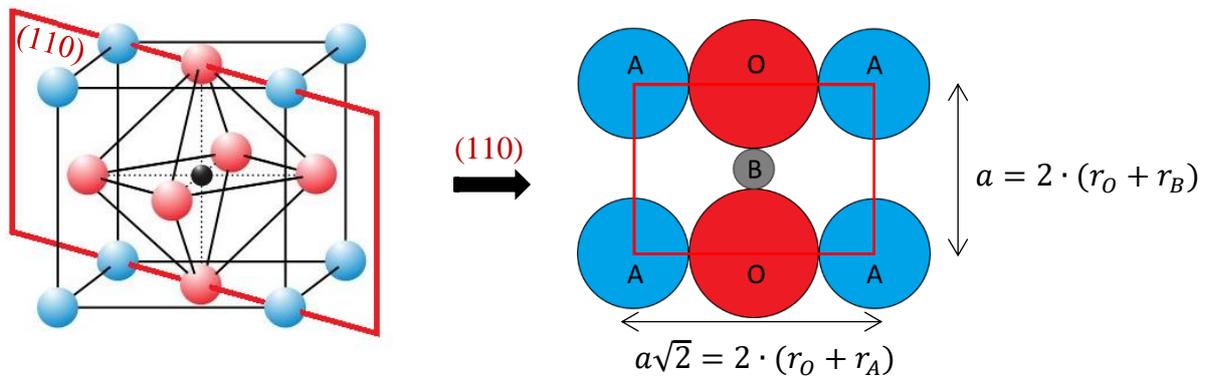


Figure 3: Visualisation de la coupe d'une maille pérovskite selon le plan (110). Ce plan permet de visualiser les 3 types d'ions et la relation entre leurs espacements.

Le cas  $t = 1$  est celui de la maille cubique ( $SrTiO_3$ ). En revanche  $t < 1$  signifie que le cation A est trop petit pour remplir l'espace entre les octaèdres  $BO_6$ . A l'inverse  $t > 1$  traduit un cation A trop gros. Il a été montré empiriquement que ce facteur de tolérance prédit efficacement les déformations : plus on s'écarte de  $t = 1$ , plus la pérovskite se déforme et diminue sa symétrie. Les systèmes réticulaires dépendent ainsi généralement de  $t$  [19], on a :

- pour  $t \leq 1,07$  systèmes tetragonal ou hexagonal
- pour  $1 \leq t \leq 1,06$  système cubique
- pour  $0,96 \leq t \leq 0,99$  système rhomboédrique
- pour  $0,71 \leq t \leq 0,95$  système orthorhombique

Pour les composés  $RVO_3$  ( $R=(La-Lu)$ , Y), le facteur de tolérance est compris entre 0,89 (pour  $LaVO_3$ ) et 0,82 (pour  $LuVO_3$ ). Les rayons ioniques considérés sont  $r_O = 140 \text{ pm}$ ,  $r_V = 78 \text{ pm}$ ,  $r_{La} = 135 \text{ pm}$  et  $r_{Lu} = 115 \text{ pm}$  [15] [20]. Ces valeurs de  $t$  indiquent une structure orthorhombique pour l'ensemble de ces composés,  $LaVO_3$  étant le moins déformé avec un facteur de tolérance le plus proche de 1.

L'origine de la réduction de symétrie est l'existence de déformations (distorsions) dans les pérovskites  $ABO_3$  pour compenser les tailles de cations A et B incompatibles. On note tout d'abord une adaptation des longueurs de liaisons AO et BO. Si  $t < 1$ , les liaisons AO vont s'étirer tandis que les liaisons BO vont se comprimer. En considérant les octaèdres d'oxygène rigide, la manière la plus simple pour le système d'accommoder ces contraintes est de faire tourner les octaèdres. Le système ne peut maintenir  $B - O - B = 180^\circ$ , et les octaèdres d'oxygènes  $BO_6$  subissent donc des rotations. Ces rotations d'octaèdres (i) sont les déformations majeures des pérovskites. Deux autres déformations peuvent apparaître dans les pérovskites : (ii) les distorsions des octaèdres, appelées distorsions Jahn-Teller (pas forcément dues à l'effet Jahn-Teller lui-même [6] [21]) et (iii) les déplacements des cations.

Ces 3 déformations sont représentées en Figure 4. L'ensemble de ces distorsions et déformations sont à l'origine de la baisse de symétrie de la maille  $Pm\bar{3}m$  vers une maille orthorhombique. Notons que dans les cas  $t=1$  et  $t > 1$ , les liaisons AO se compriment et les liaisons BO s'étirent, les angles  $B - O - B$  peuvent être maintenus à  $180^\circ$ , aucune rotation des octaèdres  $BO_6$  n'est alors nécessaire.

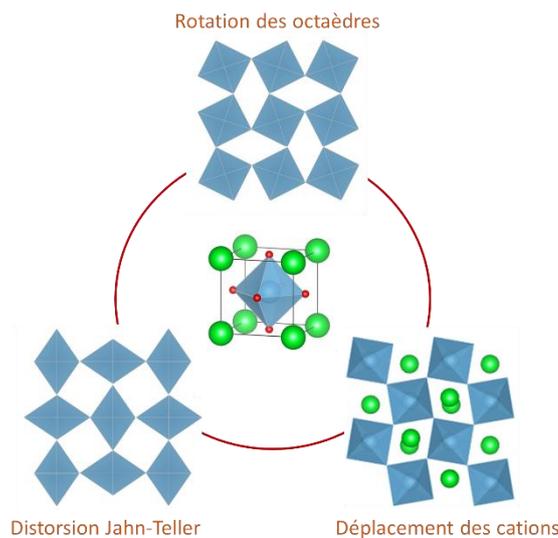


Figure 4 : Schématisation des déformations des structures pérovskites.

### 1.3 Les rotations d'octaèdres : notation de Glazer

On considère dans un premier temps que les octaèdres sont indéformables. Décrire les rotations des octaèdres d'un composé  $ABO_3$  revient à décrire ses rotations selon les 3 axes a, b et c de la maille pseudocubique (Figure 5). Les amplitudes des rotations d'octaèdres d'oxygènes liés par leurs sommets peuvent être différentes selon les 3 axes ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ). Chaque rotation selon a, b et c peut s'établir en phase ou en antiphase. Pour décrire efficacement les modes de rotation A. M. Glazer proposa une notation en 1972 [22].

La notation de Glazer est constituée de 3 termes décrivant chacun une rotation selon

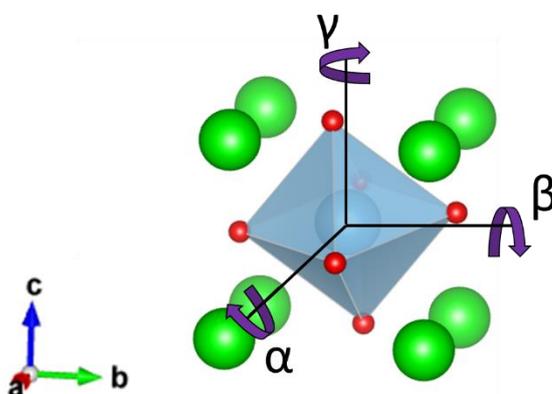


Figure 5 : Rotation d'un octaèdre  $BO_6$  d'une maille pseudocubique selon les 3 axes a, b et c.

l'un des axes de la maille pseudocubique, son amplitude et sa phase. Sa forme générale est  $a^m b^n c^p$ . Les lettres principales (a, b, c) font référence à l'amplitude des rotations selon a, b et c, l'égalité entre deux amplitudes conduit à la répétition d'une lettre. Par exemple la notation  $a^m a^n c^p$  signifie que l'amplitude selon a est égale à l'amplitude selon b ( $\alpha = \beta$ ). Les indices font quant à eux référence à la phase des rotations selon l'axe, trois indices sont utilisés (Figure 6) :

- (+) pour une rotation en phase (chaque octaèdre tourne dans le même sens)
- (-) pour une rotation en antiphase (chaque octaèdre tourne dans le sens inverse du précédent)
- (0) indique l'absence de rotation

Le cas de la maille pérovskite idéale est donc par exemple décrit par la notation de Glazer :  $a^0 a^0 a^0$ . Notons que chaque système est entièrement décrit par une maille comportant 8 mailles pseudocubiques ( $2 \times 2 \times 2$ ).

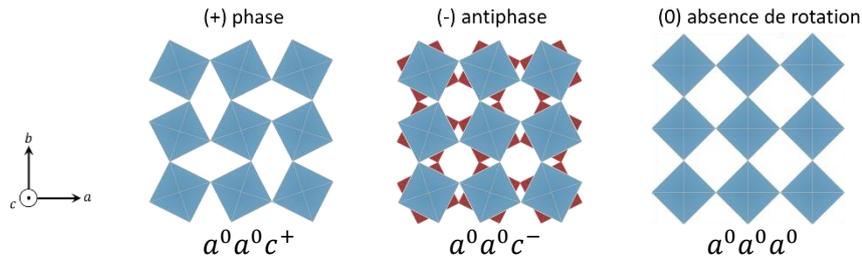


Figure 6 : Projection des modes de rotations en phase (+), en antiphase (-) et l'absence de rotations (0) selon c.

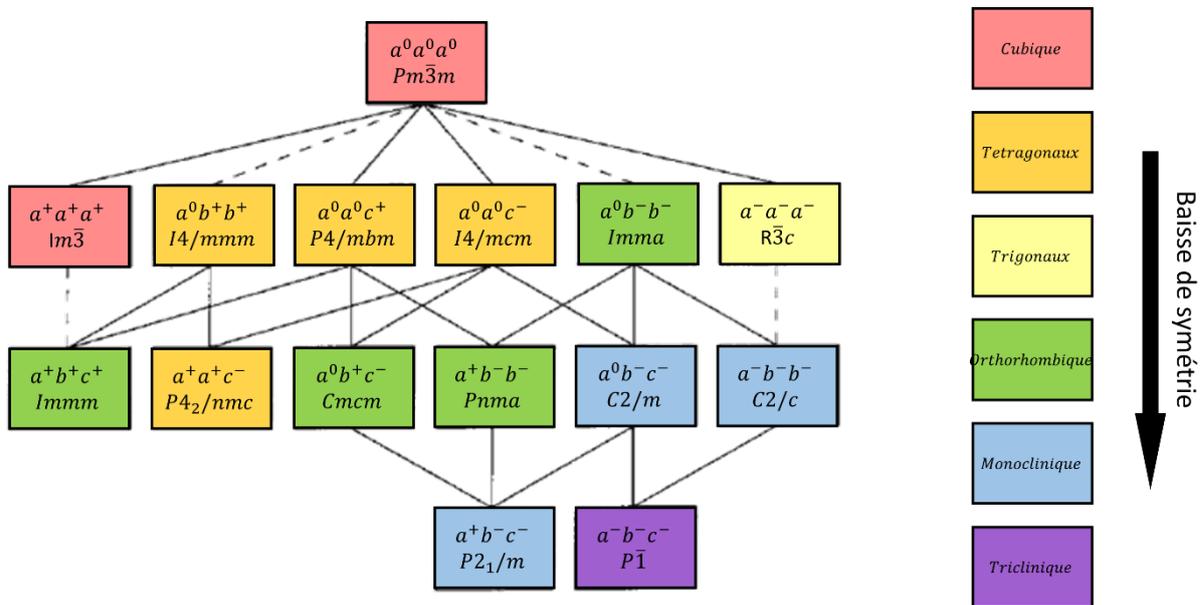


Figure 7 : Schéma des relations entre les couples groupe d'espace/notation de Glazer. D'après [19].

Les rotations ne sont pas toutes possibles pour maintenir une cohérence entre les octaèdres. Glazer en identifia ainsi 23 autorisées par les symétries et les associa à leur groupe d'espace. [23]. Parmi ces 23 notations de Glazer, 8 furent écartées par Howard et Stokes car décrivant une symétrie trop haute pour leur groupe d'espace associé [24]. Seules 15 notations de Glazer décrivent finalement l'ensemble des rotations possibles des octaèdres d'oxygènes  $BO_6$  dans les composés  $ABO_3$ . Une hiérarchie de ces groupes d'espace a également été obtenue en considérant les diminutions de symétrie d'un groupe à un autre. Les relations entre groupes d'espace et notations de Glazer sont résumées en Figure 7.

Ces relations entre groupes s'appliquent également aux transitions structurales des pérovskites  $ABO_3$ . Par exemple  $SrTiO_3$  adopte un mode de rotation  $a^0 a^0 a^0$  et une structure cubique de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  à température ambiante. A 105K ce composé subit une transition vers le mode de rotation  $a^0 a^0 c^-$  et une structure tétraonale  $I4/mcm$ . [25]. De même, les composés  $RVO_3$  connaissent une transition similaire, ils sont orthorhombiques à température ambiante, comme prédit par le facteur de tolérance, avec un mode de rotation  $a^- a^- c^+$ . Leur groupe d'espace est  $Pnma$ . À basse température ( $T < 100K$ ), ils adoptent un mode de rotation  $a^- b^- c^+$  et une structure monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/m$  [26].

## 1.4 Distorsion Jahn-Teller, effet Jahn Teller

La distorsion Jahn-Teller est une autre déformation courante des pérovskites  $ABO_3$ . Le site B est souvent occupé par un métal de transition  $3d$ ,  $4d$  ou  $5d$ . Les sous-couches électroniques  $d$  de ces métaux de transition peuvent posséder jusqu'à 10 électrons sur 5 orbitales différentes ; dans le cas de l'atome ou de l'ion libre, ces états sont dégénérés (Figure 8). La position du site B impose à ces métaux de transition un champ cristallin de symétrie octaédrique dont les ligands sont les 6 oxygènes. Ce champ cristallin déstabilise les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  pointant directement vers les ligands. Les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sont quant à elles stabilisées par ce champ cristallin. Une partie de la dégénérescence est donc levée avec l'apparition de deux groupes distincts : un état triplet de basse énergie noté  $t_{2g}$  et un état doublet de plus haute énergie noté  $e_g$ . En 1937, Jahn et Teller démontrèrent qu'une molécule linéaire dont l'état fondamental est dégénéré abaissera sa symétrie en se déformant pour lever la dégénérescence et abaisser l'énergie du système [27]. Ce phénomène est courant dans les composés  $ABO_3$  à cause de la dégénérescence des états  $t_{2g}$  et  $e_g$ . Le système a deux possibilités pour lever complètement la dégénérescence : soit stabiliser les orbitales selon l'axe  $z$  (Figure 8, gauche), soit les stabiliser selon  $x$  et  $y$  (Figure 8, droite). Dans le premier cas, cela conduit à une élévation des octaèdres selon  $z$  et dans le second cas, à une compression selon  $z$ .

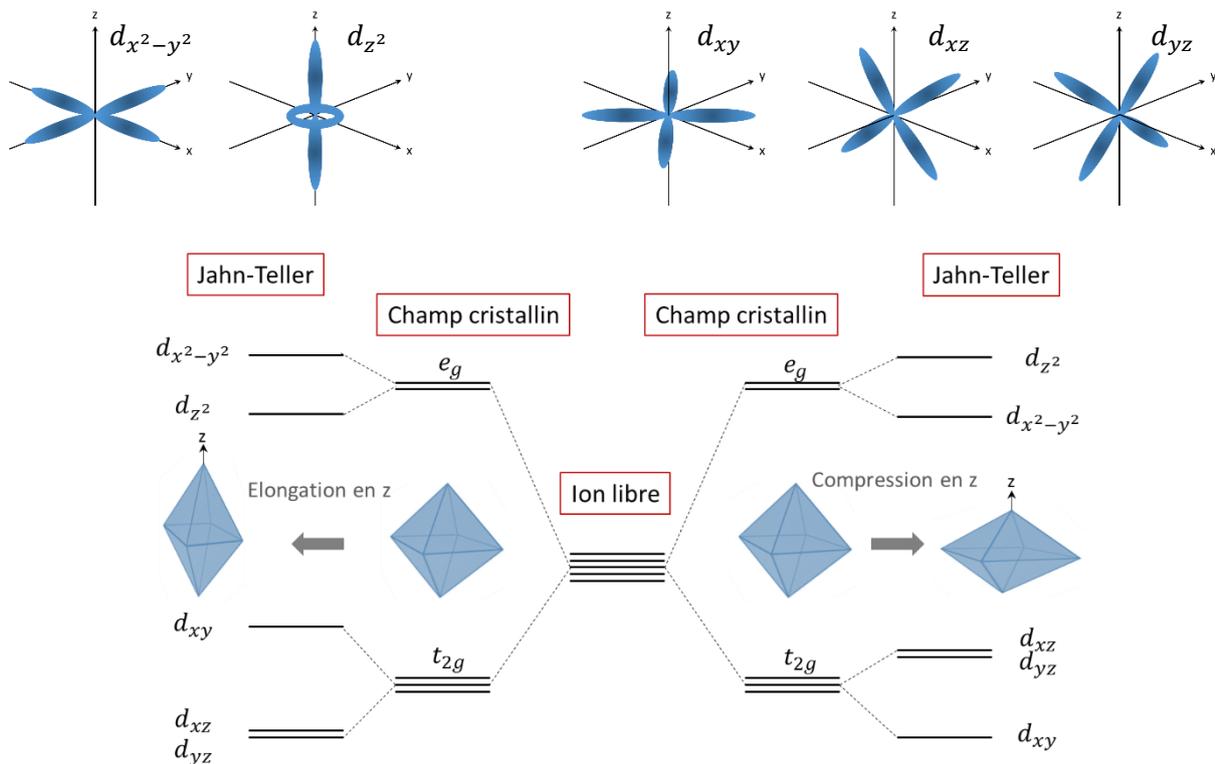


Figure 8 : Représentation des orbitales  $d$  pour un ion libre, dans un repère  $(x, y, z)$  et schéma de l'effet Jahn-Teller dans un champ cristallin octaédrique. Le mode de levée de dégénérescence de l'effet Jahn-Teller impose l'élévation ou la compression de l'octaèdre.

## 1.5 Interaction de superéchange

L'interaction de superéchange intervient lorsque deux atomes ou ions magnétiques ( $S \neq 0$ ) sont séparés par un troisième atome non magnétique ( $S = 0$ ). Dans les oxydes pérovskites  $ABO_3$  ces ions non magnétiques sont les anions  $O^{2-}$  s'interposant entre les cations B potentiellement magnétiques. Dans cette disposition l'échange direct B-B n'est pas possible. Le système est en revanche soumis aux interactions de superéchange régies par les règles de Goodenough – Kanamori. Elles sont deux : l'interaction de superéchange entre deux ions/atomes magnétiques dont les orbitales interagissant sont chacune à moitié remplies est antiferromagnétique (Figure 9). A l'inverse le superéchange est ferromagnétique si l'une des orbitales est à moitié remplie et la seconde vide. L'interaction ferromagnétique est plus faible que l'interaction antiferromagnétique. Ces règles s'appuient sur le principe d'exclusion de Pauli et la conservation du spin des électrons lors d'un transfert. La structure pérovskite se prête parfaitement à l'existence de ces interactions de superéchange avec les ions oxygènes  $O^{2-}$  non magnétiques entre les cations B potentiellement magnétiques. Dans ce cas cette interaction de superéchange varie en cosinus avec l'angle B – O – B, elle est maximale pour B – O – B à  $180^\circ$  et nulle à  $90^\circ$  [28] [29]. Elle est donc maximale sans rotation des octaèdres d'oxygènes dans la structure.

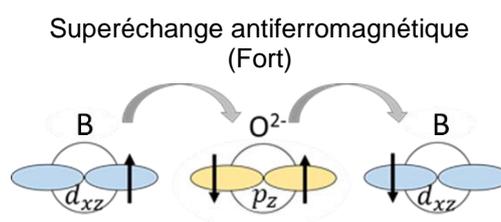


Figure 9 : Schéma de l'interaction de superéchange antiferromagnétique.

## 1.6 Structure et propriétés : exemple des $RVO_3$

Nous avons jusqu'ici présenté de manière générale la structure pérovskite simple et les distorsions structurales possibles pour l'ensemble des matériaux  $ABO_3$ . Nous allons à présent concentrer le propos sur la famille des vanadates ( $RVO_3$ ) qui nous intéresse directement dans ce travail de thèse. À noter que cette famille de matériaux peut être représentative des mécanismes mis en jeu dans d'autres TMO (Transition Metal Oxides) tels que les manganites ( $RMnO_3$ ) [30], titanates ( $RTiO_3$ ) [31] [32], chromates ( $RCrO_3$ ) [33] ou ferrites ( $RFeO_3$ ) [34].

### 1.6.1 *Jahn-Teller et orbitales dans les $RVO_3$*

Dans les  $RVO_3$ , les terres rares ( $R = La - Lu, Y$ ) adoptent la forme trivalente  $R^{3+}$  et V adopte cette même valence  $V^{3+}$ .  $V^{3+}$  ne possède que 2 électrons dans sa couche électronique  $3d$ . Pour lever totalement la dégénérescence les octaèdres  $VO_6$  se compriment selon z sous l'effet

Jahn-Teller. L'existence de liaisons V–O (et de manière générale B–O) courtes et longues oblige le système à adapter sa structure. Selon deux directions pseudocubiques ( $a$  et  $b$ ) les matériaux alternent entre liaisons courtes et longues. Dans la troisième direction ( $c$ ), le système est libre d'être en phase (Figure 10 a) ou en antiphase (Figure 10 b)). Parler d'alternance entre liaisons courtes et liaisons longues revient à parler d'alternance entre orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  (l'orbitale  $d_{xy}$  possédant dans tous les cas un électron). Dans le cas d'une distorsion des octaèdres en phase selon  $c$ , la mise en ordre des orbitales est de type  $C_{00}$  (OO pour *Orbital Ordering* - C pour l'occupation des orbitales identiques selon [001]). Pour le cas en antiphase selon  $c$ , une alternance des orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  existe dans les trois directions, on parle d'une mise en ordre des orbitales de type  $G_{00}$  (G pour l'occupation des orbitales identiques selon [110]). Notons que ces distorsions des octaèdres peuvent être assimilées à une rotation des cub-octaèdres autour du site A.

La rotation des octaèdres d'oxygènes et la distorsion Jahn-Teller de ceux-ci peuvent entraîner des déplacements de cations [6], la troisième distorsion des structures pérovskites. Ces déplacements de cations s'appliquent principalement au cation A, comme c'est le cas par exemple pour les composés  $RVO_3$ ,  $RTiO_3$ ,  $RFeO_3$  [35]. Des cas de déplacement du cation B existent également comme par exemple pour la pérovskite  $PbTiO_3$ . Les déplacements de cations sont propices au comportement ferroélectrique. Nous discutons plus en détails des déplacements des cations en présentant le cas de la famille de pérovskites  $RVO_3$ .

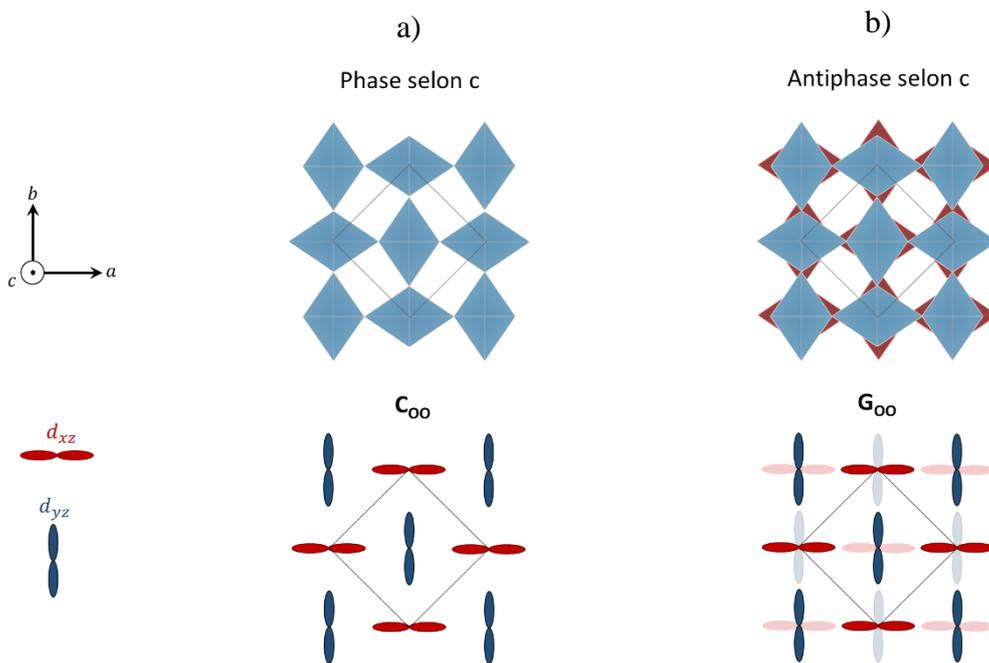


Figure 10 : Schémas de la mise en ordre selon l'axe  $c$  des octaèdres d'oxygènes avec des distorsions Jahn-Teller en phase a) et en antiphase b). L'occupation des orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  est représentée dans leurs modes associés  $C_{00}$ , en phase selon  $c$ , et  $G_{00}$ , en antiphase selon  $c$ . Le contour de la maille orthorhombique des  $RVO_3$  est représenté en gris ces schémas.

1.6.2 Interaction de Superéchange et propriétés magnétiques des RVO<sub>3</sub>

Dans les RVO<sub>3</sub>, les terres rares (R = La – Lu, Y) adoptent la forme trivalente R<sup>3+</sup> et imposent à V cette même valence (V<sup>3+</sup>). Comme nous l'avons vu précédemment, la configuration électronique V 3d<sup>2</sup> est sujet à l'effet Jahn-Teller : les 2 électrons de la couche électronique d occupent l'orbitale d<sub>xy</sub> ainsi que l'une des orbitales d<sub>xz</sub> ou d<sub>yz</sub> (première règle de Hund). Les spins des deux électrons sont parallèles et le vanadium V<sup>3+</sup> est donc magnétique (S=1).

Les orbitales d<sub>xy</sub> des V<sup>3+</sup> sont toujours à moitié remplies, elles induisent une interaction de superéchange antiferromagnétique entre elles. Ces orbitales étant confinées dans le plan (a, b), ces interactions sont donc fortes dans ce plan mais faibles selon c. Dans cette direction, les interactions entre les orbitales d<sub>xz</sub> et d<sub>yz</sub> sont prédominantes. Nous venons de voir que ces orbitales s'alternent soit en arrangement C<sub>00</sub> soit en arrangement G<sub>00</sub>, et sont à moitié remplies. L'interaction de superéchange attendue est donc antiferromagnétique. Dans la configuration C<sub>00</sub>, les orbitales premières voisines selon c sont identiques, l'interaction de superéchange est bien antiferromagnétique. La mise en ordre des spins est dans ce cas antiferromagnétique dans les trois directions, on le note G<sub>SO</sub> (SO pour *Spin Ordering*). Dans la configuration G<sub>00</sub>, les orbitales sont alternées selon c et une violation des règles de Goodenough – Kanamori est observée [36]. L'interaction ferromagnétique, entre orbitale vide et orbitale à moitié remplie, semble prédominer sur l'interaction antiferromagnétique. Les spins adoptent un ordre ferromagnétique selon c, on parle d'une mise en ordre des spins C<sub>SO</sub>. Une représentation de ces deux configurations est montrée en Figure 11. Notons que puisque l'interaction de superéchange dépend de l'angle V – O – V, cette interaction doit être maximale pour les pérovskites dont les rotations d'octaèdres sont les plus faibles (LaVO<sub>3</sub> dans le cas des RVO<sub>3</sub>).

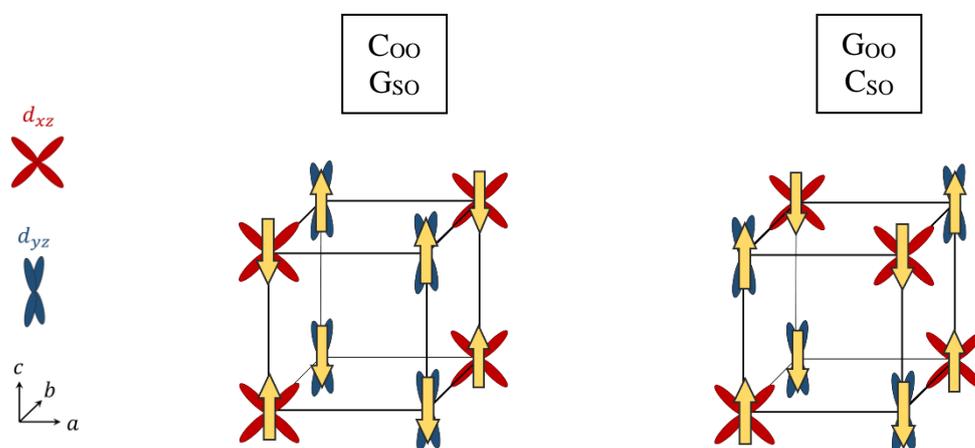


Figure 11 : Schéma des ordres d'orbitales C<sub>00</sub> et G<sub>00</sub> et des ordres de spins leur étant associés, respectivement G<sub>SO</sub> et C<sub>SO</sub>. Les spins sont représentés par les flèches jaunes.

Il existe donc un couplage entre phase structurale et phase magnétique : L'ordre des orbitales C<sub>00</sub> est associé à l'ordre des spins G<sub>SO</sub>, alors que l'ordre des orbitales G<sub>00</sub> est associé à l'ordre des spins C<sub>SO</sub>. Ce couplage a été mis en évidence expérimentalement sur les TMO et en particulier les composés RVO<sub>3</sub>.

### 1.6.3 Diagramme de phase des $RVO_3$

Les composés  $RVO_3$  ( $R=La-Lu, Y$ ) sont tous isolants de Mott [37], à l'instar de l'oxyde  $V_2O_3$  [38], avec une valence  $3+$  du vanadium. À température ambiante les pérovskites  $RVO_3$  sont orthorhombiques de groupe d'espace  $Pbnm$  (groupe standard  $Pnma$  -n°62) [39]. Le système de rotation des octaèdres associé est  $a^-a^-c^+$ . Ces rotations d'octaèdres (parfois appelées antiferrodistorsions : AFD) induisent un déplacement des terres rares  $R$  dans le plan  $(a, b)$  et en antiphase selon l'axe  $c$  [6]. Du fait des rotations d'octaèdres en antiphase selon  $a$  et  $b$ , la maille orthorhombique primitive est tournée de  $45^\circ$  selon  $c$  par rapport à la maille pseudocubique. Le déplacement en antiphase des terres rares selon  $c$  double la maille orthorhombique dans cette direction. Une représentation de cette maille orthorhombique  $Pbnm$  est montrée en Figure 12. Les paramètres de maille sont liés par :  $a_{pc} \sim \sqrt{2} \cdot a_o \sim \sqrt{2} \cdot b_o \sim c_o/2$  (l'indice  $o$  fait référence à la maille orthorhombique et l'indice  $pc$  pseudocubique). Le volume de la maille orthorhombique est équivalent à 4 mailles pseudocubiques.

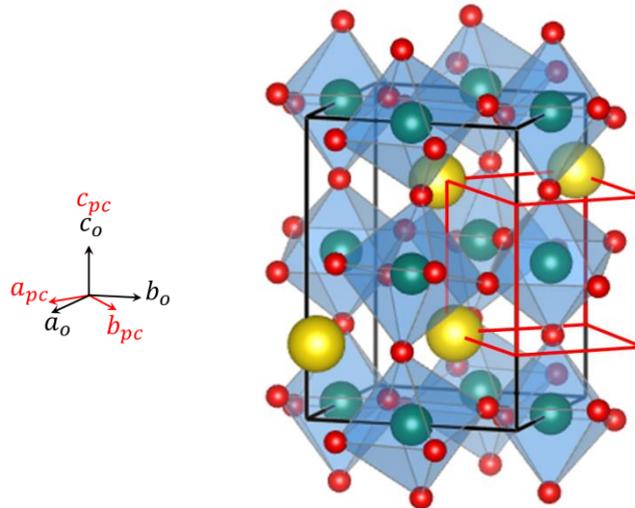


Figure 12 : Représentation de la maille orthorhombique  $Pbnm$  de  $RVO_3$  (en noire) et de la maille pseudocubique (en rouge). Les ions  $R^{3+}$  sont indiqués en jaune, les  $V^{3+}$  en bleu et les  $O^{2-}$  en rouge.

Des travaux des années 2000 ont montré à basse température plusieurs transitions structurales accompagnées de mise en ordre des orbitales et des spins (Figure 13).

Une première transition structurale a lieu dans l'ensemble des composés  $RVO_3$  entre 140K et 200K ( $T_{00}$ ) vers une structure monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/a$  (angle monoclinique  $\alpha \neq 90^\circ$ ) [26] [39] [40] [41]. Cette transition structurale est le résultat de la mise en ordre des orbitales dans le mode  $G_{00}$  et est donc induite par la distorsion Jahn-Teller. L'abaissement de la symétrie impacte également le système de rotation des octaèdres qui doit transiter vers un mode  $a^-b^-c^+$ .

En diminuant encore la température, une mise en ordre des spins a lieu entre 140K et 100 K ( $T_{S0}$ ) [42]. Cette mise en ordre des spins se fait selon un arrangement  $C_{S0}$  associée à un arrangement  $G_{00}$  des orbitales. Cette mise en ordre des spins équivaut à une transition d'un état paramagnétique des  $RVO_3$  vers un état antiferromagnétique. La température de mise en ordre

des spins ( $T_{SO}$ ) correspond donc à la température de Néel ( $T_N$ ) des matériaux. Dans le cas des terres rares aux rayons ioniques les plus grands, cet état  $G_{OO}/C_{SO}$  est l'état stabilisé à basse température. En revanche, pour les plus petite terres rares ( $R = Dy-Lu, Y$ ), l'état fondamental correspond aux arrangements  $C_{OO}/G_{SO}$ . L'observation de cet état distinct pour les petits atomes de terre rare a été mis en évidence expérimentalement et expliqué par la forte distorsion de la maille pérovskite [43] [44] [45]. Une dernière transition a donc lieu pour ces composés entre 80 K et 50 K ( $T_{SO2}$ ) avec un réarrangement des spins et des orbitales, et un retour vers une structure orthorhombique  $Pbnm$ .

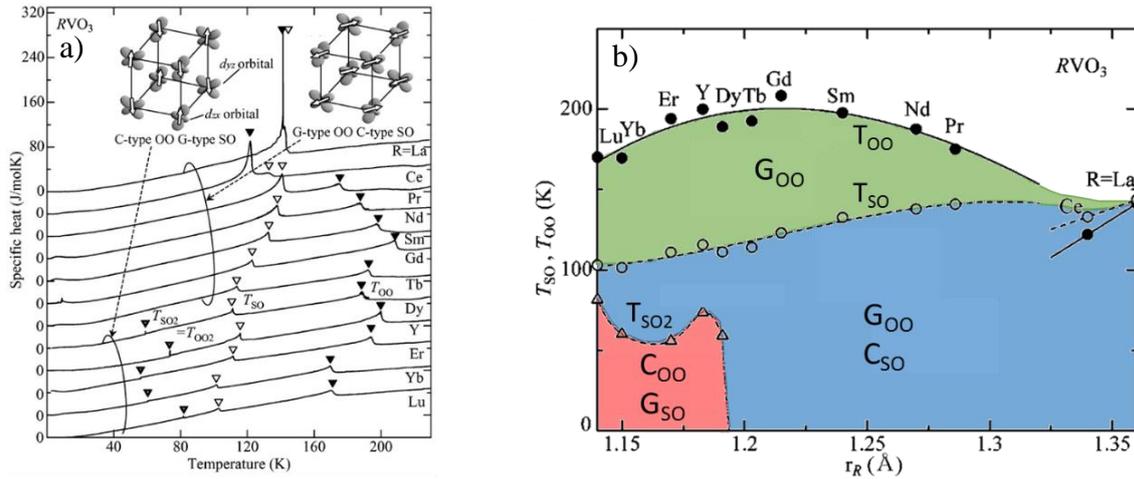


Figure 13 : a) Mesures de chaleur spécifique en fonction de la température pour les différents composés  $RVO_3$ . Les mises en ordres des orbitales et des spins sont identifiées par les flèches noires et blanches respectivement. b) Diagramme de phases tracé en fonction du rayon ionique des terres rares. (Ces deux graphiques sont pris de [21])

En raison du fort couplage entre les ordres de spin, d'orbitale et la structure, les températures de transition dépendent des distorsions des structures et donc de la taille des atomes de terre rare (Figure 13 b)) [42] [46]. Cela rejoint les déformations des mailles pérovskites prévu par le facteur de tolérance de Goldschmidt et vu précédemment. La stabilisation de la mise en ordre des spins par l'interaction de superéchange augmente lorsque l'on diminue les rotations des octaèdres  $VO_6$ . Ainsi, la température  $T_{SO}$  augmente avec le rayon des atomes de terre rare. La  $T_{SO}$  maximale est obtenue pour  $LaVO_3$ . S. Miyasaka *et al.* [26] suggèrent que l'évolution de la  $T_{OO}$  avec le rayon des terres rares ( $T_{OO}$  maximum pour  $GdVO_3$ ) serait la conséquence de la compétition entre l'effet Jahn-Teller (faible pour  $V^{3+}$ ) et l'interaction de superéchange.

#### 1.6.4 $LaVO_3$ et $PrVO_3$ massifs

A température ambiante les paramètres de maille orthorhombique  $Pbnm$  de ces composés sont  $a_{oPVO} = 5,484 \text{ \AA}$ ,  $b_{oPVO} = 5,574 \text{ \AA}$  et  $c_{oPVO} = 7,779 \text{ \AA}$  pour  $PrVO_3$  (noté PVO dans la suite du document) et  $a_{oLVO} = 5,555 \text{ \AA}$ ,  $b_{oLVO} = 5,553 \text{ \AA}$  et  $c_{oLVO} = 7,849 \text{ \AA}$  pour  $LaVO_3$  (noté LVO dans la suite du document) [40] [47]. Ces paramètres de maille respectent les rapports  $a_{pc} \sim \sqrt{2} \cdot a_o \sim \sqrt{2} \cdot b_o \sim c_o/2$ . Les paramètres de maille pseudo-cubique de ces composés sont  $a_{pcPVO} = 3,901 \text{ \AA}$  et  $a_{pcLVO} = 3,926 \text{ \AA}$ . Le facteur de tolérance de LVO est plus proche de 1 que celui de PVO ( $t_{LVO} = 0,89$  et  $t_{PVO} = 0,85$ ). Il est ainsi cohérent que

les distorsions et déplacements atomiques soient moins importants dans LVO que dans PVO. Les positions atomiques relatives dans ces mailles sont résumées en Tableau 1 et Tableau 2. Les positions relatives entre parenthèses en rouge sont celles de pérovskites idéales sans aucune distorsion. Ces positions permettent de vérifier que V ne se déplace pas et que Pr et La se déplacent dans le plan (a,b).

| LVO            | 300K <i>Pbnm</i> |               |             |
|----------------|------------------|---------------|-------------|
|                | <b>a</b>         | <b>b</b>      | <b>c</b>    |
| La             | 0,9951 (1)       | 0,0295 (0)    | 0,25 (0,25) |
| V              | 0,5 (0,5)        | 0 (0)         | 0 (0)       |
| O <sub>1</sub> | 0,0707 (0)       | 0,4880 (0,5)  | 0,25 (0,25) |
| O <sub>2</sub> | 0,7168 (0,75)    | 0,2831 (0,25) | 0,0387 (0)  |

Tableau 1 : Positions atomiques relatives dans LVO *Pbnm* à 300 K. Les positions relatives entre parenthèses en rouge sont celles d'une pérovskite non distordue (D'après [40]).

| PVO            | 300K <i>Pbnm</i> |               |             |
|----------------|------------------|---------------|-------------|
|                | <b>a</b>         | <b>b</b>      | <b>c</b>    |
| Pr             | 0,9911 (1)       | 0,0439 (0)    | 0,25 (0,25) |
| V              | 0,5 (0,5)        | 0 (0)         | 0 (0)       |
| O <sub>1</sub> | 0,0822 (0)       | 0,4812 (0,5)  | 0,25 (0,25) |
| O <sub>2</sub> | 0,7084 (0,75)    | 0,2934 (0,25) | 0,0447 (0)  |

Tableau 2 : Positions atomiques relatives dans PVO *Pbnm* à 300 K. Les positions relatives entre parenthèses en rouge sont celle d'une pérovskite non distordue (D'après [39]).

La mise en ordre des orbitales en mode  $G_{00}$  intervient aux températures  $T_{00} \sim 175$  K et  $\sim 140$  K pour PVO et LVO respectivement [26] [47]. Elle est accompagnée de la transition structurale vers la symétrie monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/b$ . Les angles monocliniques  $\alpha$  de ces phases ont été déterminés à 5 K par diffraction des rayons X à haute résolution sur poudre [39]: ils sont de  $\sim 90,15^\circ$  pour PVO et  $\sim 90,12^\circ$  pour LVO. Outre le changement d'angle  $\alpha$ , la transition vers la phase monoclinique est accompagnée par une légère variation des paramètres de maille. L'axe long  $c$  se comprime et les axes  $a$  et  $b$  s'étirent. Ces changements de paramètre de maille restent faibles tout comme la variation de l'angle  $\alpha$ . Pour LVO par exemple à 100 K ces paramètres de maille sont  $a_{mLVO} = 5,565$  Å,  $b_{mLVO} = 5,594$  Å et  $c_{mLVO} = 7,759$  Å [40]. Que ce soit pour LVO ou PVO le rapport  $c/\sqrt{2} \cdot a$  est proche de 1 dans cette phase [47].

La transition structurale avec mise en ordre des orbitales en mode  $G_{00}$  est suivie par une mise en ordre magnétique vers l'état antiferromagnétique  $C_{SO}$  du sous réseau de Vanadium. Ce mode est forcé par l'ordre  $G_{00}$  des orbitales. L'état ainsi obtenu est l'état fondamental de PVO et LVO. Les températures de transition ( $T_{SO}$ ) ou température de Néel ( $T_N$ ) sont  $\sim 130$  K et  $\sim 145$  K pour PVO et LVO respectivement. Les moments magnétiques associés aux cations libres sont  $1,63 \mu_B$  pour  $V^{3+}$  ( $3d^2$ ) et  $3,58 \mu_B$  pour  $Pr^{3+}$  ( $4f^2$ ). L'absence d'électron dans la couche électronique  $4f$  de  $La^{3+}$  implique l'absence de moment magnétique pour ce cation. L'ordre

antiferromagnétique discuté jusqu'ici concerne donc le sous-réseau de V. Pour PVO, à très basse température ( $T < 10\text{K}$ ), une mise en ordre des spins de  $\text{Pr}^{3+}$  est possible [48].

Les nombreux degrés de liberté des électrons (spin, orbital et charge), leurs interactions et la forte relation entre structure et propriétés magnétiques, font des vanadates des matériaux intéressants pour l'émergence de nouvelles propriétés physiques.

## 2. Le multiferroïsme : intérêt des superréseaux $\text{RVO}_3/\text{R}'\text{VO}_3$

Le terme « ferroïsme » fait référence aux caractéristiques physiques présentant un cycle d'hystérésis sous l'application d'un champ (stimulation) extérieur. Autrement dit une composante rémanente sans application de champ extérieur est renversable en appliquant un champ supérieur au champ de renversement (coercitif). Le multiferroïsme est la présence simultanée dans un matériau d'au moins deux des trois propriétés ferroïques (Figure 14) :

- Un **ordre magnétique** (ordre magnétique spontané (M) modifiable par un champ magnétique externe (H))
- Un ordre **électrique** (polarisation électrique spontanée (P) modifiable par un champ électrique externe (E))
- Un ordre **élastique** (déformation structurale spontanée ( $\epsilon$ ) modifiable par une contrainte mécanique ( $\sigma$ ))

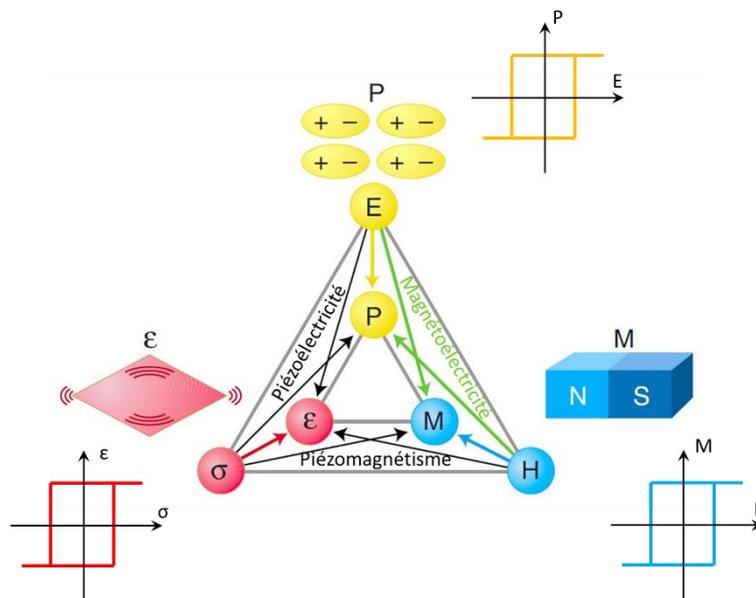


Figure 14 : Lien entre les ordres ferroïques ferromagnétisme (bleu), ferroélectricité (jaune) et ferroélasticité (rouge). Les liens de multiferroïsme couplé sont représentés par les flèches noires (Piézomagnétisme et Piézoélectricité) et en vert pour la magnétoélectricité (Adapté de [159]).

Notons que le terme multiferroïsme est utilisé pour les matériaux présentant des propriétés ferromagnétiques, ferroélectriques et ferroélastiques mais aussi antiferromagnétiques, antiferroélectriques ( $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{PbHfO}_3$ ) ou antiferroélastiques. Nous nous intéresserons en particulier dans notre travail au multiferroïsme adjoignant un ordre magnétique et un ordre électrique. De manière générale, les matériaux multiferroïques stimulent la recherche fondamentale et appliquée depuis une vingtaine d'années par leurs multifonctionnalités. De tels matériaux, avec les deux phases ferroïques découplées, ont un intérêt pour le développement de stockages informatiques à 4 états (2 états magnétiques et 2 états électriques possibles). Pour certains matériaux multiferroïques, les phases ferroïques sont couplées, on parle alors de matériaux magnétoélectriques (en vert Figure 14). Ce couplage (ou corrélation) permet d'envisager le contrôle de l'aimantation par un champ électrique et de la polarisation par un champ magnétique. Ces derniers matériaux ont un intérêt particulier pour le développement de composants de stockage informatique magnétiques, économes en énergie car contrôlables par un champ électrique [49]. Cependant, de tels matériaux multiferroïques sont rares, d'autant plus si l'on cherche ces propriétés à température ambiante. Parmi les magnétoélectriques à température ambiante le composé  $\text{BiFeO}_3$  est le plus propice aux applications : il est magnétique jusqu'à 640K et ferroélectrique jusqu'à 1100K [50]. Un enjeu majeur est de développer de nouveaux matériaux multiferroïques à haute température dont les ordres ferroélectrique et ferromagnétique soient fortement couplés. La solution privilégiée est la synthèse de films minces et architectures nanométriques complexes, qui offre un grand nombre de degrés de libertés (composition, contrainte, interfaces...) pour moduler les matériaux et donc leurs propriétés [49].

Nous allons dans cette partie décrire plus en détails la ferroélectricité, les problèmes de compatibilité entre phases ferroélectriques et ferromagnétiques avant de présenter des solutions envisagées pour développer des matériaux artificiels multiferroïques. Nous utiliserons la terminologie « multiferroïque » pour les matériaux sans couplage des ordres et le terme « magnétoélectrique » pour les matériaux présentant un couplage.

## 2.1 La ferroélectricité

Un matériau ferroélectrique possède une polarisation spontanée. Ce type de matériaux possède une polarisation interne en absence d'un champ électrique externe. Ces matériaux, ferroélectriques, sont des isolants diélectriques empêchant le transport des charges. Mais des déplacements locaux des charges sont autorisés et peuvent induire la polarisation. Ces déplacements de charges d'un diélectrique et sa polarisation peuvent avoir plusieurs origines, 4 sont généralement décrites (Figure 15) :

- Electronique : déformation du nuage d'électron, des orbitales électroniques
- Ionique : déplacement local des ions dans la structure d'un composé ionique
- D'orientation de dipôle : mise en ordre de dipôles selon une direction
- De charges d'espace : Répartitions spatiales de domaines aux densités de charges différentes.

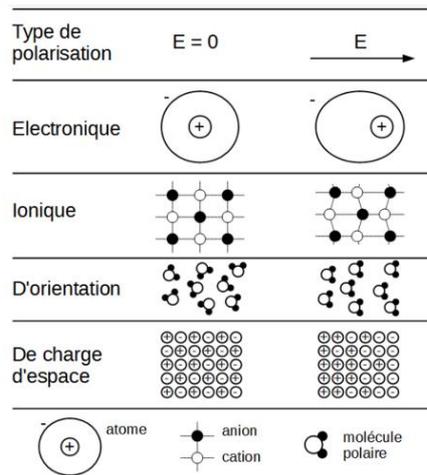


Figure 15 : Les origines des polarisations dans les matériaux diélectriques [155].

Dans le cas des ferroélectriques, la polarisation spontanée est due à la structure du matériau où il existe un déséquilibre de la distribution spatiale des charges positives et négatives. La plupart des matériaux ferroélectriques sont des pérovskites  $ABO_3$  ou des dérivés tels que les phases d'Aurivillius (composés de plans  $Bi_2O_2$  et  $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ ). L'origine de la polarisation est un déplacement des cations dans une position non centro-symétrique (polarisation ionique). Parmi les matériaux ferroélectriques les plus connus on peut citer  $BaTiO_3$  et  $PbTiO_3$ . Pour ces deux composés la ferroélectricité est la conséquence d'un déplacement du  $Ti^{4+}$  du site B. L'exemple du  $PbTiO_3$  est montré en Figure 16. Dans la maille tétragonale  $P4mm$ , deux déplacements équivalents sont autorisés pour  $Ti^{4+}$ . Les cations  $Pb^{2+}$  et les anions  $O^{2-}$  ne subissent pour leur part aucun déplacement. Dans cette configuration, le barycentre des charges négatives est centré sur la maille, mais le barycentre des charges positives est lui excentré selon  $c$ . Les déplacements de  $Ti^{4+}$  génèrent une polarisation selon  $c$  dont l'orientation dépend du sens de déplacement.

Renverser la polarisation du matériau revient à renverser la position des cations ( $Ti^{4+}$ ) d'une position à une autre en appliquant un champ électrique. Les deux positions de  $Ti^{4+}$  étant stables, elles forment un double puit de potentiel énergétique. Le renversement de l'une à l'autre des positions nécessite de franchir la barrière de potentiel. Cela conduit à un cycle d'hystérésis (Figure 16 c)). La polarisation théorique d'une maille est donnée par la relation :

$$\vec{P} = \sum_i \frac{q_i \vec{x}_i}{V}$$

où l'indice  $i$  fait référence aux ions,  $q_i$  est leur charge et  $\vec{x}_i$  leur déplacement par rapport au site centrosymétrique.  $V$  est le volume de la maille considérée.

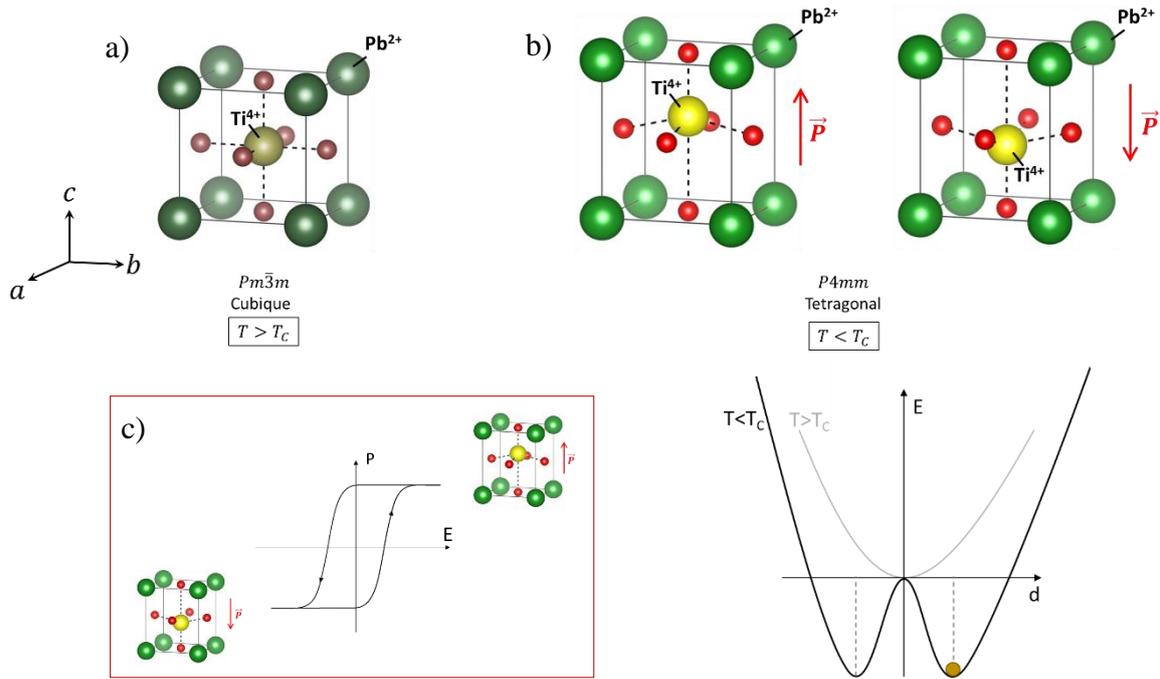


Figure 16 : Exemple de la ferroélectricité dans  $\text{PbTiO}_3$  avec en (a) la représentation de la maille cubique paramagnétique avec  $\text{Ti}^{4+}$  centré en site B, et en (b) les deux déplacements équivalents de  $\text{Ti}^{4+}$  dans la maille tétragonale. Ces deux positions pour  $\text{Ti}^{4+}$  forment un double puit de potentiel, et induisent un cycle d'hystérésis (c) correspondant au changement de sens du déplacement de  $\text{Ti}^{4+}$ .

La ferroélectricité possède une température critique, dite température de Curie ( $T_c$ ), en-dessous de laquelle un ordre électrique s'établit. Il s'agit d'une transition de phase ferroélectrique – paraélectrique. Son origine est la compétition entre une interaction de répulsion coulombienne, poussant à recentrer le cation en site B central, et des interactions entre orbitales, favorisant le déplacement du cation hors du site B. La répulsion coulombienne entre les ions, dominante à haute température, favorise une phase non ferroélectrique. Une température. Au-dessus d'une température critique, nommée température de Curie ( $T_c$ ) la polarisation spontanée disparaît, le matériau passe d'un comportement ferroélectrique à un comportement paraélectrique [51]. De manière générale, cette transition de phase électrique est associée à une transition structurale. Le  $\text{PbTiO}_3$  en est un exemple typique : il est tétragonal à  $T < T_c$ , sa structure de groupe d'espace  $P4mm$  est alors non centro-symétrique, et il présente une polarisation. À  $T_c$  ( $\sim 495^\circ\text{C}$  [52] [53]) le matériau subit une transition structurale vers une structure cubique  $Pm\bar{3}m$  de plus haute symétrie,  $\text{Ti}^{4+}$  se positionne au site B centro-symétrique, la polarisation disparaît. Ce phénomène montre le fort couplage existant entre structure et ferroélectricité. Une phase ferroélectrique nécessite par définition l'absence de centre de symétrie. L'existence d'une telle phase est donc conditionnée par une structure de groupe de symétrie non centro-symétrique.

## 2.2 Ferroélectricité et groupe de symétrie

Il existe 32 groupes de symétrie regroupant les 230 groupes d'espaces. Parmi ces 32 groupes de symétrie, 21 sont non centro-symétriques et 11 centro-symétriques. Les 21 groupes

non centro-symétriques n'autorisent pas tous l'existence d'un comportement ferroélectrique (Figure 17). Les groupes de symétrie sont associés aux propriétés physiques des matériaux. Ainsi 20 groupes non centro-symétriques sont dit piézoélectriques (déformation sous l'effet d'un champ électrique externe et inversement polatisation sous l'effet d'une contrainte mécanique). Le groupe de symétrie 432 est le seul non centro-symétrique et non piézoélectrique ; sa symétrie est trop haute et n'autorise pas de déformation. Les matériaux avec un groupe d'espace piézoélectrique peuvent avoir une polarisation mais celle-ci n'est pas forcément spontanée, elle peut être induite par l'environnement. Un matériau possède une polarisation spontanée s'il adopte l'un des 10 groupes de symétrie polaire. Ce sous-ensemble des groupes piézoélectriques est celui des pyroélectriques, des matériaux dont la polarisation spontanée peut être modifiée par effet thermique. Ce sous ensemble est aussi celui des ferroélectriques à la différence près que tout matériau avec l'un des 10 groupes d'espaces 1, 2,  $m$ ,  $mm2$ , 4,  $4mm$ , 3,  $3m$ , 6 ou  $6mm$  est pyroélectrique sans être forcément ferroélectrique. Pour avoir un comportement ferroélectrique, les matériaux doivent encore avoir pour caractéristique une polarisation spontanée qui peut être renversée par un champ externe.

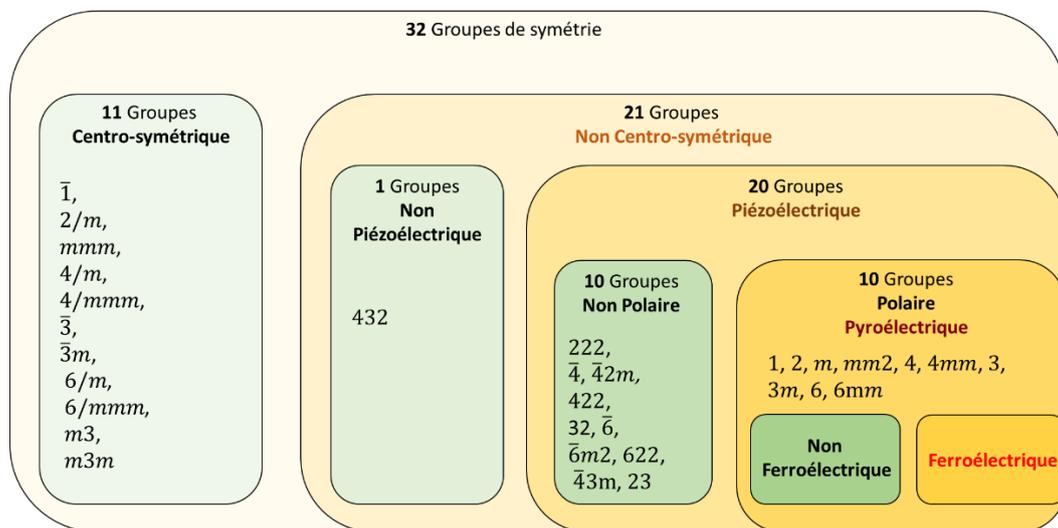


Figure 17 : Hiérarchie des groupes de symétrie et des propriétés électriques associées.

## 2.3 Ferroélectricité et Hybridation des orbitales

Une phase ferroélectrique avec polarisation spontanée peut être stabilisée malgré l'existence d'une répulsions coulombiennes ion – ion cations tendant à centrer en sites A et B les cations. Pour cela, les hybridations entre orbitales jouent un rôle important. L'hybridation la plus courante est celle entre les orbitales 3d du cation B et les 2p des oxygènes (B 3d - O 2p). C'est par exemple le cas pour les composés  $PbTiO_3$  et  $BaTiO_3$  [54]. Dans  $BaTiO_3$  où cette hybridation forte, elle stabilise à elle seule la phase ferroélectrique. Ba est réducteur et la liaison Ba-O est fortement ionique, aucune hybridation n'existe entre Ba et O. Dans  $PbTiO_3$ , la phase ferroélectrique est aussi stabilisée par hybridation entre le cation A et l'oxygène. Les électrons Pb 6s sont très largement délocalisés autour de Pb, favorisant une hybridation Pb 6s – O 2p [55].

La ferroélectricité est ainsi favorisée par des liaisons A - O et B - O faiblement ioniques (iono-covalentes). Les matériaux  $ABO_3$  ferroélectriques sont donc généralement composés de métaux de transition en site B et de métaux pauvres, terres rares, alcalins ou encore alcalino-terreux en site A.

Le comportement multiferroïque dans une phase unique implique forcément la coexistence entre ordres les électrique et magnétique. Indépendamment l'un de l'autre, l'existence de chacun de ces ordres est conditionnée par des questions de structure, de symétrie et de configuration électronique. Les conditions nécessaires n'étant pas les mêmes pour le ferromagnétisme et la ferroélectricité, la coexistence nécessite des conditions spécifiques. Nous pouvons par exemple considérer la composition et la configuration électronique des composés.

## 2.4 Configuration électronique

Si l'on considère la structure électronique des matériaux ferroélectriques, il apparaît qu'un grand nombre d'entre eux ont une configuration  $d^0$  pour le cation B (aucun électron dans la couche d). C'est typiquement le cas de  $BaTiO_3$  et  $PbTiO_3$  pour lesquels le titane est de la forme  $Ti^{4+}$ . C'est également le cas de  $LiNbO_3$  avec  $Nb^{5+}$  et de  $PbZrO_3$  (antiferroélectrique) avec  $Zr^{4+}$ . Il est établi que la configuration  $d^0$  favorise l'existence de la ferroélectricité de deux manières : (i) elle n'autorise pas l'effet Jahn-Teller qui distord les octaèdres d'oxygène et tend à rétablir la centro-symétrie, (ii) elle favorise le comportement isolant du matériau, condition *sine qua non* à la ferroélectricité. A l'inverse, le ferromagnétisme nécessite une couche électronique  $d$  du cation B partiellement remplie ( $d^n$ ) afin d'avoir un spin total de la configuration électronique non nul et un moment magnétique local. Ainsi, dans ces matériaux, il peut exister une distorsion Jahn-Teller rétablissant le centre de symétrie. Enfin, même si le matériau ferromagnétique n'est pas soumis à une condition sur les propriétés isolantes ou conductrices des matériaux, la présence d'électrons dans la couche  $d$  peut parfois favoriser un comportement conducteur de ces matériaux. Or un comportement métallique est incompatible avec un comportement ferroélectrique. Heureusement, le comportement métallique des matériaux magnétiques n'est qu'une tendance et un grand nombre de matériaux magnétiques sont isolants. Par exemple les antiferromagnétiques sont majoritairement isolants comme les  $RVO_3$  et les  $RMnO_3$ . Enfin tous les ferroélectriques ne sont pas caractérisés par une configuration  $d^0$ , cela permet la coexistence des deux ordres recherchés, magnétiques et électriques.

## 2.5 Couplage entre ordres ferroélectriques et ferromagnétiques

Les ferroélectriques sont couramment divisés en deux groupes :

- **Les ferroélectriques propres** où la polarisation est le paramètre d'ordre primaire.

- **Les ferroélectriques impropres** où la polarisation est induite par l'intermédiaire d'un autre mécanisme physique.

Dans les matériaux multiferroïques combinant un ordre ferroélectrique et un ordre ferromagnétique, le couplage entre ces deux ordres dépend généralement de l'origine de la ferroélectricité. Il existe ainsi deux types de matériaux multiferroïques : ceux de type I et ceux de type II, différenciés par les mécanismes de mise en ordre.

Les multiferroïques de type I, nommés ainsi par D. Khomskii, sont les matériaux multiferroïques pour lesquels ordres magnétique et ferroélectrique ont des mécanismes de mise en ordre différents. C'est typiquement le cas lorsque la ferroélectricité est propre [56]. Pour les ferroélectriques propres, la polarisation peut être élevée mais le couplage avec l'ordre magnétique est généralement faible. Les températures de transition ( $T_C$ ,  $T_N$ ) sont distinctes mais en général élevées. C'est le cas typique de  $\text{BiFeO}_3$ , dont l'origine de la polarisation est une stabilisation du déplacement de Fe par un comportement stéréochimique des orbitales 6s de Bi. Le couplage magnétoélectrique de  $\text{BiFeO}_3$  est faible mais ses  $T_N$  et  $T_C$  sont supérieurs à la température ambiante ( $T_C \sim 1100$  K,  $T_N \sim 640$  K) [57]. De manière générale, les origines de la ferroélectricité propre sont celles discutées précédemment : une configuration  $d^0$ , un faible effet Jahn-Teller et des cations A stabilisant le déplacement. Le magnétisme dans les multiferroïques de type I peut être porté par le cation B mais également par le cation A. Certains matériaux ferroélectriques impropres se retrouvent également dans ces multiferroïques de type I si leur polarisation est induite par un autre mécanisme que le magnétisme. C'est le cas des  $\text{h-RMnO}_3$  ( $R = \text{Sc, Y, In}$  ou  $\text{Dy-Lu}$ ) pour lesquels la polarisation est induite par une forte distorsion des octaèdres d'oxygènes<sup>2</sup> [58]. La polarisation ferroélectrique est plus faible et les températures de transition moins élevées qu'avec un ferroélectrique propre. Pour  $\text{YMnO}_3$ , par exemple, ces températures sont  $T_C \sim 910$  K,  $T_N \sim 80$  K [59].

Les multiferroïques de type II correspondent aux composés dont la polarisation est générée par le comportement magnétique du matériau. Ils appartiennent par conséquent nécessairement aux ferroélectriques impropres et le couplage entre les ordres y est élevé par nature. Ces matériaux ont une forte sensibilité de la polarisation à un champ magnétique mais cette polarisation est généralement faible que pour les ferroélectriques propres. Les températures de transition des ordres magnétiques et ferroélectriques sont généralement proches mais basses. Par exemple, pour le composé  $\text{Pr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ,  $T_N \sim 160$  K et  $T_{CO} \sim 235$  K ( $CO$  pour Charge Ordering) [60]. La ferroélectricité est rendue possible avec une levée de la centro-symétrie par l'ordre magnétique, c'est principalement le cas dans des ordres antiferromagnétiques frustrés pouvant conduire la structure à un déplacement d'atomes ou une modification des orbitales pour stabiliser l'état [61]. Dès lors qu'un changement d'orientation des spins existe dans un matériau il est possible d'avoir une brisure de la symétrie d'inversion et une polarisation [56]. C'est typiquement le cas dans des ordres magnétiques en spirale.

Les matériaux multiferroïques de type II présentent souvent des compositions et des structures très complexes, dérivés des pérovskites. On y retrouve par exemple les composés  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  [62] et  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  [63]. Des matériaux dopés comme  $\text{Pr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  [64] ont également été étudiés pour leur multiferroïsme.

---

<sup>2</sup> Ce type de ferroélectricité est appelé ferroélectricité géométrique.

## 2.6 Vers de nouveaux multiferroïques

De manière générale, la faible quantité de composés multiferroïques connus au regard des enjeux scientifiques et technologiques que ces matériaux représentent conduit les scientifiques à imaginer des stratégies pour en synthétiser de nouveaux. L'objectif est à la fois de comprendre les mécanismes liant l'ordre magnétique et la polarisation, et de synthétiser un matériau magnétoélectrique ferroélectrique/(anti)ferromagnétique fortement couplé avec de hautes températures de transition. Comme nous le verrons en détails dans la partie 3 de ce chapitre, l'ingénierie de films minces et superréseaux représente une opportunité de moduler efficacement les propriétés des matériaux pour créer de nouveaux multiferroïques.

L'un des aspects essentiels est la possibilité de faire émerger des propriétés ferroélectriques dans ces systèmes artificiels nanométriques alors que les composants massifs ne sont pas ferroélectriques. On parle ici plus spécifiquement de ferroélectricité hybride impropre.

### 2.6.1 La ferroélectricité hybride impropre

Cette forme de ferroélectricité est directement induite par la présence d'interfaces et le couplage entre différents matériaux. Elle peut émerger dans des phases complexes de type double pérovskites de formule  $AA'B'B'O_6$  et dans des superréseaux, où la possibilité de moduler le nombre d'interfaces et l'empilement est un atout majeur.

Les critères d'existence de la ferroélectricité hybride impropre dans les superréseaux  $(ABO_3)_1/(A'B'O_3)_1$  ont été exprimés par Rondinelli *et al.* [65] : (i) Du point de vue chimique, le superréseau doit admettre des centres d'inversions en site A de la pérovskite mais non en site B. Pour cela il doit être de la forme  $(ABO_3)_1/(A'BO_3)_1$  (cations en site B identiques). (ii) Du point de vue énergétique, la ferroélectricité hybride impropre est favorisée si les matériaux  $ABO_3$  et  $A'BO_3$  possèdent dans leurs formes massives des rotations d'octaèdres. Ce critère favorise la polarisation hybride impropre mais n'est pas une condition sine qua non. La rotation d'octaèdres la plus propice à ce phénomène est identifiée comme étant celle notée  $a^-a^-c^+$  associée à la structure  $Pnma$ .

La ferroélectricité hybride impropre a été observée pour la première fois sur des superréseaux  $PbTiO_3/SrTiO_3$  par M. Dawber *et al.* en 2005 [66] [67] et décrite par E. Bousquet *et al.* en 2008 [68]. Ces superréseaux sont composés de  $PbTiO_3$ , un matériau tétragonal fortement ferroélectrique à température ambiante et de  $SrTiO_3$  paraélectrique cubique. La croissance de ces superréseaux a été réalisée sur  $SrTiO_3$  de telle sorte que les contraintes épitaxiales soient négligeables ( $a_{PbTiO_3} = 3,904 \text{ \AA}$  et  $a_{SrTiO_3} = 3,905 \text{ \AA}$ ). Dans de telles structures l'énergie électrostatique permet de prédire que l'ensemble du superréseau est polarisé,  $PbTiO_3$  mais aussi  $SrTiO_3$  [69]. Or cet argument électrostatique ne permet pas d'expliquer à lui seul la polarisation des superréseaux et en particulier des superréseaux dont le nombre de mailles de  $PbTiO_3$  est faible. Lorsque  $SrTiO_3$  devient majoritaire dans les superréseaux, la polarisation ne décroît pas et cela même pour les superréseaux  $(PbTiO_3)_1$

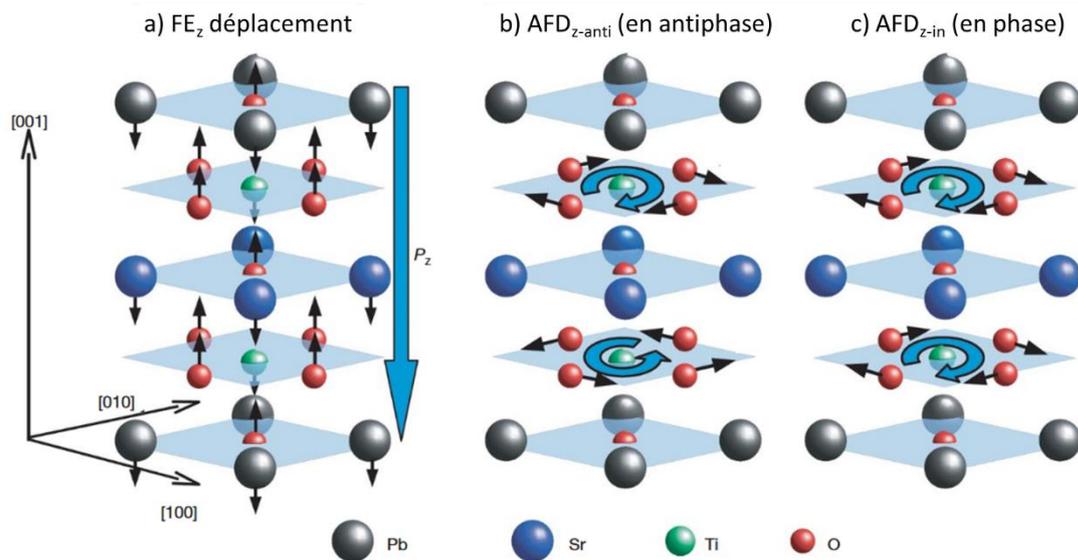


Figure 18 : Représentation du déplacement  $FE_z$  (a), et des modes de rotations des octaèdres selon  $c$  (antiferrodistorsion) en antiphase (b) et en phase (c). (Selon [57])

$/(SrTiO_3)_3$ . L'explication de ce phénomène vient de la microstructure des pérovskites et de leurs distorsions. E. Bousquet *et al.* ont révélé une distorsion ferroélectrique avec déplacements atomiques dans ces superréseaux, ce déplacement est noté  $FE_z$  (Figure 18 a)). Pour minimiser son énergie le système autorise des rotations d'octaèdres d'oxygène selon l'axe  $z$  (antiferrodistorsion notée AFD), soit en antiphase avec la notation de Glazer  $a^0a^0c^-$  (AFD $_{z-anti}$  Figure 18 b)), soit en phase avec la notation de Glazer  $a^0a^0c^+$  (AFD $_{z-in}$  Figure 18 c)). L'état de plus haute stabilité combine ces trois modes de déplacements,  $FE_z$ , AFD $_{z-anti}$  et AFD $_{z-in}$ . Tous trois sont couplés, en un couplage trilineaire, et sont ensemble à l'origine de la polarisation  $P_z$ . Ce phénomène implique l'apparition de rotations d'octaèdres d'oxygènes absentes dans les matériaux massifs ( $SrTiO_3$  et  $PbTiO_3$ ). Plus surprenant, il montre le rôle des distorsions d'octaèdres, non polaires, dans l'existence d'une polarisation et de la ferroélectricité.

### 2.6.2 Couplage entre ferroélectricité hybride impropre et magnétisme.

La ferroélectricité hybride impropre ouvre de nouvelles possibilités pour obtenir des matériaux multiferroïques. Des superréseaux de matériaux magnétiques pourraient ainsi présenter une polarisation ferroélectrique induites par la sur-structure. Cette ferroélectricité hybride impropre peut être aussi un moyen de générer un fort couplage magnétoélectrique dans les pérovskites sans avoir recours à des matériaux multiferroïques de type II [70] [71] [72].

J. Varignon *et al.* ont émis l'idée qu'un couplage existe non seulement entre la polarisation et les rotations d'octaèdres des superréseaux ( $ABO_3$ )/( $A'BO_3$ ), mais également entre la polarisation et les distorsions Jahn-Teller des octaèdres [6]. Or, comme nous l'avons vu, les distorsions Jahn-Teller sont directement reliées aux ordres des orbitales et des spins du site B. Le couplage entre distorsions Jahn-Teller et ferroélectricité pourrait alors être un moyen d'établir ou d'accroître le couplage magnétoélectrique dans les multiferroïques. Ceci pourrait

s'applique à de nombreux matériaux pérovskites dans lesquels existent des distorsions Jahn-Teller et des rotations d'octaèdres  $a^-a^-c^0$  et  $a^0a^0c^+$  ( $a^-a^-c^+$  associée à une structure orthorhombique  $Pnma$ ).

### 2.6.3 Les superréseaux $RVO_3/R'VO_3$

Comme nous l'avons dit les vanadates de terres rares  $RVO_3$  sont justement orthorhombique  $Pbnm$  (équivalent  $Pnma$ ) avec le système de rotation  $a^-a^-c^+$ . Leur utilisation en superréseau peut donc être envisagé pour étudier l'émergence de la ferroélectricité hybride impropre dans ces structures. Des descriptions des phénomènes en jeu ont récemment été faite, décrivons les.

Les rotations d'octaèdres et les distorsions Jahn-Teller sont souvent associées à des déplacements de cations. Dans le cas des  $RVO_3$ , et plus généralement des pérovskites orthorhombiques avec un système de rotation  $a^-a^-c^+$ , il s'agit toujours d'un déplacement des cations A (Figure 19) et donc des terres rares R pour les  $RVO_3$ . L'origine de ce déplacement est un réarrangement des distances entre R et O conduisant à une diminution de l'énergie du système [73]. Ce déplacement s'effectue dans le plan (x, y) et en antiphase selon z de sorte qu'il double la maille pérovskite selon z ( $c_{Pbnm} = 2 \cdot c_{pc}$ ). Le déplacement de R peut être décomposé en deux déplacements distincts. Le premier, noté  $d_1$ , est selon  $[110]$  pseudocubique et permet d'ajuster les distances entre R et les oxygènes du même plan (x,y) (Figure 19 b, d et f). Le second déplacement, noté  $d_2$ , est selon  $[100]$  pseudocubique et permet de compenser les distances entre R et les oxygènes des plans (x,y) supérieur et inférieur (Figure 19 f). Avec ces deux composantes, le déplacement des terres rares est pratiquement selon  $[010]$ , la diagonale longue du losange formé par les oxygènes. Ce déplacement des terres rares est noté  $X_5^-$ .

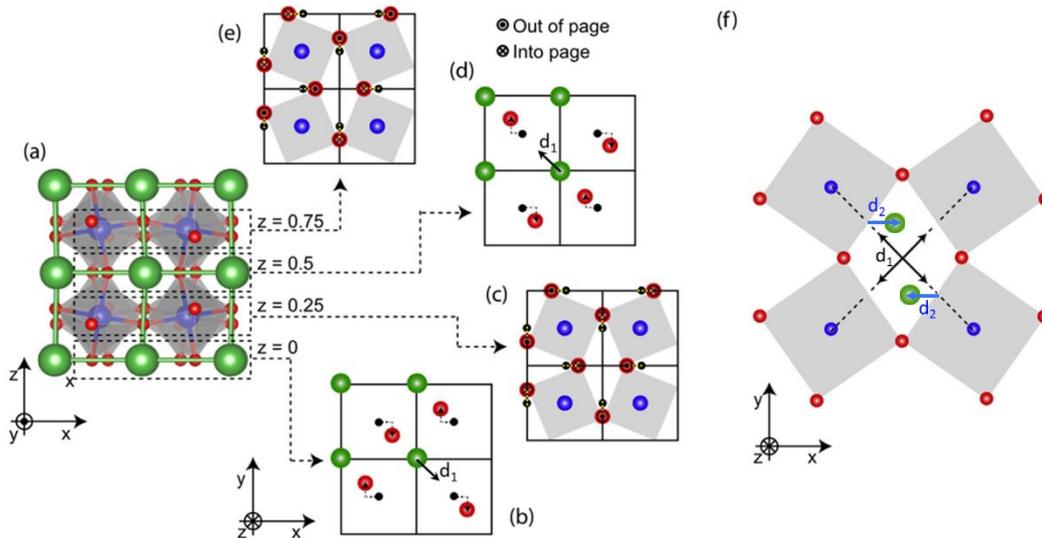


Figure 19 : Représentation du déplacement des terres rares R (cations A) dans les  $RVO_3$  (dans les orthorhombiques  $Pnma$ ). La structure 3D est visible en (a). En (b), (c), (d) et (e) des coupes dans des plans (x,y) sont faites pour  $z=0, 0,25, 0,5$ , et  $0,75$  respectivement. Le centrage de R (cations A) entre les O du même plan le poussent à se déplacer selon  $d_1$  (b) et (d). En (f), représentation du déplacement total de R avec  $d_1$  et le déplacement  $d_2$  nécessaire pour recentrer R vis-à-vis des O des plans supérieur et inférieur (Adapté de [62]).

De par son origine, le déplacement  $X_5^-$  des terres rares dans la phase orthorhombique  $Pbnm$  est évidemment couplé, par un terme de couplage trilinéaire, aux rotations d'octaèdres d'oxygènes  $a^-a^-c^0$  et  $a^0a^0c^+$ , respectivement  $\phi_{xy}^-$  et  $\phi_z^+$ . Dans cette même phase structurale, J. Varignon *et al.* [6] ont également montré qu'un second terme de couplage trilinéaire fait intervenir encore une fois le déplacement  $X_5^-$ , les rotations d'octaèdres  $a^-a^-c^0$  mais également la distorsion Jahn-Teller en phase selon c noté  $Q_2^+$ .

L'énergie libre  $\mathcal{F}_{Pbnm}$  de ce système s'écrit :

$$\mathcal{F}_{Pbnm} \propto \phi_{xy}^- \phi_z^+ X_5^- + \phi_{xy}^- X_5^- Q_2^+$$

Cela implique que la distorsion Jahn-Teller  $Q_2^+$  existe déjà à température ambiante dans les vanadates avant même la mise en ordre des orbitales. Après la mise en ordre des orbitales en mode  $G_{00}$  les vanadates abaissent leur symétrie avec une structure monoclinique  $P2_1/b$ . Dans cette nouvelle phase, la distorsion Jahn-Teller en antiphase selon z, noté  $Q_2^-$ , doit intervenir dans l'expression de l'énergie libre du système. Deux nouveaux termes de couplage trilinéaire sont ainsi identifiés. Le premier fait intervenir un couplage entre les distorsions Jahn-Teller,  $Q_2^+$  et  $Q_2^-$ , et un nouveau déplacement des terres rares autorisé par la diminution de symétrie. Ce déplacement est noté  $X_3^-$  et s'établit selon z à la différence de  $X_5^-$  dans le plan (x,y). En revanche, comme  $X_5^-$ , le déplacement  $X_3^-$  est non polaire. Le deuxième terme de couplage trilinéaire associe ce nouveau déplacement  $X_3^-$  à la rotation d'octaèdres  $\phi_z^+$  et induit un nouveau mode de rotation des octaèdres en antiphase selon z :  $\phi_z^-$ .

L'énergie libre  $\mathcal{F}_{P2_1/b}$  du système  $P2_1/b$  s'écrit :

$$\mathcal{F}_{P2_1/b} \propto \phi_{xy}^- \phi_z^+ X_5^- + \phi_{xy}^- X_5^- Q_2^+ + Q_2^+ Q_2^- X_3^- + \phi_z^+ X_3^- \phi_z^-$$

Dans le cas des superréseaux  $(ABO_3)_1/(A'BO_3)_1$  avec les couches de cations A et A' (R et R') s'alternant selon [001], la structure est identique aux doubles pérovskites et est décrite par une supermaille. L'énergie libre du système est similaire au cas précédent du matériau massif monoclinique puisque les modes de rotation des octaèdres et de distorsions Jahn-Teller sont inchangés. Cependant, les déplacements de terres rares jusqu'ici non polaires puisqu'en antiphase deviennent polaires avec la supermaille et son alternance de cation A et A'. C'est exactement le principe de la ferroélectricité hybride impropre. Le déplacement  $X_5^-$  devient  $P_{xy}$ , un déplacement polaire dans le plan (x,y), et le déplacement  $X_3^-$  devient  $P_z$ , un déplacement polaire selon z.

L'énergie libre du système s'écrit :

$$\mathcal{F}_{Superréseau (1/1)} \propto \phi_{xy}^- \phi_z^+ P_{xy} + \phi_{xy}^- P_{xy} Q_2^+ + Q_2^+ Q_2^- P_z + \phi_z^+ P_z \phi_z^-$$

En considérant les distorsions Jahn-Teller, la ferroélectricité hybride impropre fait donc intervenir trois nouveaux termes de couplage et deux polarisations différentes. Les deux premiers termes de couplage trilineaire couplent principalement la polarisation  $P_{xy}$  avec les rotations d'octaèdres et plus faiblement avec la distorsion Jahn-Teller  $Q_2^+$ . Les deux derniers termes font intervenir la polarisation  $P_z$  et la couple fortement avec les rotations d'octaèdres mais également avec les distorsions Jahn-Teller  $Q_2^+$  et  $Q_2^-$ . La polarisation  $P_z$  est donc particulièrement intéressante pour un couplage magnétoélectrique des superréseaux : cette polarisation est directement couplée aux distorsions Jahn-Teller eux-mêmes couplés à l'arrangement des orbitales ( $G_{00}/C_{00}$ ) et de spin ( $G_{50}/C_{50}$ ). Les modes de déplacements des terres rares  $X_5^-$  et  $X_3^-$  ainsi que leur polarisation associée dans les superréseaux  $P_{xy}$  et  $P_z$  sont représentés en Figure 20 avec les rotations des octaèdres  $a^-a^-c^+$ . L'orientation des polarisations sont indiqués par les flèches bleues.

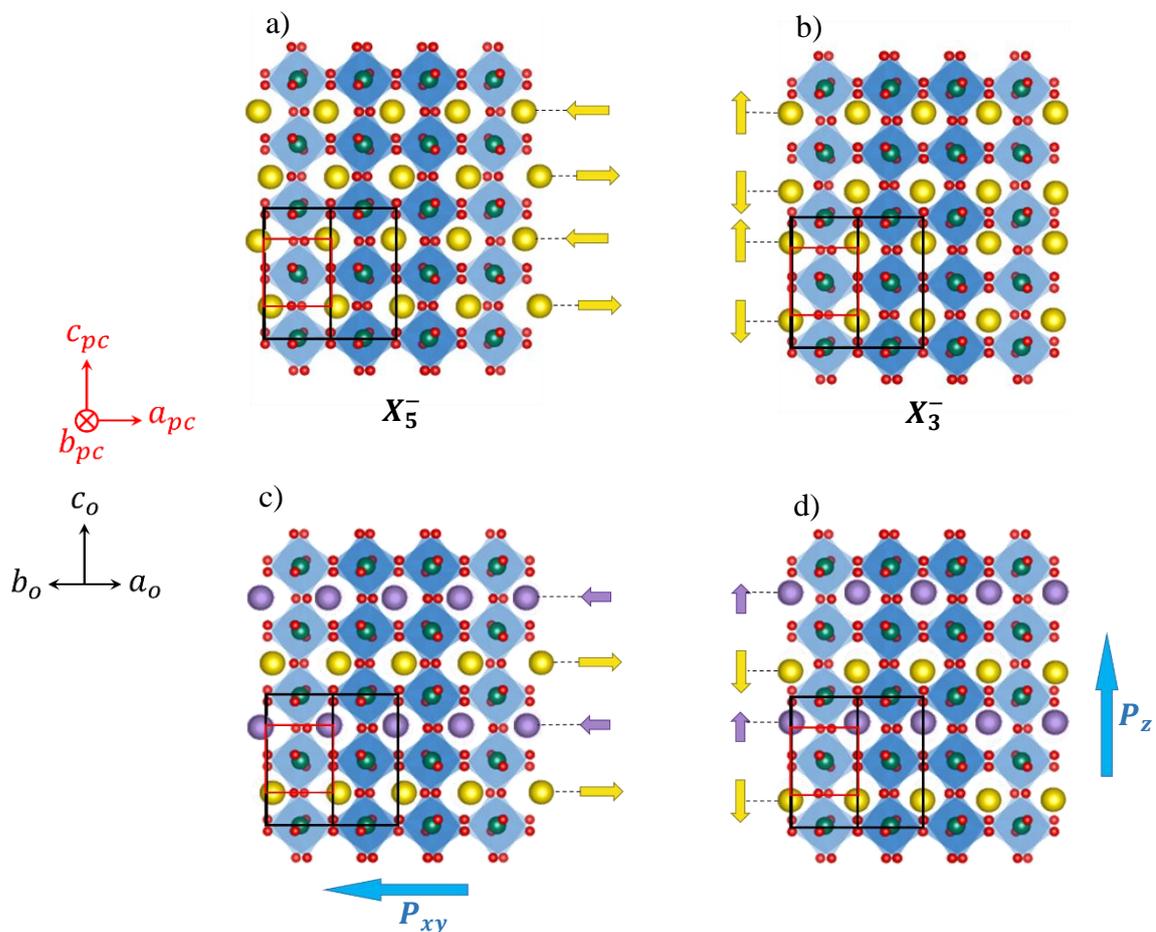


Figure 20 : Schémas des déplacements  $X_5^-$  (a) et  $X_3^-$  (b) des terres rares dans les  $RVO_3$ , et schéma des déplacements polaires associés dans les superréseaux  $(RVO_3)_1 / (R'VO_3)_1$ , respectivement  $P_{xy}$  (c) et  $P_z$  (d).

En première approche, il semble judicieux de choisir des matériaux  $RVO_3$  et  $R'VO_3$  avec des terres rares R et R' de tailles très différentes pour maximiser la différence d'amplitude de déplacement. On pourrait ainsi envisager de choisir une terre rare de rayon large R=La-Tb et une terre rare de petit rayon R'=Dy-Lu, Y). J. Varignon *et al.* [6] montrent en fait que ce

choix n'est pas à privilégier si l'on souhaite une polarisation  $P_z$ . En effet ce choix fait cohabiter deux états fondamentaux différents,  $G_{00}/C_{SO}$  d'un côté et  $C_{00}/G_{SO}$  de l'autre. La structure associée à ces superréseaux et leur supermaille est  $Pb2_1m$ . Cette structure est aussi celle de tous les superréseaux de  $RVO_3 / R'VO_3$  à température ambiante avant la mise en ordre des orbitales (Dans la phase orthorhombique les ordres  $G_{00}$  et  $C_{00}$  sont indéterminés et déjà en compétition). La phase  $Pb2_1m$  possède bien un déplacement des terres rares  $X_5^-$  mais est exempt de déplacement  $X_3^-$ , elle permet donc d'obtenir la polarisation  $P_{xy}$  mais pas la polarisation  $P_z$ . En revanche la polarisation  $P_{xy}$  prévue dans ces systèmes est relativement élevée, par exemple, pour les superréseaux  $(LaVO_3)_1/(YVO_3)_1$  son amplitude est prédite à  $7,89 \mu C. cm^{-2}$ .

Si l'on choisit deux terres rares R et R' de grands rayons, les ordres à basse température pour les deux matériaux  $RVO_3$  et  $R'VO_3$  sont  $G_{00}/C_{SO}$ . La structure du superréseau et de sa supermaille est alors de groupe d'espace  $Pb$  ( $RVO_3$  et  $R'VO_3$  à basse température  $P2_1/b$ ). Dans cette configuration, les deux polarisations  $P_{xy}$  et  $P_z$  existent. Ainsi, pour les superréseaux  $(LaVO_3)_1/(PrVO_3)_1$ , le calcul prédit des polarisations de  $2,94 \mu C. cm^{-2}$  pour  $P_{xy}$  et  $0,34 \mu C. cm^{-2}$  pour  $P_z$ .

Notons que ces polarisations  $P_{xy}$  et  $P_z$  peuvent être théoriquement induites dans d'autres superréseaux  $(RVO_3)_m/(R'VO_3)_n$ , où alternent plus d'un plan atomique de chaque composé. L'unique condition porte sur la brisure de symétrie hors plan provoquée par le motif du superréseau. Tout motif combinant un nombre impair de mailles pseudocubiques  $RVO_3$  et un nombre impair de mailles pseudocubiques  $R'VO_3$  est envisageable (impair/impair). Les motifs faisant intervenir une composition pair/ impair ou pair/pair ne permettent théoriquement pas de donner lieu à la ferroélectricité hybride impropre décrite ici. La polarisation étant un phénomène d'interface, dans le cas des superréseaux impair/impair, la polarisation totale des superréseaux doit augmenter avec le nombre d'interfaces. À épaisseur totale de superréseau égale, le motif (1/1) est celui qui, avec le maximum d'interfaces, doit générer la polarisation la plus élevée.

### 3. Ingénierie de films minces et superréseaux de pérovskites : le cas de $PrVO_3$ , $LaVO_3$ et $PVO/LVO$

Nous avons vu que les propriétés physiques des pérovskites sont fortement couplées à la structure, aux distorsions, aux contraintes et à la composition chimique. Modifier les contraintes chimiques et mécaniques d'un matériau est donc un procédé efficace pour moduler les propriétés physiques du matériau voire pour en faire apparaître de nouvelles.

Il est tout d'abord possible de modifier la composition chimique du matériau lui-même par substitution de cations ou introduction de lacunes d'oxygènes (Figure 21) ce qui génère des contraintes chimiques intrinsèques au matériau. La croissance des matériaux sous forme de films minces permet de moduler ainsi la composition des matériaux, mais également de jouer avec l'environnement du matériau pour générer de nouvelles contraintes : les contraintes mécaniques d'épitaxie, imposées par le substrat. L'ingénierie d'interfaces et la croissance de multicouches représentent un domaine de recherche à part entière, ces interfaces pouvant être

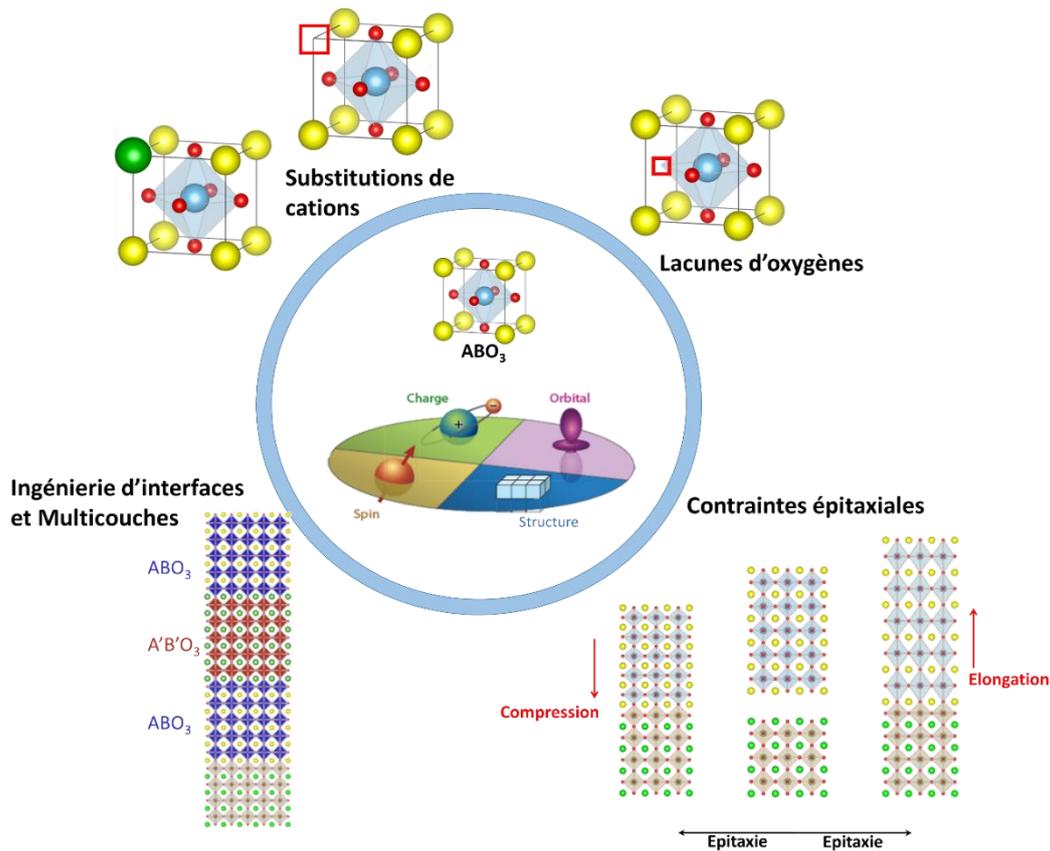


Figure 21 : Présentation des contraintes et modulations autorisées avec l'ingénierie des films minces. Ces éléments modifient le matériau massif  $ABO_3$  et ses propriétés physiques grâce aux interactions entre ordre de spin, de charge, d'orbital et la structure.

à l'origine de propriétés physiques spécifiques [74]. C'est par exemple le cas de l'interface  $LaAlO_3/SrTiO_3$  fortement conductrice tandis que  $LaAlO_3$  et  $SrTiO_3$  massifs sont isolants [75].

Le dopage de matériaux (contraintes chimiques), est un moyen de modulation des propriétés physique largement étudié et présentant des intérêts particuliers pour la ferroélectricité. Il a été ainsi prouvé que le dopage et la substitution de cations dans  $SrTiO_3$  est une méthode efficace pour augmenter la  $T_C$  du matériau. La méthode la plus connue est de doper  $SrTiO_3$  avec du Ba ( $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ) [76], le film mince ainsi déposé est un mélange de  $BaTiO_3$ , ferroélectrique à température ambiante, et de  $SrTiO_3$ , paraélectrique. Ce dopage permet de moduler la température de transition ferroélectrique. L'efficacité d'autres dopages sur  $SrTiO_3$  a été prouvée pour induire une ferroélectricité, par exemple le dopage au Pr [77], au Ca [78], au Fe [79] ou encore des substitutions de cation de Sr [80]. Ajoutons que la croissance de  $SrTiO_3$  avec l'isotope  $O^{18}$  remplaçant  $O^{16}$  a également été étudiée, [81] [82] dans le but d'introduire par cette substitution des contraintes mécaniques internes au matériau. L'ensemble de ces procédés sont largement étudiés pour l'obtention de multiferroïque ferromagnétique/ ferroélectrique couplés (magnétoélectrique) à température ambiante.

Dans notre cas nous nous intéressons davantage aux contraintes physiques d'épitaxies modifiant également la structure des matériaux déposés et leurs propriétés physiques.

### 3.1 Contraintes épitaxiales

La croissance de films minces nécessite l'emploi d'un substrat sur lequel le matériau est déposé. La croissance du matériau monocristallin peut être épitaxiale si le matériau adopte au moins une relation d'épitaxie avec le substrat, c'est-à-dire une relation entre une direction cristalline du matériau et une direction cristalline du substrat. La situation la plus simple est celle de l'homoépitaxie pour laquelle le substrat et le matériau déposé sont identiques (A sur A). Le matériau déposé adopte tout simplement l'orientation cristalline du substrat et la croissance se fait maille-sur-maille (Figure 22 a)). Dans le cas d'une homoépitaxie, le matériau déposé en film mince ne subit pas plus de contrainte que le massif. L'un des intérêts de la croissance de films minces est de faire intervenir des contraintes épitaxiales en faisant croître un matériau B sur un substrat A : c'est l'hétéroépitaxie. Dans cette situation, le matériau B pour s'épitaxier sur le substrat A doit adapter sa structure à la surface du substrat, dans le plan dit d'épitaxie. Cette adaptation est possible si les paramètres de mailles du substrat et de B (respectivement  $a_s$  et  $a_B$ ) ne sont pas trop éloignés. Le facteur couramment utilisé pour évaluer cette différence est le désaccord de maille  $f$  exprimé :

$$f = \frac{a_s - a_B}{a_s}$$

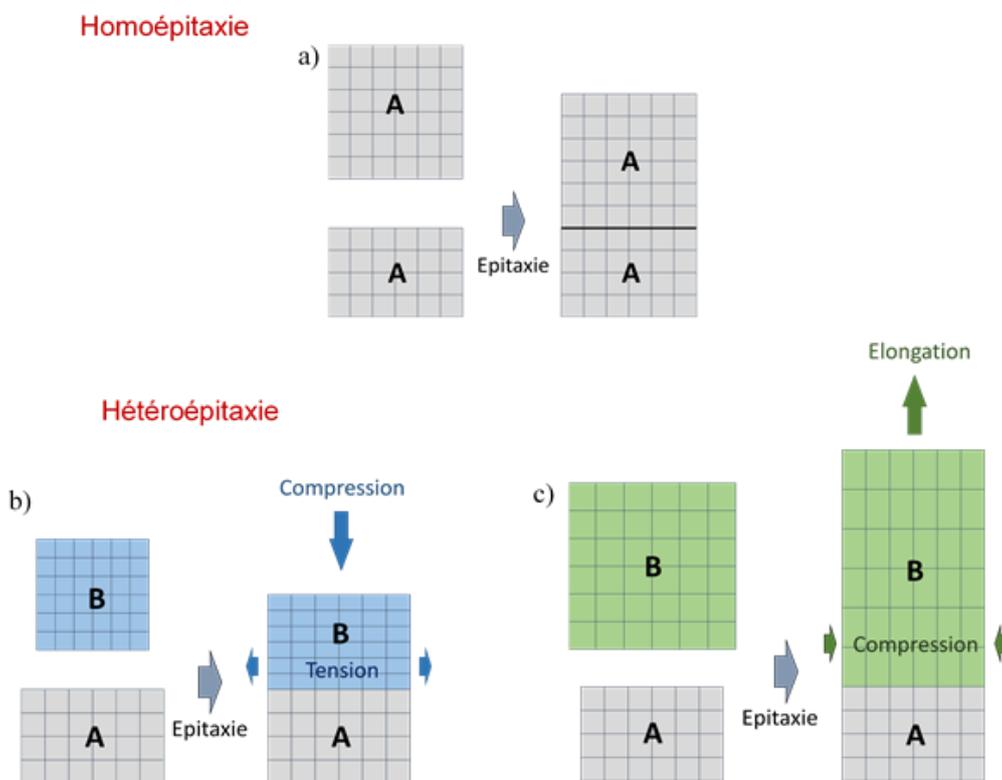


Figure 22 : Représentation d'une homoépitaxie a) et d'hétéroépitaxies de B sur A, en tension b) et compression c). Les épitaxies représentées sont des épitaxies dites cube-sur-cube.

Dans le cas où le désaccord de maille est faible, la relation d'épitaxie peut être conservée sur une grande épaisseur (plusieurs centaines de nm). Dans le cas inverse, le matériau B va relaxer au-delà d'une épaisseur limite dite épaisseur critique. L'hétéroépitaxie peut conduire à deux types de contraintes : de tension (si  $a_s > a_B$ ) (Figure 22 b)) ou de compression (si  $a_s < a_B$ ) (Figure 22 c)). Dans les deux cas, la contrainte dans le plan engendre une réponse élastique du matériau B dans la direction de croissance, seule direction libre de toute contrainte. Si le matériau B est en compression (i.e. tension) dans le plan d'épitaxie, sa réponse élastique conduit à une elongation (i.e. compression) dans la direction de croissance.

En considérant une réponse parfaitement élastique d'un matériau B isotrope, il est possible de mettre en équation sa déformation, dépendante du coefficient de Poisson. Considérons un matériau B cubique ou pseudocubique dont on dissocie les paramètres de maille pour la démonstration  $a_0 = b_0 = c_0 = a_p$ . On note  $\nu$  son coefficient de Poisson et  $E$  son Module de Young. Si l'on applique une contrainte à la maille uniquement selon  $a$ , sa réponse élastique dans la direction colinéaire est donnée par la relation de Hooke :

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \frac{\sigma}{E}$$

Avec  $\sigma$  la contrainte en unité de pression et  $E$  le module d'Young en unité de pression. Cette déformation s'accompagne de déformations dans les directions normales ( $b$  et  $c$ ), liées par la relation :

$$\frac{\Delta b}{b_0} = \frac{\Delta c}{c_0} = -\nu \frac{\Delta a}{a_0} = -\nu \frac{\sigma}{E}$$

Dans le cas de l'épitaxie, la contrainte est biaxiale, selon  $a$  et  $b$ , et égale dans les deux directions puisque B est cubique ( $\sigma_a = \sigma_b = \sigma$ ). On connaît  $\Delta a$  et  $\Delta b$  ( $\Delta a = \Delta b = a_s - a_p$ ). Dans ce cas, la somme des deux contraintes, selon  $a$  et  $b$ , conduit à l'équation :

$$\frac{\Delta c}{a_p} = \frac{-2\nu}{1-\nu} \cdot \frac{\Delta a}{a_p}$$

Il est alors possible de calculer le paramètre hors plan contraint [83] [84]:

$$c = \frac{-2\nu}{1-\nu} \cdot a_s + \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot a_p$$

Induire ainsi des déformations épitaxiales peut distordre un matériau et conduire à un comportement ferroélectrique dans un matériau initialement centro-symétrique. C'est par exemple le cas de  $\text{SrTiO}_3$ , dont la température de transition paraélectrique-ferroélectrique à l'état massif est proche de 0 K [85]. Cette température peut être augmentée en générant des déformations épitaxiales, sur  $\text{DyScO}_3$  (en tension) ou  $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$  (LSAT) et  $\text{NdGaO}_3$  (en compression) [86] [87] [88] [89] [90]. De manière générale,  $\text{SrTiO}_3$  est un bon exemple de matériau paraélectrique dont la croissance en film mince peut permettre d'induire un comportement ferroélectrique, soit par le biais de déformations mécaniques (épitaxie), soit par les contraintes chimiques.

### 3.2 Choix des substrats

La croissance épitaxiale de films minces de PVO et LVO a été réalisée sur divers substrats ces dernières années, le plus couramment employé étant le  $\text{SrTiO}_3(100)$  avec un paramètre de maille  $a_{\text{STO}} = 3,905 \text{ \AA}$ . D'autres substrats sont utilisés comme  $\text{DyScO}_3(110)$ ,  $(\text{La}_{0.18}\text{Sr}_{0.82})(\text{Al}_{0.59}\text{Ta}_{0.41})\text{O}_3(100)$  (LSAT) ou encore  $\text{LaAlO}_3(100)$  pour ne citer qu'eux. Le premier critère pour le choix d'un substrat est la contrainte épitaxiale appliquée au film mince. Pour déterminer ces contraintes épitaxiales, on utilise le paramètre de maille pseudo-cubique ( $a_{pc}$ ) des pérovskites. En Figure 23 sont présentés les paramètres de maille pseudo-cubique de plusieurs  $\text{RVO}_3$  en partie haute, dont LVO et PVO en rouge, ainsi que les paramètres de mailles de substrats courants en partie basse. Les trois substrats en rouge sont ceux utilisés dans ce travail :  $\text{SrTiO}_3$  (STO),  $\text{DyScO}_3$  (DSO) et LSAT. Ces trois substrats permettent d'appliquer des contraintes différentes sur LVO et PVO. Avec STO les désaccords de maille ( $f = \frac{a_s - a_{pc}}{a_s}$ ) impliquent des contraintes épitaxiales faiblement compressives pour LVO ( $f = -0,5\%$ ) et faiblement en tension pour PVO ( $f = +0,1\%$ ). Avec DSO les contraintes épitaxiales sont en tension pour LVO ( $f = +0,5\%$ ) et PVO ( $f = +1,1\%$ ). Enfin avec LSAT les contraintes sont compressives aussi bien pour LVO ( $f = -1,4\%$ ) que pour PVO ( $f = -0,8\%$ ).

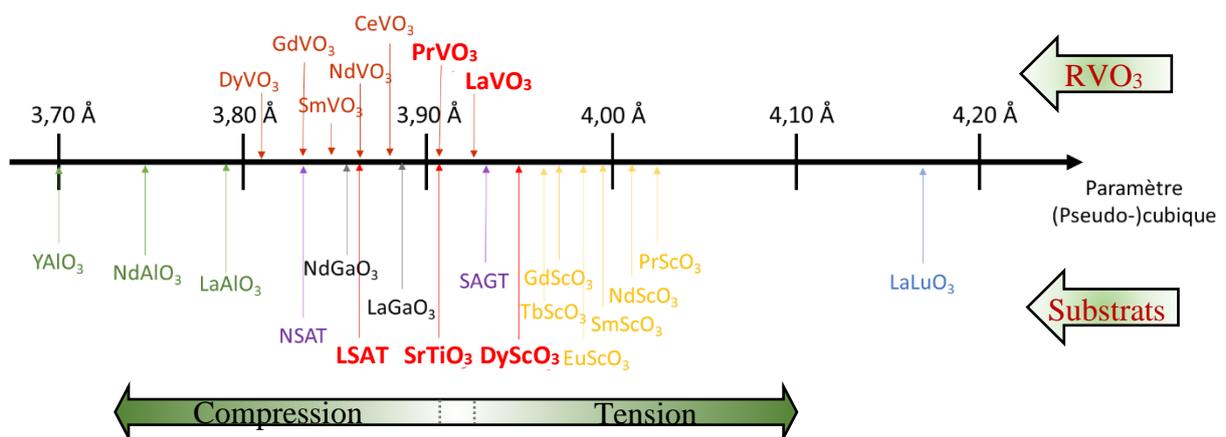


Figure 23 : Paramètres de maille pseudocubique de composés  $\text{RVO}_3$  (partie supérieure), dont LVO et PVO en rouge et des substrats pérovskites courants (partie inférieure). En fonction du choix du substrat, l'épitaxie sera compressive ou en tension. En rouge les trois substrats employés durant cette thèse,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{DyScO}_3$  et LSAT.

### 3.3 Les variants

Les  $RVO_3$  étant orthorhombiques (ou monocliniques), l'épitaxie sur ces substrats ne peut être considérée comme une simple épitaxie cube sur cube. Lorsque  $RVO_3$  orthorhombique est épitaxié sur un substrat cubique, comme  $SrTiO_3$ , l'axe long de  $RVO_3$  peut adopter plusieurs orientations. Pour un même matériau déposé, ces orientations, ou variants, dépendent du substrat utilisé.

Considérons l'épitaxie d'une maille orthorhombique  $a_o \approx b_o \approx c_o/2$  de  $RVO_3$  sur  $STO(001)$  cubique (Figure 24). La direction de croissance est fixée selon  $[001]_{STO}$ . L'épitaxie sur le maillage carré du substrat peut conduire à deux orientations de  $c_o$  différentes :

(i)  $c_o$  dans le plan de croissance. Dans ce cas, la relation d'épitaxie principale est  $RVO_3[110]_o \parallel STO [001]$ . Elle est complétée par une seconde relation décrivant l'orientation de  $c_o$  dans le plan d'épitaxie, il s'agit soit de  $RVO_3[001]_o \parallel STO [010]$ , soit de  $RVO_3[001]_o \parallel STO [100]$ . Dans le premier cas nous parlerons de **variant I ou  $V_I$**  (orange en Figure 24), et dans le second cas de **variant II ou  $V_{II}$**  (vert en Figure 24). Notons que si le substrat est cubique, comme cela est le cas de  $STO$ , les variants  $V_I$  et  $V_{II}$  sont équivalents et équiprobables.

(ii)  $c_o$  perpendiculaire au plan de croissance. Dans ce cas, la relation d'épitaxie est  $RVO_3[001]_o \parallel STO [001]$ . En considérant  $a_o = b_o$  et en négligeant les déplacements atomiques dans la structure, cette relation d'épitaxie suffit à décrire le variant que l'on nomme **variant III ou  $V_{III}$**  (bleu en Figure 24). Notons que, si le variant  $V_{III}$  suffit à décrire l'épitaxie avec  $c_o$  hors plan, la distinction entre  $a_o$  et  $b_o$  devient nécessaire dès lors que l'on observe des déplacements atomiques. Théoriquement  $V_{III}$  peut ainsi être séparé en deux sous-variants :  **$V_{III}'$**  avec  $RVO_3[110]_o \parallel STO [100]$  et  **$V_{III}''$**  avec  $RVO_3[110]_o \parallel STO [010]$ .

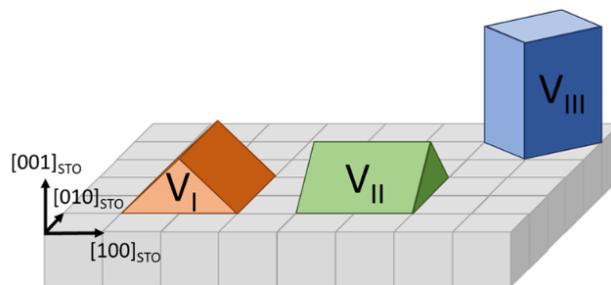


Figure 24 : Schéma des 3 différents variants possibles pour l'épitaxie des mailles orthorhombiques de  $RVO_3$  sur un substrat pérovskite (ici  $SrTiO_3(001)$ ).

### 3.4 Croissance épitaxiale de films et superréseaux $PrVO_3$ et $LaVO_3$

Les composés  $PrVO_3$  et  $LaVO_3$  ont été étudiés dès la seconde moitié du  $XX^{\text{ème}}$  siècle sous leur forme massive polycristalline, principalement pour en décrire la structure par diffraction des rayons X [91] [92]. Depuis trois décennies, ces matériaux ont davantage attiré l'attention de la communauté scientifique pour leurs propriétés physiques. Dans la suite du document nous utiliserons les acronymes PVO et LVO pour parler respectivement de  $PrVO_3$  et  $LaVO_3$ .

Les premiers films minces ont ainsi été synthétisés en 2000 pour  $\text{LaVO}_3$  [93] et en 2013 pour  $\text{PrVO}_3$  [94]. Le nombre d'études a depuis largement augmenté ce qui a permis d'acquérir une bonne connaissance globale de ces pérovskites.

### 3.4.1 Croissance de films minces par PLD

Une majorité des films minces de PVO et LVO a jusqu'ici été déposée par PLD [95] [96] [97] [98]. Les paramètres de croissance ont été étudiés pour améliorer la structure et optimiser ou contrôler la stœchiométrie des films. La diversité des conditions de croissance et, entre particulier des cibles et atmosphère de dépôt utilisées, ne nous permet pas de décrire chaque protocole employé. Les températures de dépôt sont en revanche toujours élevées, entre  $500^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$  pour PVO et LVO. En PLD, à la différence de la MBE, la source principale d'oxygène est la cible de  $\text{RVO}_3$  (plus généralement de  $\text{RVO}_4$ ) en plus de l'atmosphère de dépôt. Cela en fait une méthode de dépôt efficace pour introduire et contrôler les lacunes d'oxygène dans les films. Il a ainsi été montré que la pression partielle oxydante, mais aussi la température de dépôt, permettent de moduler la concentration en lacunes d'oxygène dans les films [98] [99]. Ces lacunes d'oxygène génèrent des contraintes chimiques et conduisent à une augmentation du paramètre de maille hors plan [100]. La Figure 27 montre ces déformations hors plan et leur variation avec la pression de dépôt (atmosphère d'oxygène) et la température de dépôt pour des films de PVO composés de variants  $V_I$  et  $V_{II}$  ( $[110]_o$  hors plan) sur  $\text{STO}(100)$ . Une diminution de la température ou de la pression de l'atmosphère oxydante entraîne une augmentation de la concentration en lacunes d'oxygènes. Ces contraintes chimiques peuvent étirer la maille de PVO jusqu'à 2-3 %. Les contraintes épitaxiales et les contraintes chimiques impactent les températures de transition structurale qui peuvent augmenter de 40 K [99] [101].

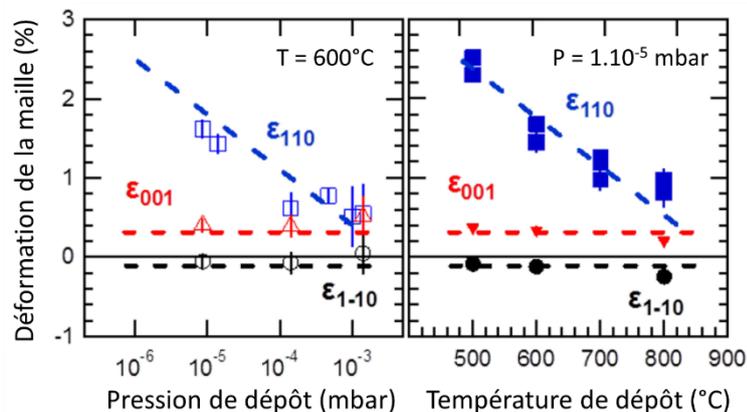


Figure 25 : Evolutions des déformations de PVO épitaxié sur STO en PLD en fonction de la pression de dépôt ( $T = 600^\circ\text{C}$ ) et de la température de dépôt ( $P = 1.10^{-5}$  mbar) (D'après [99]).

Pour obtenir des films de PVO stœchiométriques en PLD, sans lacunes d'oxygènes, la température de dépôt doit être de  $800 - 900^\circ\text{C}$  selon la Figure 25 [99] [102]. Même si les températures ne sont pas reproductibles d'une enceinte à une autre cela nous fournit une indication précieuse pour notre travail de croissance.

Les études de films PVO et LVO épitaxiés par PLD ont également montré que les variants  $V_I$  et  $V_{II}$  sont privilégiés sur STO [98] [102] [103] [104] [97]. Les variants  $V_I$  et  $V_{II}$  sont également observés en majorité pour PVO sur YAO ( $f = -5,1\%$ ), LAO ( $f = -2,9\%$ ) et LSAT

( $f = -0,8\%$ ) [104] [105]. Notons que ces substrats imposent tous des contraintes compressives à PVO. En ce qui concerne les films LVO sur DSO(110) soumis à des contraintes en tension ( $f = +0,5\%$ ), une étude conclut à la prédominance du variant  $V_{III}$  [102], alors qu'une autre souligne la prédominance des variants  $V_I$  et  $V_{II}$  [106]. Les conditions de croissance étant sensiblement différentes (température de dépôt de  $900^\circ\text{C}$  et atmosphère d'oxygène à  $5.10^{-7}$  mbar pour la première,  $700^\circ\text{C}$  et une atmosphère non oxydante de  $\text{Ar}/\text{H}_2$  pour la seconde), il semble que la prédominance d'un variant soit un phénomène complexe faisant intervenir les désaccords de maille mais également les conditions de croissance et la microstructure du substrat (rotation d'octaèdre et déplacement de cations).

Dans le cas des variants I et II, différents auteurs ont mis en évidence la déformation de la maille orthorhombique. Les contraintes dans le plan entraînent en effet l'élongation ou la compression élastique dans la direction  $[110]_o$  (Figure 26). En présence de cette déformation, l'angle  $\gamma$  ne peut être maintenu à  $90^\circ$ . La maille devient donc monoclinique de groupe d'espace  $P21/m$ , les rotations des octaèdres sont rapportées comme étant  $a^-b^-c^+$  [96].

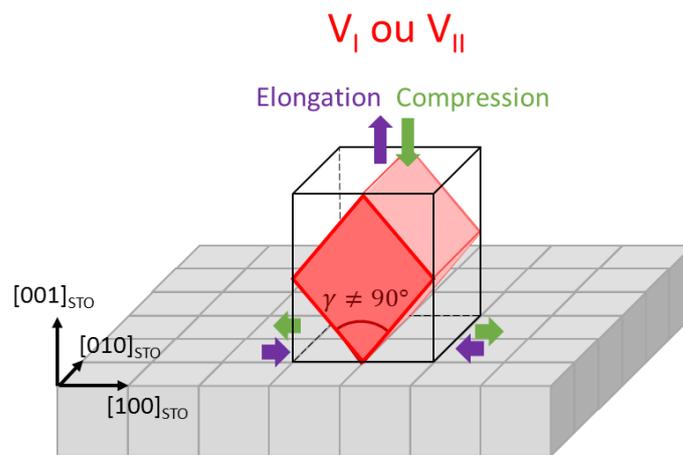


Figure 26 : Schéma représentant la déformation d'un variant  $V_I$  ou  $V_{II}$ , la déformation est soit compressive dans le plan (élongation hors plan, flèches violettes) soit de tension dans le plan (compression hors plan, flèches vertes). Dans les deux cas l'épitaxie introduit un angle  $\gamma \neq 90^\circ$  conduisant à une maille monoclinique  $P21/m$  (Adapté de [96]).

Pour LVO déposé sur STO, l'épitaxie est compressive dans le plan (élongation de la maille hors plan), et l'angle monoclinique mesuré par XRD est  $\gamma = 89,45^\circ$  [97].

En plus de cette déformation de la maille orthorhombique en une maille monoclinique, il apparaît qu'un autre phénomène peut modifier l'orientation de la maille. Lors de l'épitaxie des variants  $V_I$  et  $V_{II}$ , les paramètres  $c_o$  et  $a_o - b_o$  sont contraints dans le plan mais le paramètre  $a_o + b_o$  hors plan est libre. Cette direction peut basculer pour diminuer l'énergie du système contraint [99]. Ce phénomène, représenté en Figure 27 a), peut se faire librement dans le plan image (en noir) ou hors plan image (en rouge). O. Copie *et al.* ont montré par calcul DFT que l'existence d'une compétition entre  $V_I$  et  $V_{II}$  a pour effet d'empêcher ce phénomène, ce qui ramène à la situation où  $RVO_3[110]_o \parallel STO[001]$  (Figure 27 b).

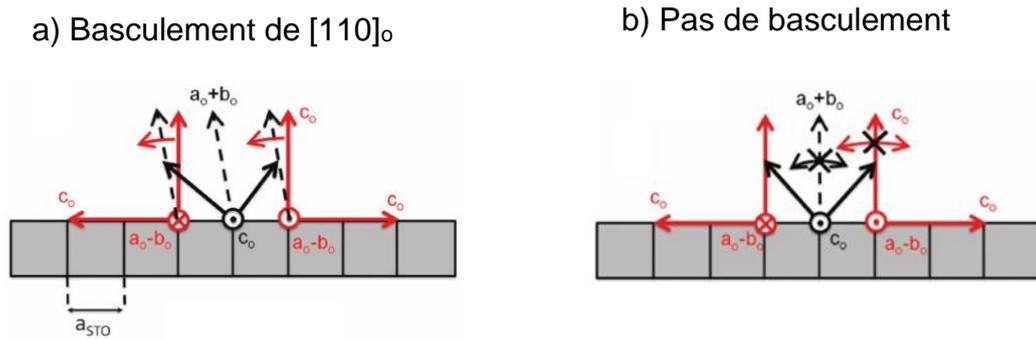


Figure 27 : Schéma du basculement possible de  $[110]_0$  des variants  $V_I$  et  $V_{II}$  (a) avec en noir le basculement dans le plan image et en rouge hors plan image. Dans le cas d'une compétition entre ces deux cas, le système favorise une conservation de  $[110]_0$  hors plan (b) (Selon [99]).

### 3.4.2 Croissance de films minces par MBE hybride

Les études de croissance de pérovskites par MBE hybride se sont développées ces dernières années. Le principe de fonctionnement d'une MBE hybride est fondé sur celui des MBE, à ceci près que le Vanadium est inséré dans l'enceinte dans un précurseur VTIP (isopropoxide de vanadium) assurant également l'apport d'oxygène. Le VTIP est injecté en continu dans l'enceinte pendant le dépôt afin de former l'atmosphère de dépôt. La source de Lanthane est une cellule de Knudsen standard. En 2015 et 2016 des films de LVO ont été synthétisés par cette méthode à l'université de Pennsylvanie [107] [108]. Les dépôts de LVO ont été fait sur STO(001), à 800°C, avec une pression de VTIP de 32 mTorr et un flux de Lanthane de  $2.10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  [107]. Dans ces conditions, le paramètre de maille hors plan de LVO contraint est mesuré à 3,955 Å, parfaitement égal à la valeur théorique de LVO épitaxié sur STO. Cette valeur indique qu'aucune contrainte chimique n'est présente dans ces films (lacunes d'oxygènes ou substitution de cations). La rugosité des films stœchiométriques est mesurée par AFM entre 2,1 Å et 3,1 Å (RMS) (Figure 28) soit moins d'une maille pseudocubique ( $\sim 4$  Å). Ces observations laissent supposer que la MBE hybride est un moyen intéressant pour la croissance de superréseaux  $(LVO)_m/(PVO)_n$ .

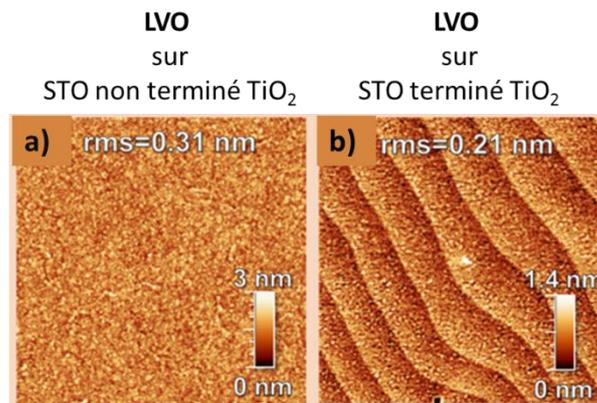


Figure 28 : Mesures AFM  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$  sur des films de LVO stœchiométriques déposés sur STO(100) non terminé TiO<sub>2</sub> (a) et terminé TiO<sub>2</sub> (b) par MBE hybride (D'après [107]).

Les auteurs ont également étudié la structure et l'effet des contraintes chimiques pour des films riches en vanadium et pauvres en vanadium. Pour cela, ils ont fait croître plusieurs films dont ils ont fait varier la pression de VTIP en dépôt. Les mesures de XRD spéculaires sur cette série de films et les paramètres de maille hors plan en fonction de la pression de VTIP sont montrés en Figure 29 a) et b) respectivement. En Figure 29 b) les rapports V/La mesurés par EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy - Analyse dispersive en énergie) et RBS (Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford) sont également indiqués en fonction de la pression de VTIP.

Il apparait que s'écarter du rapport 1 :1 pour les cations induit des contraintes chimiques qui conduisent à la diminution du paramètre de maille hors plan de LVO. Ce phénomène est l'inverse de celui constaté avec les lacunes d'oxygènes qui conduisent à l'augmentation du paramètre de maille hors plan.

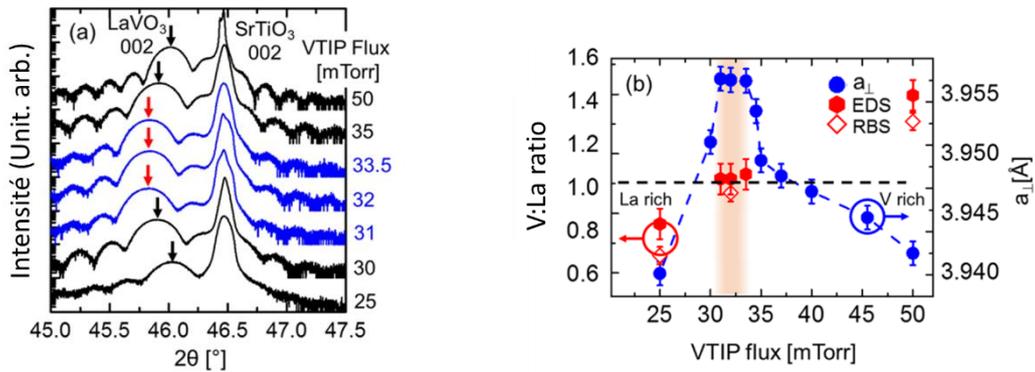


Figure 29 : (a) Mesures XRD spéculaires des pic (002) de films minces de LVO déposés à différentes pressions de VTIP. (b) Evolution du paramètre de maille pseudocubique hors plan et du rapport V/La en fonction de la pression de VTIP (D'après [107]).

### 3.4.3 Croissance de superréseaux PVO/LVO par PLD

Très récemment, une équipe a réalisé la première croissance épitaxiale de superréseaux  $(LVO)_m/(PVO)_n$  sur  $STO(100)$  [109]. La méthode de croissance employée est la PLD. Cette étude a été faite sur des superréseaux  $m = n$  avec  $n$  allant de 3 à 8. Les auteurs ont réalisé des mesures STEM EELS sur ces superréseaux (Figure 30) et ont constaté une interdiffusion entre La et Pr aux interfaces (La en rouge et Pr en vert). L'existence de cette interdiffusion est défavorable à l'observation d'une ferroélectricité hybride impropre dans ces superréseaux. Son origine n'est pas déterminée mais ne semble pas inévitable puisque la qualité des interfaces varie beaucoup d'un superréseau à un autre.

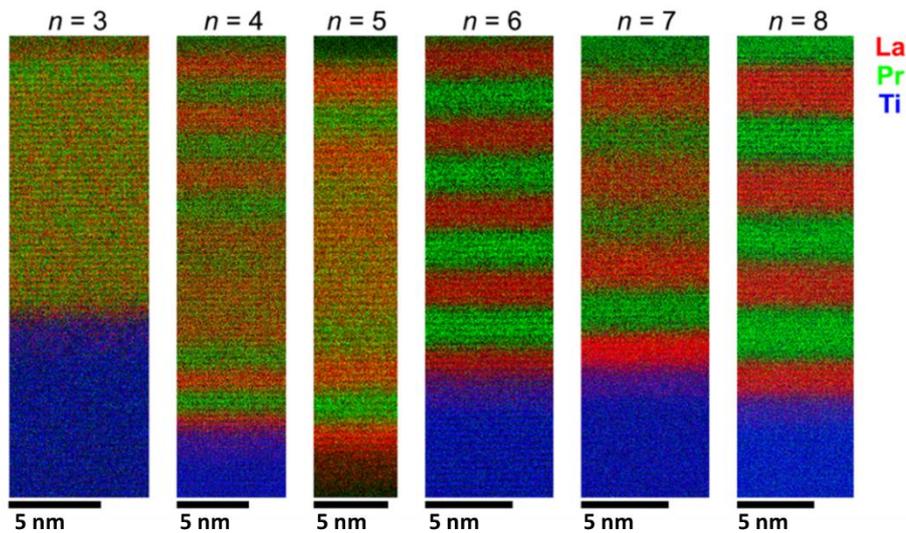


Figure 30 : Carte d'analyse chimique STEM-EELS de superréseaux  $(LVO)_n/(PVO)_n$  épitaxiés sur STO. Les éléments chimiques sont, en rouge La, en vert Pr et en bleu Ti. (D'après [109]).

#### 4. Conclusion du chapitre et objectifs de ce travail de thèse

La recherche de nouveaux matériaux multiferroïques et magnétoélectriques stimule l'étude des oxydes pérovskites, de leur synthèse et de leur fonctionnalisation. Nous avons présenté dans ce chapitre plusieurs notions nécessaires pour contextualiser la problématique traitée dans ce travail de thèse. Résumons ici les points principaux avant de détailler la problématique, ainsi que les objectifs et les stratégies mises en œuvre durant la thèse.

##### 4.1 Résumé du chapitre

Une description générale des oxydes pérovskites  $ABO_3$  et de leur structure a ainsi été faite, de l'aristotype, la pérovskite idéale, à l'hétérotype, la pérovskite déformée. Les distorsions possibles de ces structures pérovskite sont connues : il s'agit des rotations d'octaèdres d'oxygènes  $BO_6$ , de la distorsion Jahn-Teller de ces mêmes octaèdres et des déplacements des cations A et/ou B.

La structure pérovskite des  $RVO_3$  subit ces trois distorsions. La taille des cations  $R^{3+}$  et  $V^{3+}$  de ces matériaux ne leur permettent pas d'adopter une structure cubique. Leur facteur de tolérance  $t$  est compris entre 0,89 et 0,82 pour  $LaVO_3$  et  $LuVO_3$  respectivement. Les  $RVO_3$  sont orthorhombiques à température ambiante avec un groupe d'espace  $Pbnm$ . Cette structure est associée à des rotations des octaèdres d'oxygènes en mode  $a^- a^- c^+$  (notation de Glazer). Le cation  $V^{3+}$  est le centre d'un effet Jahn-Teller compressif, cet effet est faible mais induit une mise en ordre des orbitales en mode  $C_{00}$  dans ces composés à basse température. Cette mise en ordre des orbitales est accompagnée d'une transition structurale vers le groupe d'espace monoclinique  $P2_1/b$ . La température  $T_{00}$  de cette transition est comprise entre 200K et 140K. Avec cette mise en ordre des orbitales l'interaction de superréchange stabilise une mise en ordre

des spins antiferromagnétique en mode  $G_{SO}$ . Les  $RVO_3$  subissent donc une transition vers un état antiferromagnétique à  $T_{SO}$  (ou  $T_N$ ) compris entre 140K et 100K. Pour finir un déplacement  $X_5^-$  des cations  $R^{3+}$  est généré par les rotations d'octaèdres dans la maille orthorhombique. Un second déplacement,  $X_3^-$ , s'ajouterait au  $X_5^-$  dans la maille monoclinique, ce déplacement est prédit par un couplage des distorsions Jahn-Teller.

Ces deux modes de déplacements non polaires des cations dans les  $RVO_3$  massif peuvent être mis à profit pour générer une polarisation spontanée dans des superréseaux  $(RVO_3)_m/(R'VO_3)_n$ . Cette forme de ferroélectricité, nommée ferroélectricité hybride impropre, a déjà été observée dans des superréseaux de  $PbTiO_3/SrTiO_3$ , mais son étude dans les superréseaux  $(RVO_3)_m/(R'VO_3)_n$  suscitent un intérêt particulier.

## 4.2 Problématique

Les polarisations espérées dans les superréseaux  $(RVO_3)_m/(R'VO_3)_n$  sont notées  $P_{xy}$  et  $P_z$  et sont respectivement la conséquence des déplacements  $X_5^-$  et  $X_3^-$ . Le déplacement  $X_3^-$  étant couplé aux distorsions Jahn-Teller un couplage entre la polarisation  $P_z$  et l'ordre magnétique est envisagé dans les superréseaux, autrement dit un comportement magnétoélectrique. Plusieurs conditions sont pour cela nécessaires :

- ◆ Les superréseaux  $(RVO_3)_m/(R'VO_3)_n$  doivent briser la centrosymétrie de sites B. Cela nécessite des motifs impair-impair (m et n impairs).
- ◆ L'orientation des déplacements doit être spécifique par rapport aux interfaces du superréseau. La maille orthorhombique des  $RVO_3$  et  $R'VO_3$  doit avoir son axe long hors plan, soit un variant  $V_{III}$ .
- ◆ Les interfaces entre  $RVO_3$  et  $R'VO_3$  doivent être nettes (2D). Une interface mal définie diminuerait la polarisation macroscopique mesurable.

Dans ces conditions la polarisation  $P_{xy}$  serait mesurable dans le plan et la polarisation  $P_z$  hors plan.

Notre objectif est de synthétiser ces superréseaux et de caractériser leurs propriétés électriques pour vérifier expérimentalement l'existence de cette ferroélectricité hybride impropre. Les matériaux sélectionnés pour cette étude sont  $LaVO_3$  (LVO) et  $PrVO_3$  (PVO) afin d'éviter les terres rares trop petites. Du point de vue de la méthode, le contrôle des interfaces étant le point central et le défi des croissances épitaxiales de superréseaux, la technique de croissance MBE a été privilégiée. Cette technique est réputée pour la qualité des interfaces et des surfaces 2D obtenues. Une enceinte MBE dédiée à la croissance d'oxyde et équipée d'un générateur d'ozone a été utilisée. Ce nouvel équipement à l'IJL a nécessité un important travail de développement. Des tests de croissances ont donc été réalisées sur des films minces de LVO et PVO avant d'entamer la croissance de superréseaux. Ces tests sont faits principalement sur des substrats de  $SrTiO_3$  (001). Sur ce substrat PVO et LVO adoptent les variants  $V_I$  et  $V_{II}$ . Pour tenter d'obtenir du  $V_{III}$ , des tests d'épitaxie sont également fait sur  $DyScO_3$  (110) et LSAT (001). De manière générale, la problématique étant nouvelle à l'IJL en 2017, l'étude et le développement de techniques expérimentales de caractérisations et d'analyses ont été nécessaire.

---

---

# CHAPITRE 2 : TECHNIQUES ET DEVELOPPEMENTS INSTRUMENTAUX

---

**CHAPITRE 2 : TECHNIQUES ET DEVELOPPEMENTS INSTRUMENTAUX ..... 55**

|           |  |            |
|-----------|--|------------|
| <b>1.</b> | <b>Introduction à la croissance d'oxydes en couches minces .....</b>             | <b>58</b>  |
| 1.1       | Croissance et contrôle de la croissance d'un film mince.....                     | 58         |
| 1.1.1     | De la croissance à la croissance épitaxiale de films minces.....                 | 58         |
| 1.1.2     | Les mécanismes de croissance .....   | 59         |
| 1.1.3     | Les modes de croissance .....  | 60         |
| 1.1.4     | Le RHEED, un outil primordial .....  | 62         |
| 1.1.5     | Les clichés RHEED : analyses des symétries .....                                 | 63         |
| 1.1.6     | Le RHEED en croissance : les oscillations d'intensité RHEED .....                | 65         |
| 1.2       | L'épitaxie par jet moléculaire (MBE) appliquée aux oxydes .....                  | 66         |
| 1.2.1     | Dépôt par jets moléculaires (MBE).....   | 67         |
| 1.2.2     | Versatilité de la MBE appliquée aux oxydes .....                                 | 69         |
| 1.3       | Notre dispositif expérimental MBE assistée par ozone.....                        | 72         |
| 1.3.1     | Générer et stocker de l'ozone pour la croissance .....                           | 74         |
| 1.3.2     | Le contrôle du flux d'ozone dans l'enceinte .....                                | 78         |
| 1.3.3     | Evaluation de la concentration d'ozone .....                                     | 80         |
| <b>2.</b> | <b>Microscopie électronique, caractérisations structurales et chimiques.....</b> | <b>82</b>  |
| 2.1       | Préparation des lames minces par gravure ionique .....                           | 82         |
| 2.2       | Imagerie par microscopie électronique (TEM et STEM) .....                        | 84         |
| 2.3       | Analyse des déplacements des terres rares.....                                   | 85         |
| 2.4       | Analyse chimique : spectroscopie par perte d'énergie d'électron (EELS) .....     | 88         |
| <b>3.</b> | <b>Mesures des propriétés de transport .....</b>                                 | <b>89</b>  |
| 3.1       | Dispositifs expérimentaux des mesures de transport.....                          | 90         |
| 3.1.1     | Description des équipements .....  | 91         |
| 3.1.2     | Préparation de condensateurs plans par lithographie .....                        | 92         |
| 3.2       | Principe des mesures .....   | 94         |
| 3.2.1     | La mesure caractéristique I-V statique.....                                      | 94         |
| 3.2.2     | La mesure de capacité en fonction de la tension (C-V) .....                      | 95         |
| 3.2.3     | La mesure de la polarisation par PE-Loop .....                                   | 98         |
| 3.2.4     | La mesure de la polarisation par impulsion de tension dit PUND .....             | 100        |
| <b>4.</b> | <b>Conclusion du chapitre .....</b>  | <b>103</b> |

## CHAPITRE 2 :

# TECHNIQUES ET DEVELOPPEMENTS INSTRUMENTAUX

---

Ce chapitre a pour but de détailler les méthodes expérimentales développées à l'Institut Jean Lamour (IJL) pendant cette thèse. Il s'agit principalement de trois aspects constituant les trois sous-parties de ce chapitre.

Premièrement, nous présentons les mécanismes de croissance et la méthode de synthèse des oxydes utilisant une enceinte MBE (Molecular Beam Epitaxy) tout nouvellement installée sur l'équipement TUBE de l'IJL au début de cette thèse. Cette enceinte MBE est spécialement équipée pour la croissance d'oxydes assistée par ozone. Nous comparons cette méthode à deux autres couramment employées pour la croissance d'oxydes : la PLD (Pulsed Laser Deposition) et la MBE hybride. La prise en main de cette enceinte de croissance, et l'optimisation des conditions de synthèse des films d'oxydes de structure  $ABO_3$ , ont constitué une part importante du début de ce travail de thèse.

Deuxièmement, nous discutons des observations par microscopie électronique de la microstructure des couches minces par HRTEM et STEM, ainsi que de l'analyse chimique par spectroscopie de perte d'énergie (EELS). Cet aspect englobe la préparation des lames minces par Focused Ion Beam (FIB), un outil également récemment acquis par l'IJL au début de ce travail, ainsi que le développement d'une méthode d'analyse des images STEM HAADF grâce au logiciel de programmation Mathematica. Ce programme peut être réutilisable pour d'autres matériaux pérovskites similaires aux  $RVO_3$ .

Enfin, nous détaillons le dispositif de caractérisation ferroélectrique en température et champ magnétique variables. Un tel dispositif était inexistant à l'IJL en 2017 et a dû être développé pendant ce travail. Il permet entre autres de réaliser des mesures de polarisation en fonction du champ électrique dont nous présenterons le principe dans ce chapitre. L'ensemble du dispositif est commandé par des programmes LabView et l'analyse des données se fait par des programmes Mathematica.

D'autres techniques de caractérisation ont été utilisées durant cette thèse, certaines de façon systématique, d'autres de façon plus ponctuelle. Ces techniques plus usuelles ne sont pas présentées spécifiquement dans ce chapitre mais brièvement introduites au moment opportun dans la suite de ce manuscrit. Il s'agit principalement des mesures de diffraction des rayons X (XRD), réflectométrie des rayons X (XRR), spectroscopie par photoémission des rayons X (XPS), spectroscopie Auger (AES), microscopie par force atomique (AFM) et caractérisation magnétique par SQUID VSM.

## 1. Introduction à la croissance d'oxydes en couches minces

Le développement dès les années 1960 de la recherche sur les semi-conducteurs a conduit à l'émergence d'un grand nombre de techniques de dépôt de films minces. L'enjeu était, déjà à l'époque, l'étude des échelles microscopique/nanoscopique et la miniaturisation pour l'intégration aux dispositifs électroniques. Depuis, ces techniques de dépôt ont peu évolué dans leur conception, mais les progrès technologiques les ont rendues toujours plus performantes et versatiles, spécialisées pour certaines familles de matériaux. Parmi ces méthodes, certaines font partie des Dépôt Physique par phase Vapeur (PVD), comme par exemple l'Ablation Laser Pulsé (PLD), l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) ou encore la pulvérisation cathodique. D'autres sont des méthodes de Dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD) comme l'Atomic Layer Deposition (ALD).

Nous détaillons ici les techniques PVD, dont fait partie la MBE, adaptées à la croissance d'oxydes, et plus particulièrement le bâti MBE assisté par ozone pour la croissance d'oxydes utilisé pour ce travail. Nous présentons dans un premier temps le principe de la croissance de films minces (2D) et les mécanismes à l'échelle atomique qui favorisent, ou non, la croissance épitaxiale.

### 1.1 Croissance et contrôle de la croissance d'un film mince

#### 1.1.1 *De la croissance à la croissance épitaxiale de films minces*

Commençons par définir les termes de croissance, de films minces et d'épitaxie. La croissance au sens large est le fait de grandir, de croître. Il peut s'agir d'une croissance volumique (3D), surfacique (2D) ou linéaire (d'un fil 1D). La croissance d'un solide peut conduire globalement à différentes formes d'arrangement des atomes : amorphe, monocristallin ou polycristallin.

Les matériaux en films minces jusqu'à plusieurs  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, amorphes ou cristallins, sont classés dans la catégorie des matériaux 2D car leur épaisseur est négligeable devant leur recouvrement surfacique. En revanche, lorsque l'on étudie leur croissance, il est impossible d'omettre leur troisième dimension. La croissance de ces films minces 2D nécessite l'utilisation d'un support de dépôt, un substrat, composé d'un matériau A. Le substrat peut être un matériau amorphe ou cristallin et cela même dans le cas d'une croissance cristalline. Par exemple, la croissance cristalline de Pt, Cu et de pratiquement tous les métaux de transition *cfc* (cubique face centré), est possible sur un substrat de verre amorphe. Leur croissance est alors polycristalline avec un axe de texture [111].

La croissance épitaxiale, ou épitaxie, est une croissance cristalline mais pour laquelle le substrat ne peut être qu'un matériau monocristallin. Dans le cas où le substrat A possède une similitude structurale vis-à-vis du matériau déposé B, ce dernier peut adopter un arrangement, une structure et une direction de croissance imposés par le substrat A. On parle alors de relations

d'építaxie. L'origine étymologique du terme « építaxie » vient du préfixe grec *épi-* signifiant « sur » et de *taxis* signifiant arrangement ou ordre. Nous avons déjà discuté dans le chapitre précédent des croissances építaxiales cubes-sur-cubes des pérovskites et du désaccord paramétrique  $f$  entre le substrat A et le matériau déposé B.

Les intérêts de l'építaxie sont multiples :

- (i) Les contraintes mécaniques d'építaxie peuvent être un moyen de moduler les propriétés des matériaux, en particulier des pérovskites pour lesquelles les relations entre structure et propriété sont importantes. Dans ce cas, les contraintes építaxiales constituent un levier pertinent pour agir sur les propriétés. La modulation de contraintes peut se faire en modifiant la nature du substrat.
- (ii) Le substrat favorise la croissance cristalline du dépôt et force à adopter des orientations spécifiques dans le plan de croissance. Il est ainsi possible d'avoir une unique orientation du matériau déposé, la croissance est monocristalline. Dans le cas où des orientations sont équivalentes, elles peuvent néanmoins nucléer à divers endroits sur le substrat et conduire à des domaines. De manière générale, l'építaxie permet de réduire la dispersion d'orientation et d'améliorer la qualité structurale des matériaux déposés.
- (iii) L'építaxie permettant de sélectionner l'orientation cristalline du matériau déposé, il devient possible d'étudier les propriétés physiques du film en fonction de cette orientation.

### 1.1.2 Les mécanismes de croissance

La croissance cristalline peut être définie comme la mise en ordre d'éléments chimiques dans une phase condensée à partir d'une phase désordonnée. Elle ne se limite cependant pas simplement à l'adsorption d'éléments chimiques à la surface du substrat. Un ensemble de mécanismes, représentés en Figure 31, conduit à la condensation du matériau. Un atome isolé adsorbé par la surface ne peut être considéré comme un atome de la surface, on parle d'adatome. L'énergie de cohésion est favorable aux deux mécanismes de nucléation d'îlots et d'intégration de l'adatome à une terrasse. Ces deux mécanismes sont les piliers de la croissance en permettant à l'adatome de créer davantage de liaisons chimiques et ainsi de se stabiliser. Ces deux mécanismes ne seraient cependant pas efficaces seuls. Pour permettre le piégeage de l'adatome, il est nécessaire que celui-ci diffuse à la surface du film. La diffusion étant favorisée par une température élevée en surface, les très hautes températures de substrat semblent préconisées pour améliorer la croissance. Cependant la température favorise également deux autres phénomènes néfastes aux croissances : la désorption et l'interdiffusion.

Dans le cas d'un dépôt purement physique, la désorption n'est pas souhaitable puisque l'on perd en efficacité de croissance. Dans le cas de la croissance d'oxydes pérovskites, la désorption peut avoir un intérêt car une sélection chimique a lieu favorisant la croissance de la pérovskite. Par exemple, sur une surface terminée SrO d'un film de SrTiO<sub>3</sub>, Ti sera préférentiellement intégré au matériau, et Sr ségrégré, voire désorbé de cette surface. C'est une des raisons pour laquelle la croissance des oxydes pérovskites en dépôt physique (PVD) est optimisée à haute température (T=600-1000°C).

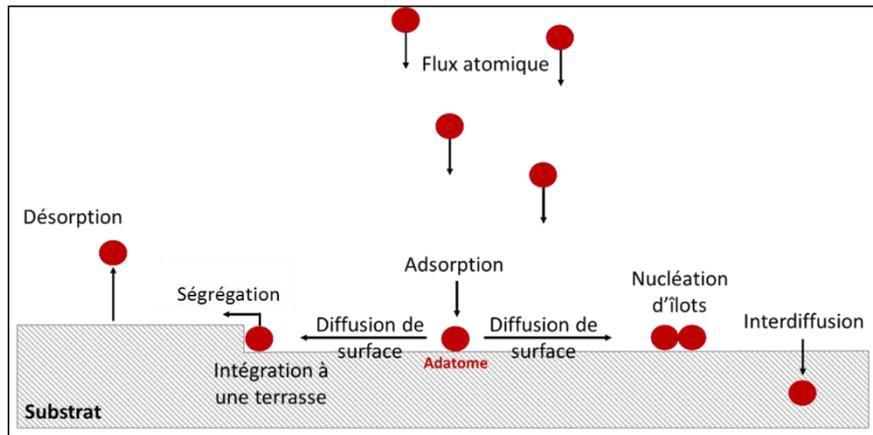


Figure 31 : Représentation des principaux mécanismes intervenant en surface lors d'une croissance.

L'interdiffusion est pour sa part un problème pour la croissance car ce mécanisme engendre un dopage aux interfaces entre les différents matériaux déposés ainsi qu'avec le substrat. Ce mécanisme doit être contrôlé et ce d'autant plus, si l'on fait croître des hétérostructures dans lesquelles on multiplie les interfaces comme dans le cas des superréseaux.

Considérant ces divers mécanismes, les paramètres à optimiser pour améliorer la qualité structurale des films déposés doivent permettre d'instaurer un équilibre entre les processus. Outre la température du substrat, les flux atomiques s'avèrent être importants. Des flux élevés des éléments chimiques peuvent conduire à une saturation de la surface et à la formation de défauts, lacunes et grains non épitaxiés. Ils doivent être maintenus suffisamment bas pour autoriser au maximum la diffusion de surface des adatoms

### 1.1.3 Les modes de croissance

Les paramètres température/vitesse choisis par l'expérimentateur ne sont pas les seuls à déterminer les mécanismes prédominants lors d'une croissance épitaxiale. En effet, l'énergie de surface du substrat  $\gamma_{substrat}$  et du matériau déposé  $\gamma_{depot}$ , ainsi que l'énergie d'interface  $\gamma_{interface}$  jouent un rôle majeur. Ce sont toutes des énergies par unité de surface, leurs définitions sont simples : l'énergie de surface est l'énergie à apporter pour créer une surface (du substrat pour  $\gamma_{substrat}$  et du dépôt pour  $\gamma_{depot}$ ). Et l'énergie d'interface,  $\gamma_{interface}$ , est l'énergie nécessaire pour créer une interface entre le substrat et le matériau déposé. Le système minimisera toujours son énergie. Le recouvrement du substrat par le dépôt est favorable si le critère de Bauer est vérifié :

$$\gamma_{depot} - \gamma_{substrat} + \gamma_{interface} < 0$$

Notons que  $\gamma_{substrat}$  et  $\gamma_{depot}$  sont toujours positifs, tandis que  $\gamma_{interface}$  peut être négatif. De plus les énergies de surfaces sont généralement plus élevées que l'énergie d'interface, cette dernière n'a donc un rôle déterminant que si  $\gamma_{substrat}$  et  $\gamma_{depot}$  sont proches l'une de l'autre. Le respect ou non du critère de Bauer a pour conséquence de conduire à différents modes de croissance lors d'une épitaxie (Figure 32) [110]:

- ◆ Le mode de croissance 2D, dit de Franck – Van der Merwe ou encore couche-par-couche lorsque le critère de Bauer est vérifié. Le recouvrement de du substrat par le dépôt est favorisé, le système cherche à minimiser la surface du matériau B. Ce mode est caractérisé par une forte diffusion en surface des adatoms et leur intégration à la couche atomique en cours de remplissage (Figure 32 a)). C'est le mode de croissance épitaxiale idéal pour avoir des interfaces nettes. Nous pouvons distinguer la croissance par propagation de terrasses (ou step-flow), également 2D, mais pour laquelle les terrasses se complètent toutes simultanément (Figure 32 b)).
- ◆ Le mode de croissance 3D, dit de Volmer – Weber lorsque le critère de Bauer n'est pas vérifié. Ce mode se caractérise par la formation d'îlots dès les premiers instants du dépôt. (Figure 32 c)). Du point de vue des paramètres expérimentaux, il peut aussi être dû à une température de dépôt trop peu élevée et une faible diffusion de surface.
- ◆ Le mode de croissance 2D/3D, dit de Stranski-Krastanov, caractérisé par un recouvrement 2D du substrat suivi rapidement d'une croissance 3D en îlots du matériau déposé sur lui-même (Figure 32 d)). Ce mode de croissance n'existe qu'en hétéroépitaxie et nécessite pour le comprendre de faire intervenir, en plus des énergies de surfaces et d'interfaces, les contraintes d'épitaxies. La transition 2D-3D peut être interprété comme une relaxation de ces contraintes en bord d'îlots, cette relaxation minimise l'énergie avec une croissance 3D.

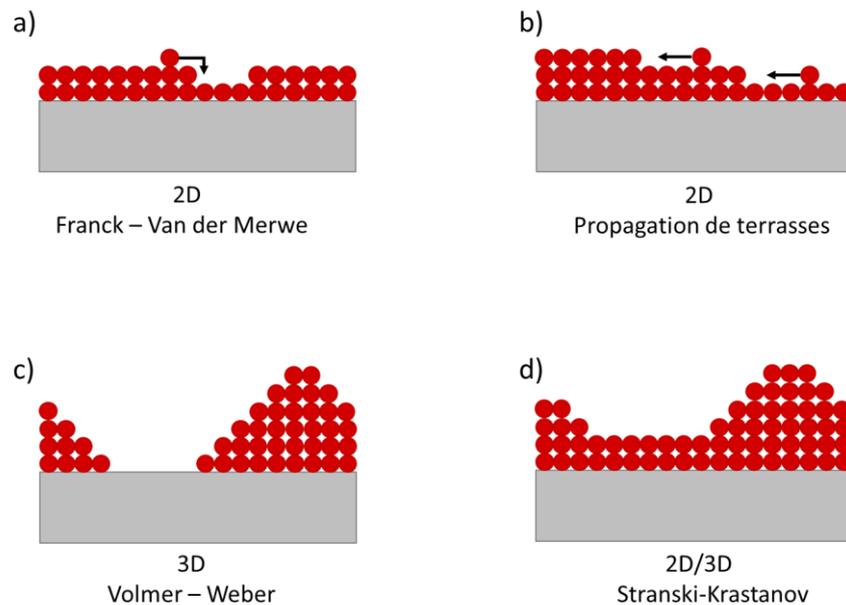


Figure 32 : Schémas des principaux modes de croissance d'une couche mince : a) couche par couche ou Franck – Van der Merwe, b) par propagation de terrasses (step-flow), c) 3D ou Volmer-Weber et d) 2D/3D ou Stranski-Krastanov.

L'objectif est d'obtenir une croissance couche-par-couche 2D pour optimiser la qualité des interfaces des superréseaux et pour permettre le contrôle de la vitesse de dépôt par RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction - diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante) - Le RHEED est une technique d'analyse structurale *in situ* indissociable de l'épitaxie. L'emploi de cette technique ayant été systématique durant ce travail de thèse, une présentation spécifique est nécessaire.

1.1.4 Le RHEED, un outil primordial

De manière générale, la diffraction est employée pour étudier une structure cristalline (groupes d'espaces, paramètre de maille). Grâce au faible libre parcours moyen des électrons dans la matière, la diffraction des électrons est limitée à l'analyse des surfaces. Cette caractéristique donne un avantage à l'utilisation de cette technique pour l'étude de la croissance et des surfaces par rapport à la XRD. Notons que l'utilisation de la diffraction des électrons n'est possible que sous vide, elle n'est donc pas applicable à tous les systèmes de croissance mais l'est pour les enceintes MBE et PLD par exemple.

Parmi les techniques de diffraction des électrons, le RHEED est particulièrement utile pour l'analyse *in situ* des surfaces. Cette technique permet un contrôle en temps réel des modes de croissances, des vitesses de dépôt et des phases structurales du film. L'intérêt du RHEED réside dans l'éloignement du canon à électrons et de l'écran électrosensible de la surface sondée. Cet éloignement est possible grâce à la haute énergie des électrons, assurant une faible longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau d'électrons par l'équation de De Broglie dans le cas classique (la prise en compte des effets relativistes n'est pas nécessaire pour des tensions en dessous de 40 keV) :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot E_e}}$$

Avec  $h$  la constante de Planck,  $m_e$  la masse de l'électron et  $E_e$  l'énergie de l'électron. L'énergie employée pendant ce travail était de 25 keV, soit une longueur d'onde  $\lambda_{RHEED\ 25\ keV} = 0,008\ nm$ .

La loi de Bragg ( $n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$ ), avec  $d$  la distance interréticulaire (ici  $\lambda \ll d$ ) indique que l'angle de Bragg diminue si  $\lambda$  diminue. Grâce à un faible angle de Bragg et un rayon de sphère

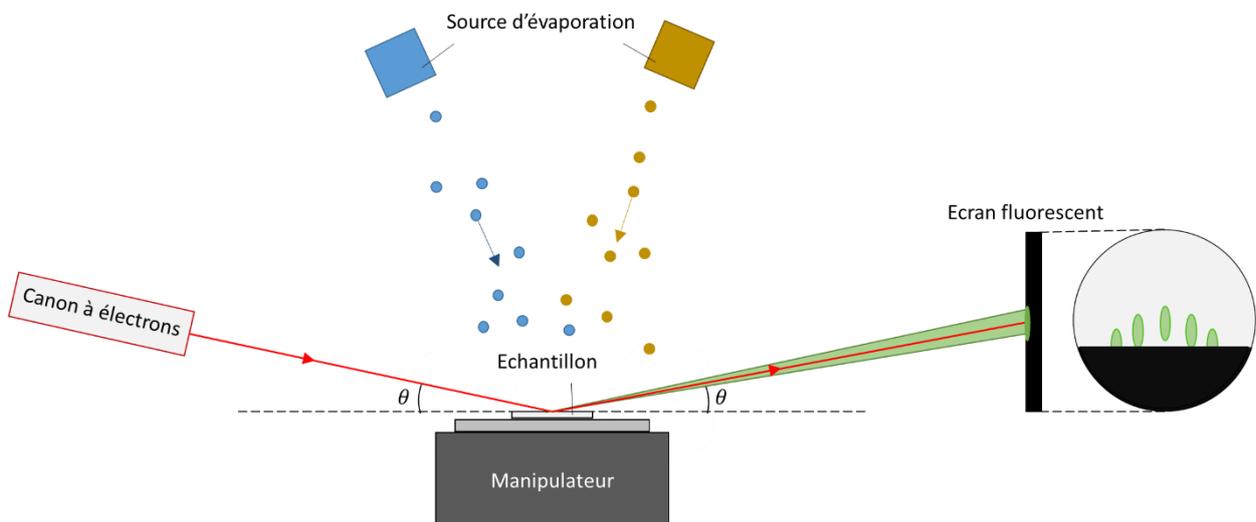


Figure 33 : Schéma de fonctionnement d'un RHEED avec le canon à électrons et l'écran fluorescent. La géométrie du RHEED autorise son emploi pendant les dépôts.

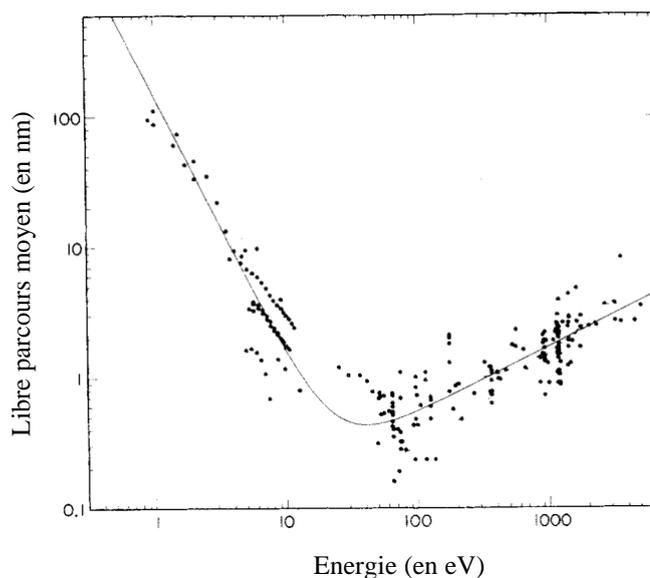


Figure 34 : Libre parcours moyen des électrons dans la matière pour des mesures expérimentales (points) et un fit théorique (trait plein). (D'après [97]).

d'Ewald ( $2\pi/\lambda$ ) grand, le RHEED offre l'opportunité d'éloigner l'écran électrosensible de plusieurs dizaines de centimètres de la surface. La géométrie du RHEED et son fonctionnement ne gênant pas la croissance par des effets d'ombrage, le RHEED a l'avantage d'être utilisable en direct durant la croissance comme schématisé en Figure 33.

L'énergie des faisceaux RHEED étant généralement comprise entre 10 keV et 30 keV, le libre parcours moyen des électrons est de l'ordre de 10-30nm, soit une centaine de monocouches atomiques (Figure 34 d'après [111]). L'incidence rasante du faisceau RHEED permet de limiter l'étude à la surface puisqu'un angle de  $1^\circ$  à  $3^\circ$  assure de ne sonder que de 1 à 5 couches atomiques environ.

### 1.1.5 Les clichés RHEED : analyses des symétries

La diffraction des électrons est un phénomène de diffusion élastique des électrons incidents et dépend fortement de la morphologie de la surface considérée. En effet, les clichés de diffraction correspondent à l'intersection entre la sphère d'Ewald et le réseau réciproque, ce dernier étant directement lié à la morphologie du dépôt.

Le réseau 2D infini idéal (surface 2D sans rugosité) n'est défini que dans deux directions de l'espace et son réseau réciproque est constitué de tiges normales à la surface. Dans ce cas idéal d'une diffraction d'électrons monocinétiques sur une surface parfaitement 2D, le cliché de diffraction est donc composé de points (Figure 35 a)). Cependant, la diffraction de surface est rarement parfaite et une dispersion en angle et en énergie induit un élargissement de la sphère d'Ewald. Le cliché de diffraction est alors constitué de bâtonnets (Figure 35 b)).

Le cas d'une surface rugueuse est similaire à celui d'un volume 3D car les électrons diffractent en traversant des îlots. Le réseau réciproque étant constitué de nœuds ponctuels, une telle surface conduit à la présence de tâches de diffraction (Figure 35 c)).

Deux autres cas peuvent encore être rencontrés : ceux des films polycristallins et amorphes. Pour un film mince polycristallin et rugueux, la situation est similaire à une diffraction sur poudre, les clichés de diffraction sont composés d'anneaux de diffraction (Figure 35 d)). Si les films sont amorphes aucune diffraction n'est possible et un fond diffus est obtenu.

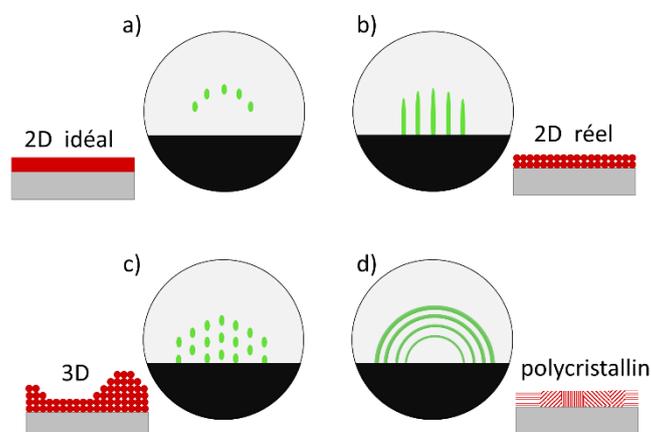


Figure 35 : Représentation des clichés de diffractions RHEED pour a) une surface 2D et un RHEED idéaux, b) une surface 2D réelle, c) une surface 3D et d) une surface polycristalline rugueuse.

Notons que des diffusions inélastiques des électrons sont également possibles, elles impliquent une perte d'énergie des électrons mais aussi une divergence du faisceau. Ces électrons ainsi diffusés peuvent pénétrer plus profondément dans la matière. Plusieurs plans diffractent alors conduisant à l'apparition de lignes ou bandes de Kikuchi, témoins de la bonne cristallinité des films minces.

Au-delà d'une simple détermination de la morphologie de surface des films minces, le RHEED est une méthode de caractérisation structurale efficace. L'observation des différentes directions principales d'une surface (par rotation azimutale de l'échantillon) peut permettre de remonter à la symétrie, aux distances interatomiques et ainsi à l'ordre cristallin en surface. Il est possible de déterminer les relations d'épitaxie entre un film et un substrat en cours ou après dépôt. Trois remarques sont cependant nécessaires :

- ◆ L'imprécision du point d'impact du faisceau RHEED sur l'échantillon limite la détermination des paramètres de maille. La résolution est de l'ordre de  $0,1\text{Å}$ .
- ◆ Plusieurs domaines structuraux peuvent contribuer aux clichés de diffraction. Ces derniers sont alors composés de la somme des diffractions locales. Une analyse des différentes directions peut néanmoins permettre d'identifier ces superpositions.
- ◆ Les atomes en surface n'adoptent pas forcément l'arrangement qu'ils ont au cœur de la couche déposée. L'absence d'une ou plusieurs liaisons chimiques les oblige à se réarranger dans une structure dite de surface. Ce réarrangement conduit à une sur-structure identifiable en RHEED par l'apparition de franges supplémentaires. La présence de ces franges peut parfois compliquer l'analyse des clichés de diffraction.

### 1.1.6 Le RHEED en croissance : les oscillations d'intensité RHEED

Comme nous l'avons mentionné, un intérêt majeur du RHEED est son utilisation en cours de croissance. Cette analyse permettant d'identifier les surfaces 2D et 3D, elle fournit l'information sur le mode de croissance, mais elle peut être encore davantage poussée par la mesure de l'intensité des franges de diffraction.

En enregistrant cette intensité durant une croissance épitaxiale parfaitement 2D (couche par couche), on peut observer l'apparition d'oscillations de l'intensité. Dans leur forme la plus simple, ces oscillations sont la conséquence d'une variation de rugosité en surface entre une couche atomique pleine (intensité diffractée maximale) et une couche atomique à moitié remplie (intensité diffractée minimale). La diminution de l'intensité diffractée est due à l'augmentation de la diffusion par la présence d'îlots. La rugosité est donc la principale origine à la diminution de l'intensité (Figure 36). Les oscillations RHEED peuvent ainsi permettre de contrôler l'arrêt d'un dépôt à la fraction de maille unité près.

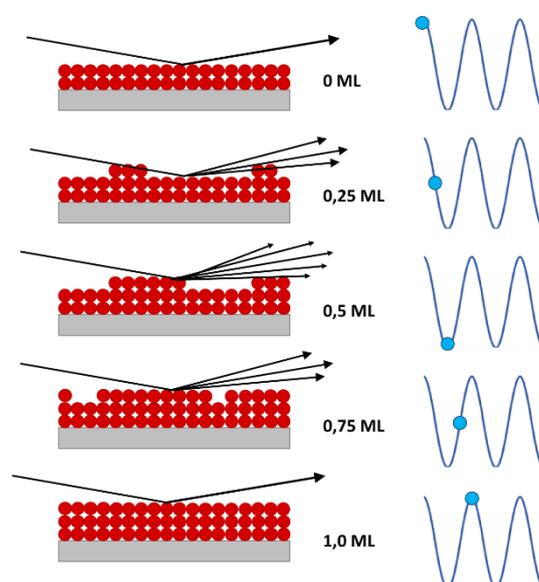


Figure 36 : Principe d'apparition des oscillations d'intensité RHEED lors d'une croissance couche-par-couche. Le maximum des oscillations correspond à un minimum de diffusion du faisceau incident sur une couche atomique pleine. Le minimum d'oscillations correspond à un maximum de diffusion du faisceau sur une couche atomique à moitié pleine.

En théorie, chaque oscillation devrait correspondre au dépôt d'une couche atomique lors d'un dépôt couche-par-couche. En réalité, certains matériaux ont des croissances en bicouche, tricouche ... etc. Dans ces cas, le lissage de la surface ne s'effectue qu'après un certain nombre entier de couches atomiques déposées. Les oscillations RHEED ont alors une période multipliée par ce nombre entier. C'est par exemple le cas du Ge à 300°C dont les reconstructions de surface se réarrangent toutes les deux couches atomiques [112]. Ces variations de période d'oscillation sont encore plus courantes pour les matériaux complexes, comme les pérovskites. La superposition de couches atomiques différentes et les natures des différents éléments, leur diffusion en surface, leur affinité chimique conduisent à des variations supplémentaires des intensités diffusées et diffractées. Les oscillations observées sont alors une combinaison plus complexe de ventres et nœuds. Les oxydes pérovskites, dont les vanadates de terres rares, sont connus pour fournir une oscillation par maille pseudocubique déposée (deux plans atomiques).

Dans le cadre des composés  $RVO_3$ , le maximum d'intensité diffractée est visible pour les terminaisons  $VO_2$  et le minimum pour  $RO$  [113].

## 1.2 L'épithaxie par jet moléculaire (MBE) appliquée aux oxydes

Situons tout d'abord la MBE au sein de l'ensemble des techniques de croissance épithaxiale développées et perfectionnées en parallèle à la fin du XX<sup>ème</sup> siècle. Deux grandes familles de techniques existent: celles de dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition) et celles de dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition).

**La PVD** consiste à évaporer/sublimier un ou des éléments chimiques (dans certain cas des molécules) puis à condenser la phase gazeuse ainsi créée sur le substrat. Le dépôt sur le substrat se fait par des forces physiques.

**La CVD** consiste à introduire des précurseurs chimiques sous forme gazeuse. Une atmosphère réactive est ainsi créée dans l'enceinte et le dépôt sur le substrat se fait par réaction chimique.

Dans les deux cas, le but est de faire croître un matériau sur un substrat (un matériau cristallin, pur et parfaitement plan). Outre le souhait de contrôler la cristallinité, la rugosité ou encore l'épaisseur des films, l'utilisateur doit en contrôler la composition (pas de contamination, éventuellement contrôle des lacunes et dopages). Pour cela, les techniques de dépôt nécessitent un vide poussé. Les pressions employées sont de l'ordre de l'ultravide (ou UHV) de  $10^{-7}$  mbar à  $10^{-11}$  mbar, la limite technologique. A ces pressions, la pollution par l'oxygène, le carbone etc... est considérablement réduite. Notons cependant que, même à ces pressions, il est difficile d'empêcher la pollution d'une surface. A titre d'exemple, on peut estimer qu'à  $10^{-10}$  mbar et à température ambiante une surface se recouvre d'oxygène en moins de 10h [110]. Les techniques de dépôts physique et chimique partagent donc ce besoin d'une enceinte sous ultra vide.

Bien que les techniques CVD pour la croissance d'oxydes pérovskites se développent [114], les méthodes principales d'épithaxie d'oxydes pérovskites sont jusqu'ici des méthodes PVD. Parmi ces méthodes nous retrouvons la pulvérisation cathodique, la PLD et la MBE.

*La pulvérisation cathodique* est traditionnellement employée pour déposer des métaux. Cette méthode consiste à arracher des atomes d'une cible en la bombardant d'ions inertes. Pour cela, les ions (en règle générale  $Ar^+$ ) sont introduits dans l'enceinte sous vide pour former une atmosphère. Ces ions sont accélérés vers la cible à pulvériser (cathode), des atomes et des ions sont ainsi arrachés à la surface de la cible et se déposent en surface du substrat placé en face. Pour la croissance d'oxyde, l'atmosphère de croissance est au moins partiellement remplacée par du dioxygène. Cette méthode est déjà employée pour faire croître des oxydes simples comme  $Al_2O_3$  [115]. Des exemples d'hétéroépithaxie d'oxydes pérovskites ont également été obtenues par cette méthode, par exemple  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  sur  $SrTiO_3$  terminé  $TiO_2$  [116] ou encore de  $BiFeO_3$  sur  $Nb :SrTiO_3$  [117]. Malgré tout, cette technique est complexe à mettre en œuvre pour la croissance d'oxydes épithaxiés stœchiométriques. En outre la pollution et la rugosité des films restent des problèmes majeurs avec l'emploi de cette technique.

La *PLD* (Pulsed Laser Deposition) est une technique de dépôt nécessitant tout comme la pulvérisation cathodique l'emploi d'une cible. La méthode de pulvérisation de la cible est cependant différente, on utilise ici un laser pulsé (impulsion de l'ordre de la nanoseconde ou dizaines de nanosecondes). Les photons du laser sont absorbés par la cible et le matériau est ablaté sous l'impact du laser, des ions et atomes sont arrachés. Les éléments arrachés de la cible sont librement adsorbés sur les surfaces, dont le substrat. Cette technique de croissance a fait ses preuves pour la croissance d'oxydes complexes, l'essor de la méthode est d'ailleurs lié à l'étude de la supraconductivité des cuprates [118]. Cette méthode de dépôt est réputée pour la qualité cristalline des films minces épitaxiés d'oxydes. Son emploi pour la croissance d'hétérostructures et de superréseaux est également répandu [119]. C'est le cas pour les vanadates de terres rares dont une grande partie des travaux réalisés jusqu'ici ont été fait par PLD que ce soit pour des films minces ou des superréseaux.

Pour observer la ferroélectricité hybride impropre dans les superréseaux de vanadates de terres rares nous devons être en mesure de faire croître des matériaux parfaitement épitaxiés. Une condition supplémentaire s'impose : il est nécessaire d'obtenir des interfaces nettes. Dans le cas contraire, la polarisation totale liées aux interfaces serait réduite voire nulle, puisque deux polarisations opposées s'additionneraient. L'utilisation d'un dépôt par PLD est envisageable pour une telle application mais le contrôle des interfaces n'est pas optimal par cette méthode. La technique MBE présente pour cela un avantage certain : comme la PLD cette technique est réputée pour la qualité des films épitaxiés mais elle est aussi réputée pour l'excellent contrôle des interfaces qu'elle autorise. L'emploi de dépôts par MBE semble donc judicieux pour l'étude de la ferroélectricité hybride impropre. Nous allons détailler le principe de fonctionnement de cette technique et les adaptations faites pour la croissance d'oxydes et présenterons la MBE assistée par ozone employée pendant cette thèse.

Nous souhaitons préciser que la croissance d'oxyde n'est pas limitée aux techniques PVD citées ici. Même si la qualité structurale et le contrôle des films est en règle générale en deçà, un certain nombre d'autre technique est développé pour d'autres applications. Nous citerons par exemple la méthode sol-gel (« solution-gélification ») par spin coating [120] [121].

### 1.2.1 Dépôt par jets moléculaires (MBE)

Présentons tout d'abord la technique MBE sous sa forme standard de dépôt non oxyde. Cette technique MBE nécessite un vide optimal et consiste à évaporer/sublimier des éléments chimiques purs par chauffage thermique ou bombardement électronique. A la différence de la pulvérisation cathodique et de la PLD, aucune cible stœchiométrique n'est nécessaire, la stœchiométrie étant contrôlée directement par les vitesses d'évaporation/dépôt de chacun des éléments. De plus, en MBE, les espèces chimiques incidentes sont faiblement énergétiques. Cela rend la technique MBE plus versatile pour le contrôle de dopages, la synthèse couche-par-couche et la synthèse de structures métastables. Finalement, seuls les éléments que l'on souhaite incorporer à la croissance sont introduits dans l'enceinte, ce qui permet de conserver les conditions d'ultra-vide en cours de croissance. Une pression plus basse a plusieurs intérêts : (i) Les sources de pollution possible sont réduites ; (ii) Les éléments évaporés/sublimés ont un libre parcours moyen  $\lambda$  plus élevé car :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma^2\pi n}$$

Avec  $\sigma$  la section efficace de collision du gaz et  $n$  la densité d'atomes par unité de volume ( $\text{at}/\text{m}^3$ ). La densité d'atomes  $n$  est proportionnelle à  $P$  la pression dans le cas d'un gaz parfait ( $n \propto P$ ). En améliorant le vide,  $n$  diminue et  $\lambda$  augmente. Ainsi à  $10^{-10}$  mbar, une pression standard de MBE, le libre parcours moyen est de l'ordre de  $10^4$ - $10^5$  m. On peut évaluer la pression à la sortie des sources d'évaporation à  $10^{-5}$  mbar ce qui fournit encore un libre parcours moyen de 1-2 m. Ces distances sont encore largement supérieures à celle existant entre sources d'évaporation et substrat. Ainsi en MBE, les matériaux évaporés peuvent produire un jet moléculaire focalisé dans une direction, les éléments composants un jet sont indépendants les uns des autres et ont une trajectoire rectiligne. Toutes les sources d'évaporation doivent donc être focalisées vers le manipulateur et le substrat. Ce phénomène donne le nom à la technique, épitaxie par jets moléculaires.

La MBE offre la capacité d'ajuster, pour chaque dépôt, les flux des différents éléments composant le matériau visé. Cela permet un contrôle précis de la stœchiométrie, même pour des matériaux complexes (ternaires, quaternaires). Les flux issus des cellules d'effusion sont par ailleurs très stables, permettant des dépôts homogènes et très reproductibles. Enfin la MBE est une méthode de croissance lente par rapport aux autres méthodes. Cela est désavantageux lorsque de grandes épaisseurs doivent être déposées. Mais c'est un atout majeur pour la qualité cristalline et structurale des films minces et hétérostructures. La MBE fournit grâce à cela un très bon contrôle des interfaces. Il est possible de maîtriser sans difficultés la fin d'un dépôt à une couche atomique près. Les surfaces et interfaces des films peuvent avoir une rugosité très faible, et il est possible de conserver les terrasses du substrat et ce même après plusieurs centaines de nanomètres de dépôt.

L'ensemble de ces points font de la MBE la technique de dépôt idéale pour la croissance d'hétérostructures aux interfaces bien définies. Pour la problématique de croissance d'hétérostructures de vanadates de terres rares qui nous concerne, le choix de la MBE semble pertinent pour diverses raisons :

- ◆ L'UHV permet de minimiser la pollution chimique dans l'enceinte et donc dans les dépôts.
- ◆ La croissance peut être suivie par RHEED offrant un aperçu direct de la structure du dépôt. La spectroscopie de surface Auger et XPS peuvent être envisagés.
- ◆ Les interfaces peuvent être contrôlées avec précision lors de croissance couche-par-couche. Et ces interfaces peuvent être particulièrement peu rugueuses en MBE.
- ◆ Elle permet aussi de contrôler des contraintes chimiques telles que les lacunes d'oxygènes et les dopages en cations. Dans notre cas, il est nécessaire de faire croître des matériaux stœchiométriques afin d'écartier le risque de contraintes supplémentaires modifiant les propriétés physiques de PVO et LVO dans les superréseaux. L'absence d'interdiffusion des espèces chimiques dans ces hétérostructures est également primordiale et facilitée par la faible énergie des espèces chimiques en MBE.

1.2.2 Versatilité de la MBE appliquée aux oxydes

Comme nous l’avons vu, le principe de la MBE est très simple : des éléments purs que l’on évapore simultanément se condensent et cristallisent sur un substrat. Ce procédé a connu de nombreux développements selon les matériaux et des défis à relever. En particulier, la croissance des oxydes simples et des oxydes complexes a nécessité la modification de la MBE standard, dédiée initialement aux semi-conducteurs et aux métaux [122]. Nous montrons ci-dessous en Figure 37 un schéma de M. Brahlek *et al.* [123] offrant une vision d’ensemble du développement de la MBE. On y retrouve en vert les développements de la MBE standard et en dessous les méthodes de dépôts MBE dérivées.

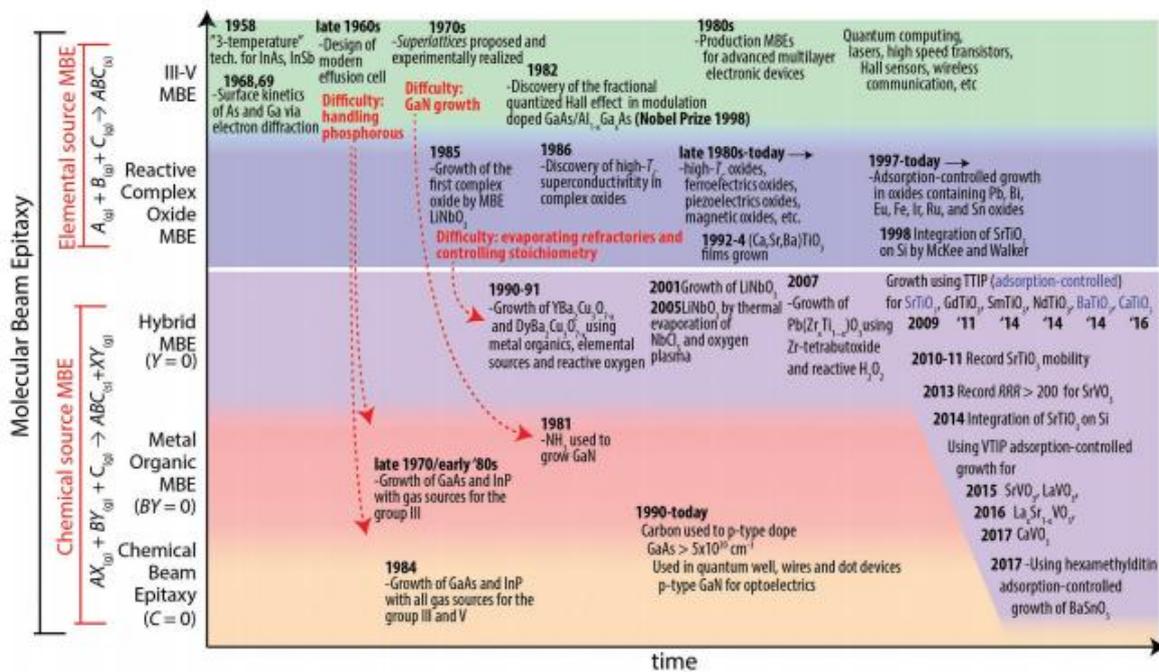


Figure 37 : Représentation chronologique des évolutions d’enceintes MBE. La MBE assistée par ozone fait partie des MBE réactive d’oxydes complexes. Notons la possibilité de faire croître les RVO<sub>3</sub> par MBE hybride utilisant un précurseur VTIP. (D’après [123]).

Nous voyons que deux types de MBE sont envisageables pour la croissance d’oxydes complexes dont les pérovskites ABO<sub>3</sub> et donc des vanadates de terres rares. La première est la **MBE réactive** sans catalyseur ni précurseur. Elle nécessite l’introduction d’une atmosphère oxydante dont les atomes d’oxygène vont participer directement à la croissance en étant adsorbés par la surface. Un schéma d’une enceinte MBE réactive pour un dépôt tertiaire (typiquement ABO<sub>3</sub>) est montré en Figure 38. Le choix de la source oxydante est un élément important à considérer. En effet plusieurs sources oxydantes peuvent être envisagées pour la croissance de films minces d’oxydes:

- ◆ Le dioxygène (O<sub>2</sub>)
- ◆ L’oxygène monoatomique (O\*, O)
- ◆ L’ozone (O<sub>3</sub>)

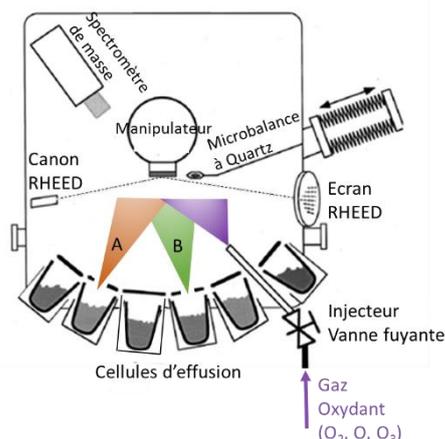


Figure 38 : Schéma de conception d'une enceinte MBE réactive avec insertion d'un gaz oxydant ( $O_2$ ,  $O$ ,  $O_3$  ...) à travers un injecteur. Les autres éléments de cette enceinte sont ceux d'une MBE standard : on retrouve en particulier les cellules d'effusions (ou canon à électron) pour évaporer les autres éléments chimiques à déposer (A et B pour  $ABO_3$ ).

Le choix de l'une ou l'autre de ces sources réside dans la facilité de mise en œuvre et le pouvoir oxydant du gaz.

**Le dioxygène** est la source la plus simple à mettre en œuvre mais aussi la moins efficace. Seule une source de dioxygène pure est nécessaire, le gaz est ensuite directement introduit par une vanne de fuite dans l'enceinte UHV. Le potentiel d'oxydation du dioxygène est de 1,23 V. Le dioxygène peut être utilisé pour la croissance de composés constitués d'éléments chimiques très réducteurs, comme par exemple les terres rares. En revanche, il ne présentera pas de bon résultats pour oxyder les métaux de transition.

**L'oxygène monoatomique** (terme utilisé pour éviter la confusion avec dioxygène) est très réactif et nécessite peu d'équipement pour être généré et mis en œuvre. Son potentiel d'oxydation de 2,42 V est l'un des plus élevés, comme le montre le Tableau 3. Cependant, cette réactivité conduit à une rapide recombinaison en  $O_2$  de sorte qu'il est impossible d'avoir une source pure d'oxygène monoatomique. Il faut donc réduire au maximum le temps entre génération de l'oxygène monoatomique et utilisation. Pour cette raison, les générateurs sont bien souvent installés à l'intérieur de l'enceinte UHV de la même manière qu'une cellule de Knudsen afin de réduire au maximum le parcours jusqu'au manipulateur et l'échantillon. Les générateurs, alimentés avec du dioxygène pur, sont souvent des sources Plasma RF ou ECR mais peuvent aussi être des générateurs thermiques en chauffant le dioxygène entre 1500 et 2000°C. Le taux d'oxygène monoatomique obtenu en sortie peut être de l'ordre de 90 - 95% [124].

**L'ozone**, dont la molécule est représentée en Figure 39, est à première vue peu intéressant par rapport à l'oxygène monoatomique car il a un potentiel d'oxydation inférieur (2,07 V). Il est également instable, et sa synthèse et mise en œuvre comme source oxydante est la plus complexe et peut présenter des risques. Son instabilité est due à sa forte réactivité et à sa décomposition en oxygène monoatomique et dioxygène. Ainsi l'ozone, seul, a un potentiel d'oxydation inférieur à l'oxygène atomique mais en oxydant un matériau il fournit des produits (oxygène monoatomique, dioxygène, ions hydroxydes ( $HO^-$ ) ...) eux-mêmes fortement oxydants. De plus, contrairement à l'oxygène monoatomique, il peut être stabilisé, stocké et purifié. Ce procédé rend sa mise en œuvre plus complexe mais augmente encore la capacité

d'oxydation. Finalement, l'ozone permet d'oxyder une très grande majorité de matériaux efficacement [125] [126] [127] et la croissance assistée par ozone nécessite une pression partielle d'ozone moins élevée que pour  $O^*$  et  $O_2$ . Le grand libre parcours moyen des éléments est ainsi conservé dans les enceintes UHV. Grâce à ces nombreuses

caractéristiques, l'ozone est devenu peu à peu une source oxydante privilégiée en croissance d'oxydes, en particulier depuis les travaux sur les supraconducteurs Type-Y par D.D. Berkley *et al.* [128] et T. Siegrist *et al.* [129].

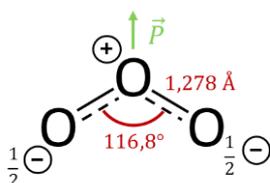


Figure 39 : Formes mésomères limite de la molécule d'ozone avec le moment dipolaire P en vert.

Tableau 3 : Potentiel d'oxydation des principaux composants oxydants. L'ozone (en rouge) en se décomposant génère de l'oxygène monoatomique et du dioxygène tous deux fortement oxydants (en orange). (D'après [160]).

| Oxydant                                | Potentiel d'oxydation (Volt) |
|--|------------------------------|
| Radical libre (-OH)                    | 2,8                          |
| Oxygène monoatomique (O)               | 2,42                         |
| Ozone ( $O_3$ )                        | 2,07                         |
| Peroxide d'hydrogène ( $H_2O_2$ )      | 1,78                         |
| Permanganate de Potassium ( $KMnO_4$ ) | 1,7                          |
| Dioxyde de Chlore ( $ClO_2$ )          | 1,57                         |
| Dioxygène ( $O_2$ )                    | 1,23                         |
| Acide Hypochloreux ( $ClOH$ )          | 1,09                         |

La seconde méthode de dépôt développée est la **MBE hybride** (hMBE) particulièrement adaptée pour la croissance de pérovskites. Un schéma d'une enceinte MBE hybride pour un dépôt de  $RVO_3$  est montré en Figure 40 a). Cette méthode exploite la décomposition de précurseurs organo-métalliques (tels que le TTIP pour les titanates et le VTIP pour les vanadates, respectivement les tetraisopropoxide de titane et de vanadium). Ce procédé, situé entre les modes de dépôt PVD et CVD, a l'avantage d'être chimiquement sélectif. Par exemple, pour la croissance de  $RVO_3$ , le VTIP se décomposera et permettra l'adsorption d'une molécule de  $VO_2$  préférentiellement sur une surface terminée RO. Une surface terminée  $VO_2$  facilitera une diffusion en surface ou une désorption du VTIP. Ces mécanismes sont représentés en Figure 40 b). Le développement de cette technique connaît un essor ces dernières années, après de nombreux travaux sur les titanates comme  $SrTiO_3$  [130] [131],  $CaTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $RTiO_3$  ... [132]. Il a été montré que cette technique était tout aussi efficace pour d'autres oxydes comme les aluminates,  $LaAlO_3$ , les stannates,  $BaSnO_3$  et les vanadates dont  $LaVO_3$  [107] [133],  $SrVO_3$  [134] et  $CaVO_3$  [135]. Cette technique récente joue sur la volatilité des produits du précurseur et dans certains cas cette volatilité n'est pas favorable à la croissance, c'est le cas par exemple de  $PbTiO_3$ . Il faut donc, en plus du précurseur, introduire une source oxydante. Nous ne présenterons pas plus en détails cette méthode et invitons le lecteur intéressé à se tourner vers la littérature spécialisée dont la revue de Matthew Brahlek *et al.* de 2018 résumant les avancées dans ce domaine et en particulier le sujet des dopages et hétérostructures [123].

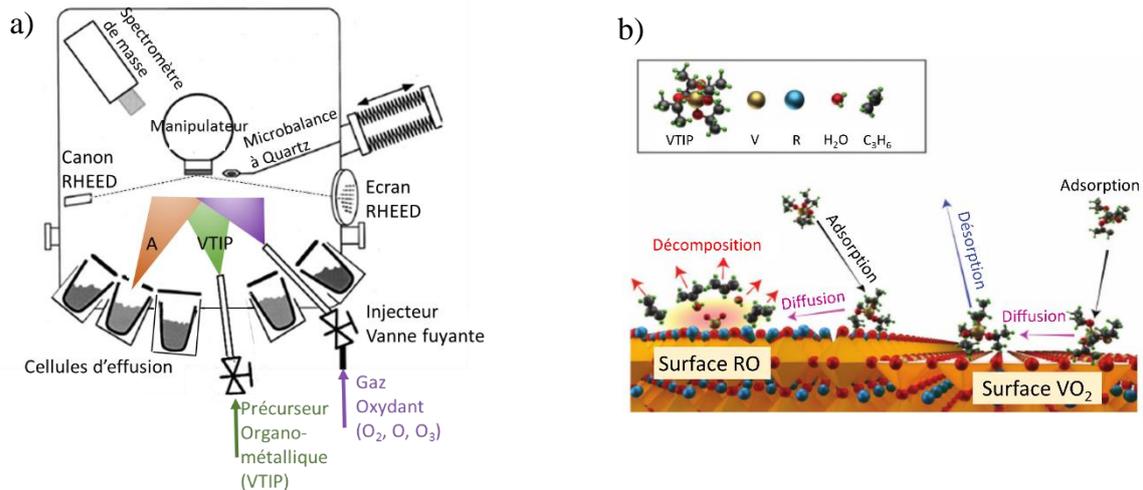


Figure 40 : a) Schéma de conception d'une enceinte MBE hybride avec un injecteur de gaz oxydant ( $O_2$ ,  $O$ ,  $O_3$  ...) et un injecteur d'un précurseur gazeux (VTIP, TTIP ...). Les autres éléments de l'enceinte sont ceux d'une MBE standard. b) Schéma des mécanismes de croissance avec un précurseur VTIP sur une surface de  $RVO_3$ . L'intégration de  $VO_2$  à la surface est sélective et nécessite une surface RO. (Adapté de [110]).

Dans le cadre de ce travail de thèse, les films et superréseaux ont été synthétisés par MBE réactive avec une source oxydante d'ozone. Le principe et le fonctionnement de cette source sont développés ci-après.

### 1.3 Notre dispositif expérimental MBE assistée par ozone

Les dépôts présentés dans ce travail ont tous été effectués dans une enceinte sous ultravide d'épitaxie par jet moléculaire DCA R450 connectée à un Tube UHV de 70 m permettant l'interconnexion de diverses techniques de croissance et de caractérisation sous ultravide (instrument Da $\square$ m de l'IJL). Un schéma d'une portion de ce Tube, regroupant 18 équipements, est montré en Figure 41 a), la MBE DCA y est entourée en rouge. Cette enceinte MBE (photo en Figure 41 b)) est équipée de 8 cellules d'effusion de Knudsen (Pr, La, Sr, Dy, V, Ti, Ni, Mn) et d'un canon à électrons Telemark offrant 4 creusets supplémentaires (Tb, Mo, Y, vacant). Les cellules de Knudsen sont adaptées aux matériaux contenus, ainsi 5 d'entre elles sont des cellules haute température (HT) capables d'atteindre une température de 2000°C (Pr, La, V, Ti et Ni). Deux cellules sont dites basse température (LT) car limitées aux températures inférieures à 1500°C. Leur stabilité en température est accrue ce qui les rend particulièrement adaptées à l'évaporation de matériaux aux températures d'évaporation basses (< 700°C) et délicats à stabiliser (Sr et Mn). Enfin, l'une d'elles est dite à filament simple (SF), c'est la cellule standard et la plus répandue sur le marché. Tout comme la cellule basse température, elle est limitée à 1500°C mais moins stable à basse température (Dy). Tous les matériaux utilisés sont purs (minimum 99,7%, 2N) et des analyses chimiques des films déposés (XPS et Auger) ont pu montrer l'absence de pollution dans ceux-ci.

Le manipulateur de cette enceinte est adapté aux porte-échantillons 2" de type molybloc (de même que les systèmes de transfert du Tube), et le filament de chauffage en SiC, un matériau résistant à l'oxydation à haute température, permet d'atteindre une température maximale de 1100°C de manière homogène sur le porte échantillon. L'ensemble des éléments

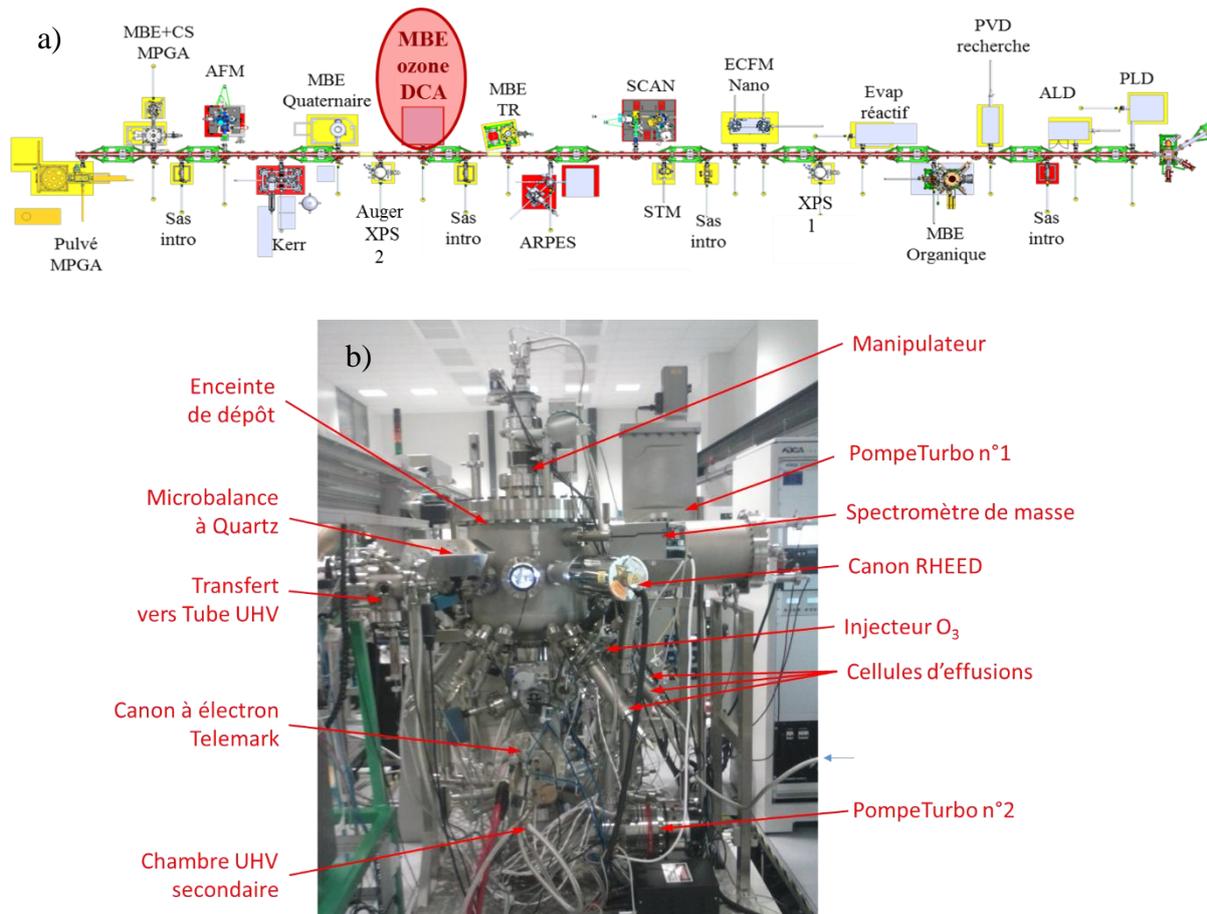


Figure 41 : a) Schéma de l'équipement Daum et emplacement de l'enceinte MBE DCA de dépôt d'oxydes assisté par ozone sur celui-ci. b) Photo de l'enceinte MBE DCA R450 et des divers équipements la composant.

chauffants (cellules et manipulateur) sont contrôlés par des régulateurs Eurotherm mod.3508 permettant une stabilité à  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$  offrant une très bonne stabilité des flux d'évaporation des cellules. Les températures sont mesurées par des thermocouples de type C.

Le contrôle des flux est rendu possible par des Microbalances à Quartz (QCM). Une microbalance est dédiée au contrôle de la puissance du canon à électrons en cours de dépôt, tandis que l'autre peut être insérée au centre de l'enceinte pratiquement en position échantillon ( $\sim 2\text{cm}$  plus bas). Nous avons dû vérifier la valeur du facteur géométrique (Tooling factor) dû à cette légère différence de position. En effet, en étant plus bas que la position focale des sources d'évaporation, le QCM est aussi plus proche des cellules de Knudsen ce qui doit avoir pour effet d'augmenter le flux surfacique mesuré. En parallèle, cette position sort le QCM du centre des jets moléculaires des cellules puisque celles-ci sont inclinées d'environ  $30^{\circ}$  (voir photo Figure 41 b)). Cela devrait avoir l'effet inverse et diminuer le flux mesuré. Au final, des tests de croissance de métaux purs comme du Vanadium et du Titane ont été réalisés pour comparer la vitesse de dépôt prédite par le QCM et l'épaisseur réelle des dépôts par mesures de réflectivité des rayons X (XRR). Ces tests nous ont permis de nous assurer que la différence de position du QCM par rapport au substrat ne génère pas de facteur géométrique ( $f_{\text{Tool}}=1$ ).

Le système MBE est équipé d'un contrôleur de dépôt Inficon IC6 auquel sont connectés les deux QCM. Ce contrôleur offre une résolution en vitesse de dépôt de  $0,00043 \text{ \AA/s}$ , ce qui permet largement de contrôler des dépôts inférieurs à la couche atomique.

Un RHEED Staib 30kV kSA 400 est installé sur l'enceinte MBE pour le contrôle *in situ* de la croissance, la vitesse, la cristallinité du film et sa rugosité. Cet équipement est devenu indispensable pour la croissance de films minces et encore davantage pour des superréseaux. Le faisceau d'électrons présente un angle rasant de  $2,8^\circ$  avec la surface de l'échantillon.

Un Spectromètre de masse RGA 200 AMU Stanford Research permet des analyses ponctuelles des éléments résiduels (Carbone, Soufre, Azote, eau...) ou bien l'analyse quantitative de l'atmosphère en cours de dépôt. Nous verrons plus tard que cela peut s'avérer difficile lorsqu'il s'agit d'une atmosphère oxydante réactive.

Enfin, cette MBE est spécialement dédiée à la croissance d'oxydes, et est donc équipée d'un système ozoneur qui fournit un mélange d'ozone et de dioxygène, introduit dans l'enceinte avant et pendant le dépôt. Cet aspect génère une problématique supplémentaire dans la conception des enceintes de croissance. Il faut pouvoir introduire une source oxydante et protéger les éléments et équipements de l'oxydation. Chacun des éléments contenus dans ces sources d'évaporation peuvent être soumis à l'oxydation. Afin de les protéger au maximum, ils sont connectés à deux systèmes de pompage indépendants :

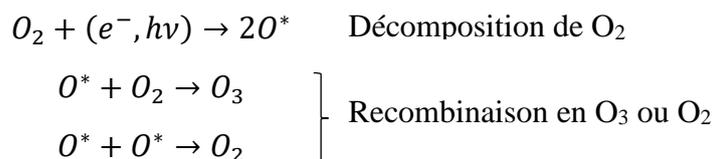
- ◆ le pompage principal par la chambre d'épitaxie où la source oxydante est introduite, un pompage par l'avant.
- ◆ un pompage dit différentiel par une chambre secondaire, un pompage par l'arrière.

Les cellules et canons peuvent être isolés de la chambre d'épitaxie et de la chambre secondaire par un jeu de vannes manuelles. Seules les sources effectivement utilisées sont en contact avec l'atmosphère oxydante et les sources non utilisées pendant un dépôt sont isolées de la chambre de dépôt et pompées par la chambre UHV secondaire (Figure 41 b)). L'utilité de cette géométrie est nette au vu des problèmes d'évaporation que l'on peut rencontrer avec un élément oxydé. A titre d'exemple, l'évaporation/sublimation de l'Aluminium en ultravide se produit aux alentours de  $1000^\circ\text{C}$ , sous sa forme oxydée cette température d'évaporation/sublimation atteint  $1500^\circ\text{C}$  [136]. Un tel équipement devient primordial lorsque l'on utilise des éléments aussi réactifs que les terres rares ou des métaux alcalins et alcalino-terreux (Sr) s'oxydant quasiment instantanément au contact de l'air.

### 1.3.1 Générer et stocker de l'ozone pour la croissance

Nous allons décrire ici le système de génération et de stockage de l'ozone, appelé ozoneur. L'objectif est d'obtenir en sortie une source la plus pure et la plus concentrée possible.

Le principe de la génération de l'ozone est très simple dans ces grandes lignes. Du dioxygène gazeux, le plus pur possible, est injecté dans un cracker de dioxygène fonctionnant par décharge corona. Le gaz injecté s'ionise et forme des radicaux d'oxygène monoatomique ( $O^*$ ). Rapidement ceux-ci se recombinent, principalement sous forme de dioxygène et d'ozone [137]. Notons que la décharge corona peut être remplacée par un autre apport énergétique, il peut s'agir de photons par exemple (ultraviolet). En revanche l'ozone étant instable l'apport d'énergie peut accélérer sa décomposition. En notant ( $e^-$ ,  $h\nu$ ) l'apport énergétique, les équations chimiques de ces réactions sont [138]:



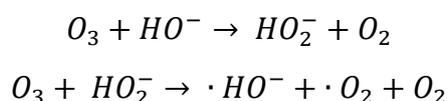
D'autres intermédiaires très réactifs existent comme le dioxygène singulet noté  $O_2^*$  ou  $^1O_2$  mais cela ne change rien aux produits finaux [139]. Le mélange ainsi obtenu n'est pas encore composé d'une majorité d'ozone et sa proportion d'ozone varie fortement en fonction de la température du gaz, de la pureté du dioxygène introduit et du taux d'humidité. Tant qu'un apport d'énergie est présent, un cycle de formation-décomposition de l'ozone a lieu et un équilibre thermodynamique est atteint. Mais sans source d'énergie, l'ozone ainsi généré se décompose à température ambiante, sa demi-vie diminuant fortement quand l'humidité et la température augmentent. Nous donnons en exemple la demi-vie de l'ozone en fonction de la température en Tableau 4. Cette décomposition peut devenir explosive dans le cas d'une forte concentration d'ozone à température ambiante et en présence d'humidité. Immédiatement après sa génération, l'ozone doit être stocké en évacuant le dioxygène du mélange et en augmentant la concentration d'ozone, tout en évitant le cas thermodynamique d'une décomposition explosive. Ceci est réalisé par condensation à basse température.

| Température (°C) | Demi-vie de $O_3$ |
|------------------|-------------------|
| -50              | 3 mois            |
| -35              | 18 jours          |
| -25              | 8 jours           |
| 20               | 3 jours           |
| 120              | 1,5 heures        |
| 250              | 1,5 secondes      |

Tableau 4 : Demi-vie de l'ozone dans l'air en fonction de la température (D'après [137]).

Deux méthodes existent pour condenser l'ozone : la liquéfaction de l'ozone en dessous de sa température d'ébullition et l'adsorption de l'ozone gazeux sur du gel de silice, cette dernière ayant l'avantage de stabiliser davantage l'ozone [140, 140].

**La liquéfaction** consiste à séparer l'ozone du dioxygène en utilisant leur différence de température d'ébullition. La température d'ébullition de l'ozone est de  $-111,9^\circ\text{C}$  (161,1 K) à pression atmosphérique et celle du dioxygène de  $-182,8^\circ\text{C}$  (90,2 K). En se plaçant entre ces températures, on liquéfie l'ozone et le dioxygène est évacué par pompage du gaz résiduel. Cette méthode présente un risque de décomposition explosive, une situation favorisée par la présence d'eau, ou de certains éléments ou matériaux comme l'hydrogène et le fer. Par exemple, dans le cas de l'eau, les formules chimiques des réactions en chaînes sont :



**L'adsorption** sur gel de silice est la méthode employée dans notre ozoneur. Cette méthode est similaire en de nombreux points à la liquéfaction. La différence de température d'ébullition entre  $O_3$  et  $O_2$  est également utilisée mais on se place ici à une température proche de la température d'ébullition de l'ozone en restant dans sa phase gazeuse, par exemple  $-73^\circ C$  (200 K). On facilite ainsi la condensation et l'adsorption de l'ozone par le gel de silice. Ce dernier, un hydroxyde de silicium  $Si(OH)_4$ , est utilisé dans de très nombreux procédés de recherche et industriels pour sa capacité d'adsorption et sa facilité de mise en œuvre. La surface du gel de silice est composée de terminaison polaire Si-O-H, propice à l'adsorption de molécules polaires par une liaison hydrogène. Si le dioxygène peut être adsorbé sur le gel de silice, l'ozone est en revanche polaire et subit par ce fait une adsorption privilégiée. La très grande surface spécifique réactive, de l'ordre de  $100-1000m^2/g$ , du gel de silice nano poreux (et son utilisation à basse température) offre une grande capacité d'adsorption. Il s'agit d'un moyen efficace de purifier l'ozone, le dioxygène non adsorbé est alors évacué par pompage du gaz résiduel comme dans le cas de la liquéfaction. Une température proche de la température d'ébullition de l'ozone sert de catalyseur de l'adsorption et permet de stabiliser l'ozone et réduire sa décomposition en dioxygène. La désorption de l'ozone est ensuite possible en chauffant les billes de gel de silice.

Pour résumer, l'ozoneur qui équipe la MBE DCA de l'IJL est constitué d'un système de génération d'ozone par décharge corona (modèle AC Series de IN USA) et d'un système de collecte de l'ozone par adsorption sur billes de silice. Un schéma du système est représenté en Figure 42 (adapté de [141]). Le dioxygène utilisé est pur à 99% (Alpha 1) et injecté à 1,4 bar. Le dioxygène est ionisé entre les plaques en Titane du condensateur à décharge auxquelles on applique une tension de 3kV. La température lors de cette étape ne dépasse pas  $27^\circ C$ . Le mélange d'ozone et dioxygène obtenu circule dans le réservoir rempli de billes de gel de silice.

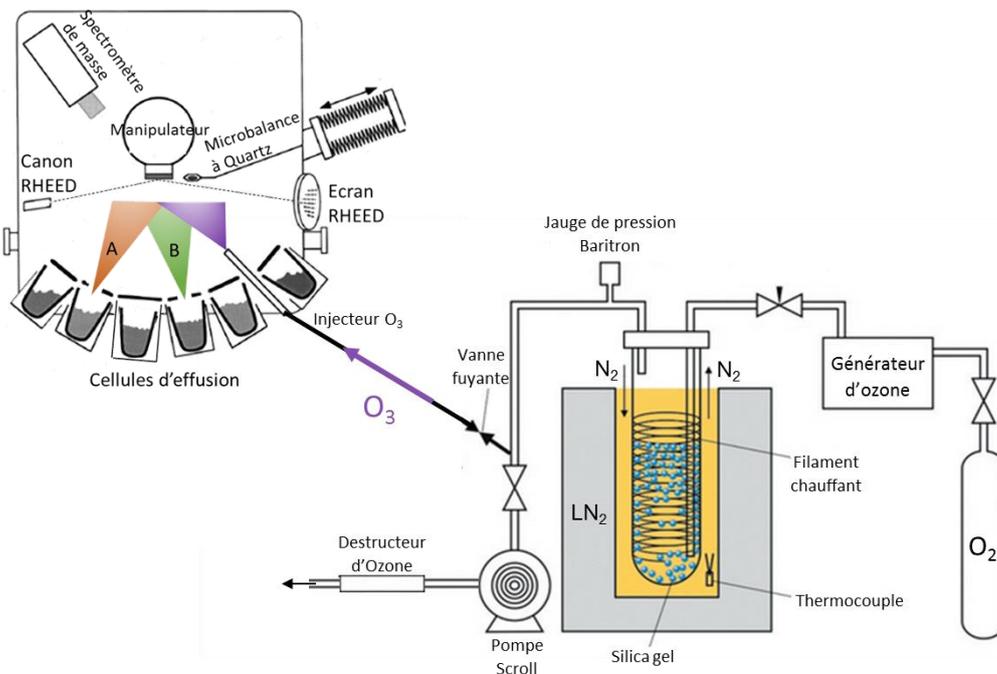


Figure 42 : Schéma du système ozoneur par adsorption sur gel de silice, et connexion à la chambre UHV de MBE. Adapté de [128])

Celles-ci, de 2-5mm de diamètre, présentent des pores de 20-30 Angström optimaux vis-à-vis de la taille des molécules d'ozone (2,2 Angström sur l'axe long, Figure 39) . Ces billes de silice sont confinées dans un réservoir en verre. Enfin, l'environnement du gel de silice est refroidi à l'azote liquide, et la température stabilisée grâce à un filament de chauffage et un jeu de PID à une valeur proche de la température d'ébullition de l'ozone. La température est mesurée par un thermocouple collé à l'extérieur du réservoir en verre et ne correspond pas précisément à la température des billes. Le fabricant a déterminé la valeur optimale mesurée sur ce thermocouple à  $-160^{\circ}\text{C}$  (113 K) pour l'adsorption et le stockage de l'ozone. Une pompe de type Scroll Edwards nXDS 6i évacue le gaz résiduel à travers un destructeur chimique d'ozone de type ODS-2 d'Ozone Solution. L'étape de génération et de stockage de l'ozone est fixée à 30 min, ce temps semble optimal pour stocker le maximum d'ozone à la surface des 130g de gel de silice. Nous montrons en Figure 43 la coloration progressive des billes par la couleur caractéristique de l'ozone bleu-indigo durant la collecte. La couleur n'évolue plus significativement au-delà de 20 min.

Le générateur d'ozone est alors éteint et purgé par un flux continu de dioxygène pendant une dizaine de minutes. Il est isolé du réservoir contenant les billes de silice par une vanne automatique. Ce réservoir est pompé en continu par la pompe Scroll pour permettre l'évacuation du dioxygène résiduel. La pression de base du système, hors période de stockage d'ozone, est de  $1 - 2 \cdot 10^{-3}$  mbar (1 - 2 mTorr). Lors de l'étape de pompage du dioxygène, la pression diminue de 1 - 10 mbar (1050mTorr) à environ  $1 \cdot 10^{-1}$  mbar (une centaine de mTorr). Il est impossible d'atteindre la pression de base du système à cause de la désorption continue de l'ozone, même sans chauffage. Précisons que l'ozone est maintenu à la même température,  $-160^{\circ}\text{C}$  au thermocouple. Ainsi stocké, l'ozone peut être conservé plusieurs heures, le souci sera de maintenir une pression basse. Nous avons observé un minimum de pression environ 1h après la fin de la collecte de l'ozone. Passé ce temps, la désorption de l'ozone semble s'intensifier et la pression remonte de plusieurs centaines de mTorr. La pression ne doit pas dépasser les 900mTorr pour que l'on puisse injecter l'ozone dans l'enceinte MBE.

L'injection d'ozone dans l'enceinte MBE est possible en augmentant et contrôlant la pression dans l'ozoneur. Pour cela l'ozone est progressivement désorbé des billes de gel de silice par chauffage. Une boucle de rétroaction de type PID permet de contrôler la pression via le courant circulant dans le filament de chauffage et donc de contrôler la désorption. Une atmosphère d'ozone est ainsi générée dans l'ozoneur avec un équilibre entre désorption et pompage puisque la pompe Scroll continue de fonctionner durant cette étape. Enfin, l'ozone est inséré dans l'enceinte MBE via un injecteur, focalisé sur le manipulateur et refroidi à l'eau afin de limiter la décomposition de l'ozone. De même, l'ozoneur étant trop imposant pour être

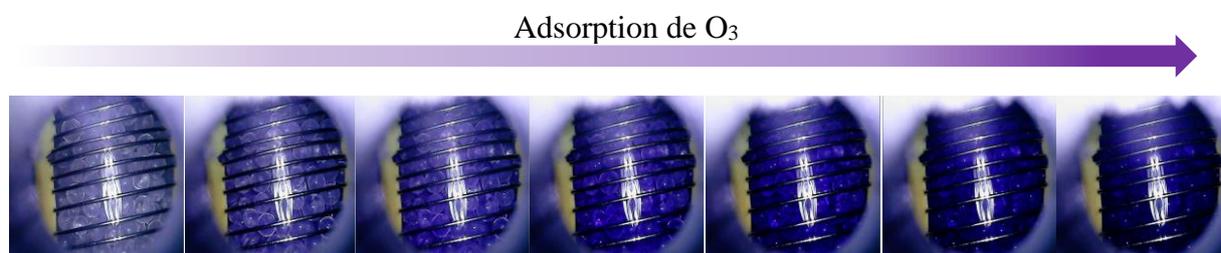


Figure 43 : Photos des billes de silice et évolution de leur couleur durant la collecte par adsorption de l'ozone.

apposé contre l'enceinte MBE, il est rapproché au maximum pour limiter la longueur de la ligne sous vide reliant l'ozoneur à l'injecteur. Celle-ci mesure environ 1m50 sur notre montage. L'injecteur est translatable dans l'enceinte MBE, pour nos dépôts sa position est fixée de manière à être aussi proche que possible du manipulateur sans créer d'effet d'ombrage des cellules d'effusion voisines.

Pour les dépôts, le choix par l'opérateur de la pression de dépôt (que l'on nommera  $P_{ox}$ ) est accompagné du choix de la pression dans l'ozoneur (noté  $P_{ozoneur}$ ). Pour réguler efficacement le flux d'ozone durant les dépôts une vanne fuyante rétroactionnée est ajoutée entre l'ozoneur et l'enceinte MBE (Figure 42). Dans le cas d'une vanne fuyante parfaite, ouvrable de 0% à 100% avec une très grande précision, nous serions capables de contrôler avec précision le flux d'ozone sans avoir à se soucier de  $P_{ozoneur}$ . Dans les faits, cette vanne n'est contrôlable que grossièrement et donc le choix de  $P_{ozoneur}$  a une réelle importance.

### 1.3.2 Le contrôle du flux d'ozone dans l'enceinte

Nous avons réalisé un ensemble de tests pour déterminer la pression  $P_{ozoneur}$  optimale, la précision du contrôle du flux, ainsi que la stabilité du système.

Il n'y a pas d'équipement spécifique pour mesurer le flux d'ozone directement, mais il est possible de mesurer la pression ( $P_{ox}$ ) proche de l'échantillon pendant l'injection. Notons que cette pression mesurée dans l'enceinte MBE est due à l'équilibre entre le pompage par la pompe turbo-moléculaire et le flux d'ozone injecté. Cette pression peut être assimilée à une pression partielle d'ozone, c'est la pression d'une atmosphère d'ozone quasi statique. Une jauge de pression insérable, installée à proximité du manipulateur, est utilisée pour cette lecture de pression. La pression mesurée par cette jauge est lue en temps réel par la boucle de rétroaction de la vanne fuyante pour stabiliser le flux. Nous avons pu vérifier la stabilité sur une durée supérieure à 3 heures, ce qui est largement suffisant pour un dépôt d'une centaine de nanomètres

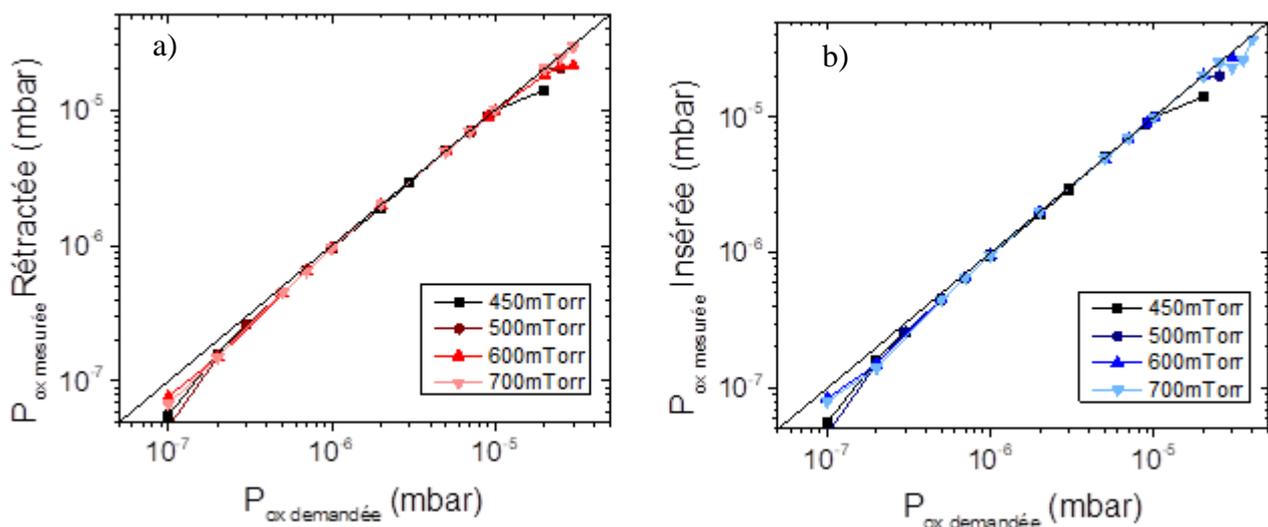


Figure 44 : Graphiques représentant les pressions stabilisées dans l'enceinte  $P_{ox}$  mesurée en fonction de  $P_{ox}$  demandée et cela pour la jauge rétractée a) et insérée b). Ces pressions stabilisées sont tracées pour plusieurs pressions d'ozoneur de 450mTorr à 700mTorr. L'égalité entre les pressions mesurées et demandées est indiquée en lignes noires. Des écarts avec les valeurs demandées (ligne noire) sont visibles à basses et hautes pressions pour les deux configurations, le système présente des difficultés à atteindre les pressions demandées.

par MBE. La fluctuation maximale observée sur  $P_{Ox}$  est de  $\pm 0,2 \cdot 10^{-x}$  mbar, où x est la valeur de décade renseignée par l'opérateur.

L'un des premiers tests réalisés est la vérification de  $P_{Ox}$  réellement mesurée ( $P_{Ox \text{ mesurée}}$ ) en fonction de  $P_{Ox}$  demandée par l'opérateur ( $P_{Ox \text{ demandée}}$ ) (Figure 44). L'étude a été faite sur la gamme de pression autorisée par le système pour  $P_{Ox}$ , soit entre  $9,9 \cdot 10^{-5}$  mbar et  $1,0 \cdot 10^{-7}$  mbar. Enfin le test a été fait pour plusieurs pressions  $P_{Ozoneur}$  et la jauge de pression étant insérable, ses deux positions de mesures ont également été testées, parquée (notée park) (Figure 44 a)) et insérée (notée In) (Figure 44 b)). Sur ces graphiques les droites d'équation  $P_{Ox \text{ mesurée}} = P_{Ox \text{ demandée}}$  sont indiquées en noires. Les courbes sont très semblables pour les deux positions de jauge, rétractée ou insérée, le système stabilise efficacement la pression d'ozone dans l'enceinte en respectant les pressions demandées. Des écarts entre  $P_{Ox \text{ mesurée}}$  et  $P_{Ox \text{ demandée}}$  apparaissent cependant pour les pressions extrêmes ( $P < 5 \cdot 10^{-7}$  mbar et  $P > 1 \cdot 10^{-5}$  mbar). En particulier aux hautes pressions le système n'a pas permis de dépasser  $3,0 \cdot 10^{-5}$  mbar. Ces limites sont fixées par l'ouverture de la vanne fuyante. Nous avons relevé l'ouverture de la vanne en % pour chaque ensemble de paramètres (pression ozoneur,  $P_{Ox}$  demandée et position de jauge) et présenté ces résultats en Figure 45. Il est visible sur ce graphique que la vanne ne fonctionne pas linéairement de 0% à 100% mais plutôt de 0% à 28%. Au-delà, la vanne ne régule plus finement son ouverture et des sauts importants d'ouverture sont possibles (de 28% à 100%). Ces sauts peuvent entraîner des instabilités du système pour  $P_{Ox} > 1,0 \cdot 10^{-5}$  mbar. A basse pression, le système semble bridé par le programme de commande puisqu'à  $1,0 \cdot 10^{-7}$  mbar la régulation semble encore efficace avec une ouverture d'environ 10%. Sur ce graphique nous pouvons observer que plus la pression  $P_{Ozoneur}$  est élevée plus la pression  $P_{Ox}$  maximale obtenue est élevée. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

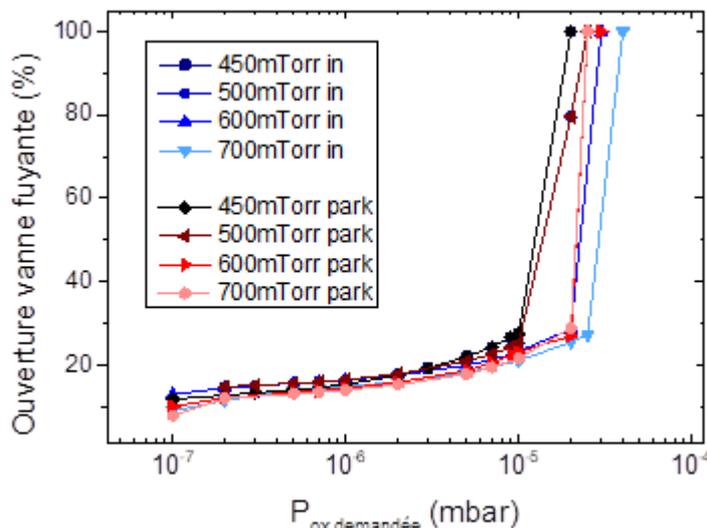


Figure 45 : Ouverture de la vanne de fuite de l'injecteur d'ozone en fonction des pressions demandées. Les courbes sont tracées pour différentes pressions d'ozoneur de 450mTorr à 700mTorr, et pour les deux positions de jauges BFM, insérée en bleu (noté in) et rétractée en rouge (noté park).

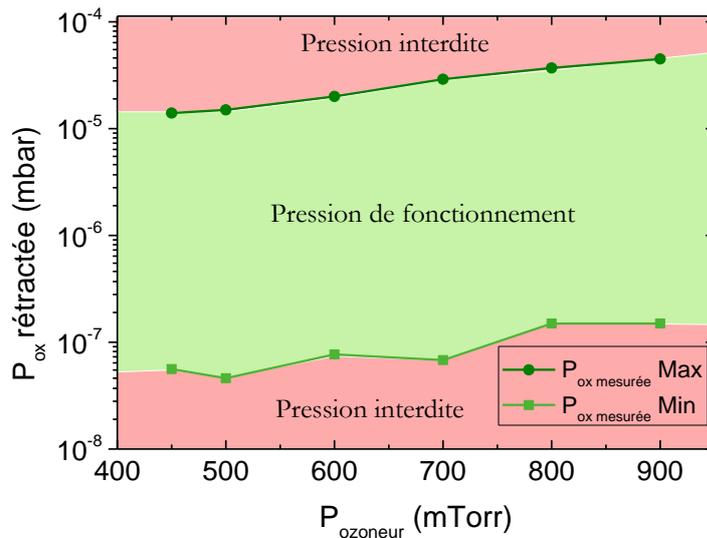


Figure 46 : Graphique représentant les limites de pressions basses (P<sub>ox</sub> Min en vert clair) et hautes (P<sub>ox</sub> Max en vert foncé) déterminées pour les différentes pressions d'ozoneur de 450mTorr à 900mTorr. Cela permet de visualiser les pressions d'ozone exploitables pour les dépôts.

Notons que les observations faites avec les positions insérée et rétractée de la jauge de pression sont équivalentes. Cependant des instabilités de pressions ont été observées lorsque la jauge est insérée ; dans cette géométrie la jauge est directement soumise au flux d'ozone, ce qui a pu occasionner instabilité de la jauge et des mises en défaut du système de régulation. Pour cette raison nous avons choisi de toujours travailler avec la jauge en position rétractée. Cette position rétractée a aussi l'avantage de diminuer l'impact de l'émission de chaleur de la jauge sur les mesures du QCM.

Nous avons résumé en Figure 46 les pressions P<sub>ox</sub> maximales et minimales obtenues pour différentes pressions de l'ozoneur (P<sub>ozoneur</sub>). Ce graphique montre que l'intervalle de pression d'ozone réellement possible dans l'enceinte MBE est de 6,0.10<sup>-8</sup> mbar à 3,0.10<sup>-5</sup> mbar. Augmenter P<sub>ozoneur</sub> permet d'augmenter la pression oxydante maximale que l'on peut injecter dans l'enceinte MBE. Cependant, l'instabilité est toujours présente au-dessus de 1.10<sup>-5</sup> mbar à cause de la vanne de fuite. Nous avons donc préféré fixer pour tous nos dépôts P<sub>ozoneur</sub> à 600 mTorr afin de pouvoir balayer une plage de pression la plus grande sans problème de stabilité.

### 1.3.3 Evaluation de la concentration d'ozone

Une question importante à ce stade concerne la teneur en ozone du gaz injecté dans l'enceinte. En effet, même si tout est mis en œuvre pour évacuer le dioxygène lors du stockage de l'ozone et pour limiter la décomposition de ce dernier avant l'injection dans l'enceinte d'épitaxie, il est impossible d'avoir 100% d'ozone adsorbé par les billes de silice et aucune décomposition de l'ozone. A la sortie de l'injecteur, le gaz est donc davantage un mélange de dioxygène et d'ozone que de l'ozone pur. Dans un souci de reproductibilité, il peut être intéressant de connaître la concentration en ozone de ce mélange. Deux méthodes peuvent être envisagées pour la déterminer :

- ◆ Celle dite de **décomposition thermique** dont le principe consiste à comparer les paramètres thermodynamique (P, V, T) d'un gaz avant et après une décomposition forcée thermiquement. Cela permet de remonter, grâce aux équations d'état et aux équations des réactions chimiques, à la quantité de matière réactive (l'ozone). La différence de quantité de particules avant et après décomposition ( $\Delta N$ ) est reliée à la quantité initiale d'ozone ( $n_{O_3}$ ) par la relation :  $\Delta N = \frac{1}{2} n_{O_3}$
- ◆ L'utilisation d'un **spectromètre de masse** dont la conception permet d'analyser la composition de gaz résiduels. Cette analyse est faite en ionisant les molécules du gaz grâce à un filament émetteur d'électrons et en faisant passer les ions ainsi créés à travers un analyseur quadripolaire. La mesure est faite par un détecteur en sortie de l'analyseur. La détection de l'ozone nécessite donc qu'il ne se décompose pas avant d'atteindre le détecteur du spectromètre.

La décomposition thermique est la méthode la plus précise, l'état initial y est gardé à distance de toute source énergétique pouvant catalyser la destruction de l'ozone. Une fois l'état initial déterminé (P, V, T et N) le gaz est chauffé jusqu'à décomposition totale de l'ozone. En revanche le principe de fonctionnement du spectromètre de masse impose l'ionisation des molécules et un risque important de décomposition de l'ozone avant d'atteindre le détecteur. Une mesure de concentration d'ozone par un spectromètre de masse minimise toujours la concentration réelle d'ozone du gaz initial. Ces deux méthodes ont été utilisées pour déterminer le taux d'ozone adsorbé par le gel de silice par S. Migita *et al.* [140] dans un système ozoneur similaire au notre. La concentration mesurée par décomposition thermique atteignait  $93 \pm 4\%$  (prouvant l'efficacité de la discrimination de l'adsorption par les billes de silice). La concentration d'ozone mesurée dans les mêmes conditions avec un spectromètre de masse était en revanche de  $64 \pm 7\%$ .

Notre enceinte MBE DCA étant équipée d'un spectromètre de masse RGA 200 SRS nous avons réalisé des mesures avec celui-ci durant des dépôts d'oxydes afin d'évaluer la quantité d'ozone injectée. Cependant ces mesures n'ont pu être concluantes. Une mesure est montrée en exemple pour une atmosphère oxydante à  $P_{ox} = 6,5 \cdot 10^{-6}$  mbar en Figure 47. Ce

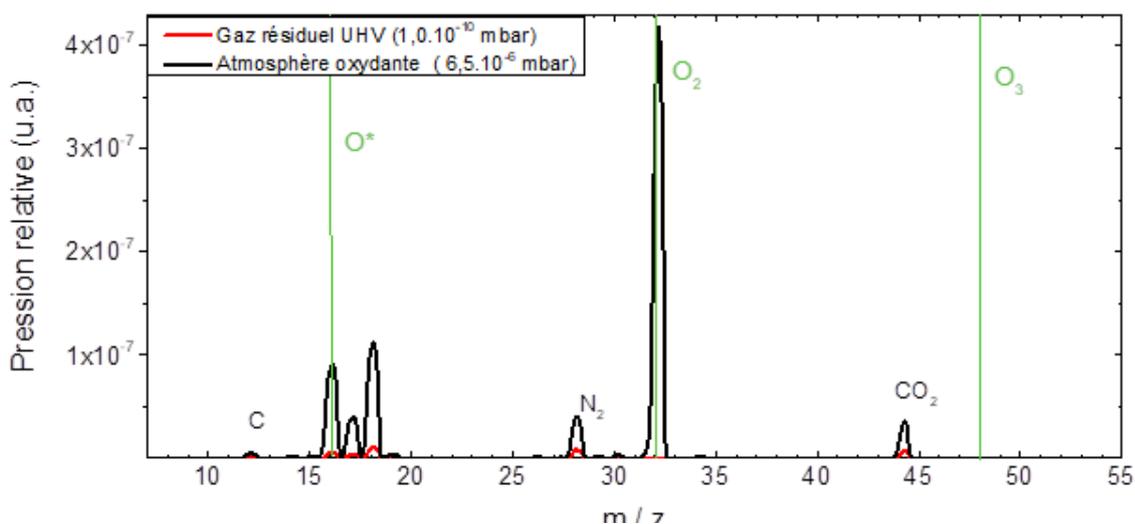


Figure 47 : Spectres des gaz résiduels en noir et de l'atmosphère oxydante injectée en rouge. Les composants oxydants O, O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> sont indiqués en vert. Les polluants non souhaités sont en noir (C, N et CO<sub>2</sub>). L'absence du pic d'ozone (O<sub>3</sub>) révèle un biais de mesure pour cette molécule par spectromètre de masses.

graphique représente la pression relative en fonction de la variable de sélection  $m/e$ . Sur cette même figure une analyse du gaz résiduel à  $1.10^{-10}$  mbar est indiquée en rouge. La sélection des ions lors de l'analyse se faisant par l'accélération des ions par des forces de Coulomb, la variable de sélection s'écrit  $m/e$ , avec  $m$  la masse de l'ion exprimée en nombre de masse atomique, et  $e$  sa charge en nombre de charge élémentaire. Les ions sont majoritairement monochargés ( $e=1$ ) et dans nos observations rien ne laisse supposer la présence d'ions multichargés. Dans ce cas le rapport  $m/e$  vaut 16 ( $O^*$ ), 32 ( $O_2$ ) et 48 ( $O_3$ ) pour l'oxygène atomique, le dioxygène et l'ozone respectivement. Ces rapports sont indiqués en vert en Figure 47.

Pendant l'injection d'ozone, aucun pic dû à la détection directe de l'ozone n'est visible. En revanche, un important pic de  $O_2$  à  $m/e = 32$  est obtenu. De même, des pics dus à l'oxygène monoatomique sont visibles à  $m/e = 16, 17$  et  $18$ . La présence d'oxygène monoatomique suggère une décomposition de l'ozone par l'ioniseur du spectromètre. En faisant l'hypothèse que l'ensemble de l'oxygène monoatomique détecté par le spectromètre est dû à la décomposition de l' $O_3$ , nous obtenons une évaluation de la concentration d'ozone de 50-60%. Il est cependant difficile de discuter ces concentrations extrapolées. Qu'il s'agisse d'une valeur réelle ou d'un minimum, seule une mesure par décomposition thermique peut le confirmer. Cette mesure a été envisagée mais les risques d'inhalation d'ozone (toxique) lors de la manipulation n'ont pas pu être écartés et la mesure n'a pas encore pu être réalisée.

## 2. Microscopie électronique, caractérisations structurales et chimiques

La microscopie électronique en transmission (TEM) permet de visualiser dans l'espace direct la structure à l'échelle atomique. C'est un outil particulièrement puissant dans le cadre de ce travail pour l'observation des différents variants et l'étude des déplacements atomiques, en particulier des terres rares.

Nous allons préciser ici le mode de préparation des lames minces par FIB puis le mode opératoire utilisé en microscopie électronique pour la caractérisation structurale fine des films. L'observation et l'étude des déplacements de terres rares ayant nécessité le développement d'un programme d'analyse d'images, nous en détaillerons également le principe. L'analyse chimique par Spectroscopie par perte d'énergie des électrons (EELS) est abordée à la fin de cette section.

### 2.1 Préparation des lames minces par gravure ionique

En microscopie électronique à transmission, un faisceau d'électrons de grande énergie ( $E \geq 100\text{keV}$ ) doit traverser la matière à imager. Cette transmission n'est possible que si les électrons sont envoyés sur une lame mince d'épaisseur  $e < 100\text{nm}$ . Pour assurer des observations optimales, des lames minces d'épaisseur de 40 à 80 nm sont préparées par gravure par faisceau d'ions focalisés (FIB).

Une enceinte FIB Helios Nanolab 600i de FEI est équipée de deux canons : un canon à électrons pour imager la surface de l'échantillon et un canon d'ions  $Ga^+$  pour la gravure du

matériau et son amincissement. Deux sources de Pt et W sont également disponibles pour permettre des dépôts de protection. Le mode opératoire a été développé à l'IJL et adapté pour chaque substrat utilisé.

Le choix de la direction d'observation du matériau en TEM, appelé l'axe de zone, est crucial avant de commencer la préparation de la lame car l'orientation de la lame déterminera l'axe de zone. Il est possible de corriger l'imprécision d'angle lors de l'observation TEM, mais cela dans la limite de la transmission des électrons à travers l'épaisseur à sonder. Pour l'ensemble de nos observations, nous avons choisis l'axe de zone  $[010]_{pc}$  des films minces et superréseaux. Cette direction a l'avantage de mettre en évidence directement la face des mailles pseudocubiques ainsi que la composante principale des déplacements des atomes de terres rare. Rappelons que le TEM image des colonnes atomiques et non une simple surface.

Les films minces et superréseaux sont recouverts avant préparation des lames minces d'une couche de carbone pulvérisée ( $\sim 10$  nm) pour rendre la surface de l'échantillon conductrice, puisque les vanadates de terres rares ainsi que les substrats utilisés (STO, DSO, LSAT) sont tous isolants. Ils se chargent donc facilement sous les faisceaux d'électrons et d'ions, ce qui complique la préparation, voire la rend impossible à cause d'une dérive des images. On a pu constater une dérive acceptable sur plusieurs échantillons non recouverts de carbone, cependant nous avons rapidement décidé de rendre la métallisation au carbone systématique pour faciliter la réalisation des lames.

Des images MEB des différentes étapes de préparation des lames minces sont montrées en Figure 48. La tranche de la lame mince (en surface de l'échantillon) est protégée, avant la gravure, par un dépôt de Pt de surface  $2 \times 15 \mu\text{m}$  (Figure 48 a). Ce dépôt est réalisé en deux étapes : un dépôt lent de  $0,2 \mu\text{m}$  d'épaisseur (10min) pour assurer une bonne adhérence en surface, puis un dépôt plus rapide de  $1,8 \mu\text{m}$  supplémentaire (8 min), soit  $2 \mu\text{m}$  au total.

La découpe de la lame se fait par une succession de gravures de part et d'autre de la couche de Pt avec un faisceau d'ions très énergétique à 30kV. On creuse ainsi des tranchées de

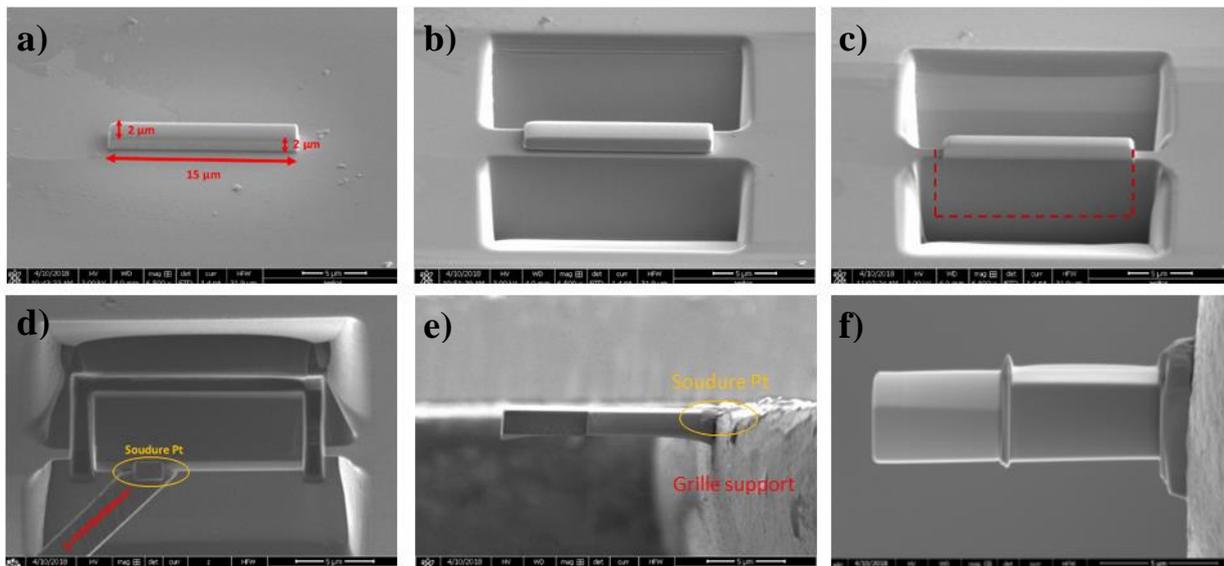


Figure 48 : Etapes de préparation d'une lame mince par FIB, ici pour un film mince de PVO sur STO. Dépôt d'une couche protectrice de Pt (a). Gravure de profondes tranchées de part et d'autre de la lame mince (b). Découpe de la lame mince par gravure (c). Extraction de la lame mince avec le micromanipulateur (d). Soudure de la lame à la grille support (e). Amincissement final de la lame jusqu'à être translucide au faisceau d'électrons (f).

dimensions  $10 \times 20 \mu\text{m}$  et  $10 \mu\text{m}$  de profondeur (Figure 48 b). Un premier amincissement à  $1,5 \mu\text{m}$ , en diminuant l'intensité du faisceau, est fait avant la découpe effective de la lame mince (Figure 48 c). Le retrait de la lame est réalisé grâce à un micromanipulateur en Pt, un dépôt de Pt servant de soudure entre la lame et ce manipulateur (Figure 48 d). La lame est alors définitivement soudée à la grille support de lame par un nouveau dépôt de Pt (Figure 48 e). L'amincissement final peut alors avoir lieu en diminuant toujours l'intensité du faisceau d'ions au fur et à mesure. La diminution du courant diminue l'efficacité de la gravure mais augmente la finesse et la propreté de celle-ci. C'est pourquoi les premières gravures sont effectuées avec une intensité du faisceau d'ion  $\text{Ga}^+$   $I = 790 \text{ pA}$  et les dernières à  $I = 80 \text{ pA}$ .

Une dernière étape de gravure a lieu en diminuant cette fois-ci la tension appliquée aux ions, de  $5 \text{ kV}$  jusque progressivement  $1 \text{ kV}$ . A cette tension, la gravure n'est plus efficace, on parlera plutôt de balayage de la surface de la lame. Le but est d'enlever la couche s'étant potentiellement amorphisée en surface pendant les gravures à haute énergie. En effet, la gravure à haute énergie génère un désordre structural en surface et parfois des phénomènes de redépôt. Or, si cette couche amorphe reste sur la lame, les observations TEM et STEM peuvent être compromises. La lame amincie et nettoyée doit finalement être translucide sous un faisceau d'électrons à  $5 \text{ keV}$  (Figure 48 f).

La nature des substrats est très importante car ils représentent 98% du matériau gravé. Nous avons pu constater une différence de comportement en particulier entre  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{DyScO}_3$ . Pour ce dernier, la gravure à  $30 \text{ kV}$  est plus rapide que pour STO. En revanche,  $\text{DyScO}_3$  est moins sensible aux faisceaux d'ions d'énergie inférieur ou égale à  $5 \text{ kV}$ . Il est donc nécessaire d'amincir de façon idéale à haute énergie en diminuant rapidement l'intensité. Le nettoyage à  $5 \text{ kV}$  est aussi plus long que sur STO.

## 2.2 Imagerie par microscopie électronique (TEM et STEM)

Les observations TEM et STEM (Microscope Electronique en Transmission à balayage) sont réalisées avec un Microscope JEOL ARM 200F Cold FEG à l'IJL. L'énergie du faisceau d'électrons est de  $200 \text{ keV}$ . A cette tension, en mode STEM, sa résolution est officiellement de  $80 \text{ pm}$ , grâce à une grande stabilité et cohérence de la source d'électrons refroidie, ainsi qu'à la correction des aberrations sphériques et d'astigmatisme. Nous verrons qu'en réalité ce microscope permet d'atteindre une résolution inférieure à la résolution annoncée, de l'ordre de  $10 \text{ pm}$ . En revanche, il n'est pas possible avec cet équipement d'avoir une mesure précise des paramètres de maille comme cela est le cas en diffraction des rayons X. Le porte échantillon de ce microscope permet de régler la direction de l'axe de zone jusqu'à  $-25^\circ/+25^\circ$ . Avant l'observation, la lame mince est bombardée par des électrons à faible énergie afin de décharger sa surface.

L'acquisition des images se fait en configuration TEM et STEM, avec pour cette dernière le choix du mode de détection : ABF (Annular Bright Field) ou HAADF (High-Angle Annular Dark Field). Ces modes en STEM permettent d'être sélectif en élément chimique et d'offrir un contraste dépendant du numéro atomique des atomes imagés (Z). Le mode ABF consiste à récupérer les électrons transmis les plus proches de l'axe optique, et donc les électrons transmis les plus énergétiques. L'ABF est autant sensible aux atomes légers que lourds. A l'inverse, le mode HAADF consiste à collecter les électrons les plus éloignés de l'axe

optique, les moins énergétiques ayant subi une diffusion. Cette détection est sensible aux atomes les plus lourds ( $Z$  élevé).

### 2.3 Analyse des déplacements des terres rares

Nous avons choisi de faire les observations TEM et STEM selon l'axe de zone  $[010]_{pc}$  afin de différencier les trois variants sur les images mais également de pouvoir observer et étudier séparément leurs déplacements  $X_5^-$  des terres rares. Cet axe de zone exprimé en repère pseudocubique correspondra, dans le repère orthorhombique  $Pbnm$  des  $RVO_3$ , à l'axe de zone  $[001]_{Pbnm}$  lors de l'observation d'un variant  $V_I$ , et à l'axe de zone  $[110]_{Pbnm}$  lors de l'observation des variants  $V_{II}$  et  $V_{III}$ . La microscopie électronique (TEM/STEM) est une méthode d'analyse volumique : l'observation faite n'est pas celle d'un atome mais de colonnes atomiques. De ce fait, l'utilisation de projections des positions atomiques peut être utile afin de se représenter les observations faites en TEM et STEM à l'échelle atomique.

Deux projections correspondantes aux axes de zones  $[001]_{Pbnm}$  et  $[110]_{Pbnm}$  sont montrées en Figure 49 a) et b) respectivement. La structure utilisée pour ces projections est celle de PVO mais la situation est semblable pour tous les  $RVO_3$ . Les contours de la maille pseudocubique sont affichés en rouge et ceux de la maille orthorhombique en noir. Ces axes de zone permettent d'obtenir des colonnes atomiques de terres rares discernables des autres espèces chimiques. En revanche, l'alignement des terres rares est différent entre les deux axes de zones à cause du déplacement des terres rares  $X_5^-$ . Selon  $[001]_{Pbnm}$ , deux colonnes atomiques de R sont proches l'une de l'autre sans se superposer parfaitement, cela n'est pas le cas selon  $[110]_{Pbnm}$  où une unique colonne atomique de R est observée. Dans cette dernière configuration, le déplacement des terres rares est parfaitement discernable (flèches jaunes Figure 49 b)). L'observation sur  $V_I$  sera donc discernable de  $V_{II}$ .

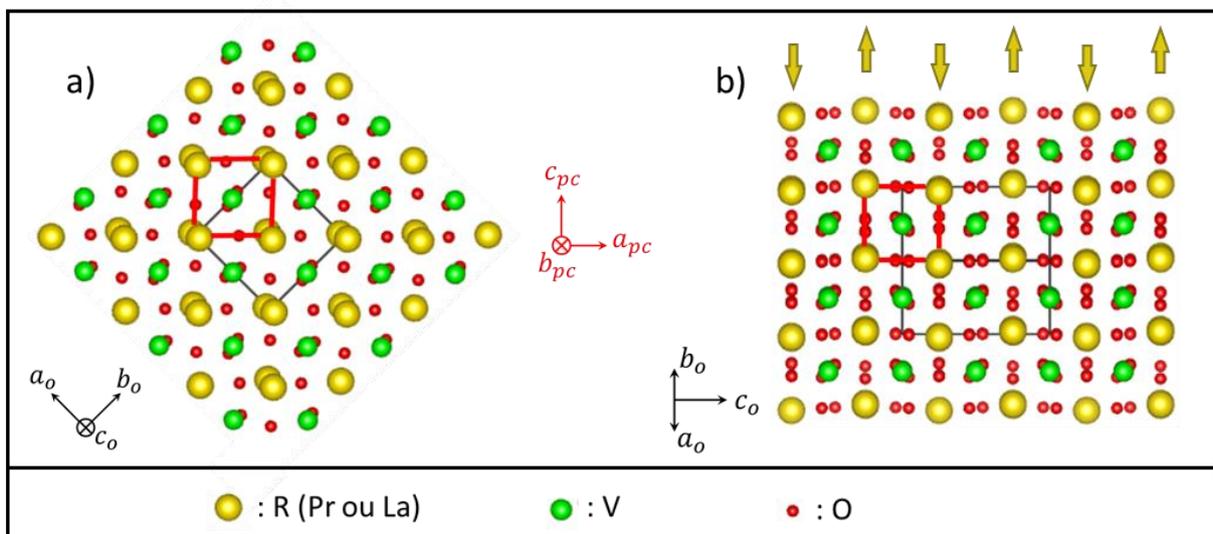


Figure 49 : Projection de  $RVO_3$  (ici PVO) selon les axes de zone  $[001]_{Pbnm}$  (a) et  $[110]_{Pbnm}$  (b). Pour ce dernier axe de zone le déplacement  $X_5^-$  des terres rares est visible (flèches jaunes). Les contours de la maille orthorhombique sont représentés en noir et les contours de la maille pseudocubique en rouge. (VESTA)

Les trois variants auront une signature différente. Une représentation des colonnes atomiques de terres rares est donnée pour chacun d'eux en Figure 50. Des représentations schématiques des observations faites en STEM pour ces variants sont également indiquées :

- ◆ Dans le cas d'un variant  $V_I$  (Figure 50 a)), l'observation est faite selon la direction d'antiphase du déplacement  $X^{5-}$ . Une superposition imparfaite de deux colonnes atomiques de Pr entrainer en STEM la détection d'une position moyenne, le déplacement  $X^{5-}$  n'est pas détectable.
- ◆ Dans le cas d'un variant  $V_{II}$  (Figure 50 b)), la direction d'antiphase du déplacement  $X^{5-}$  est dans le plan image et dans le plan d'épitaxie. Le déplacement  $X^{5-}$  est observé selon la direction de croissance  $[001]_{pc}$ .
- ◆ Pour le variant  $V_{III}$  (Figure 50 c)), la direction d'antiphase du déplacement  $X^{5-}$  est encore dans le plan image mais cette fois ci hors plan d'épitaxie. Le déplacement est donc détecté dans le plan.

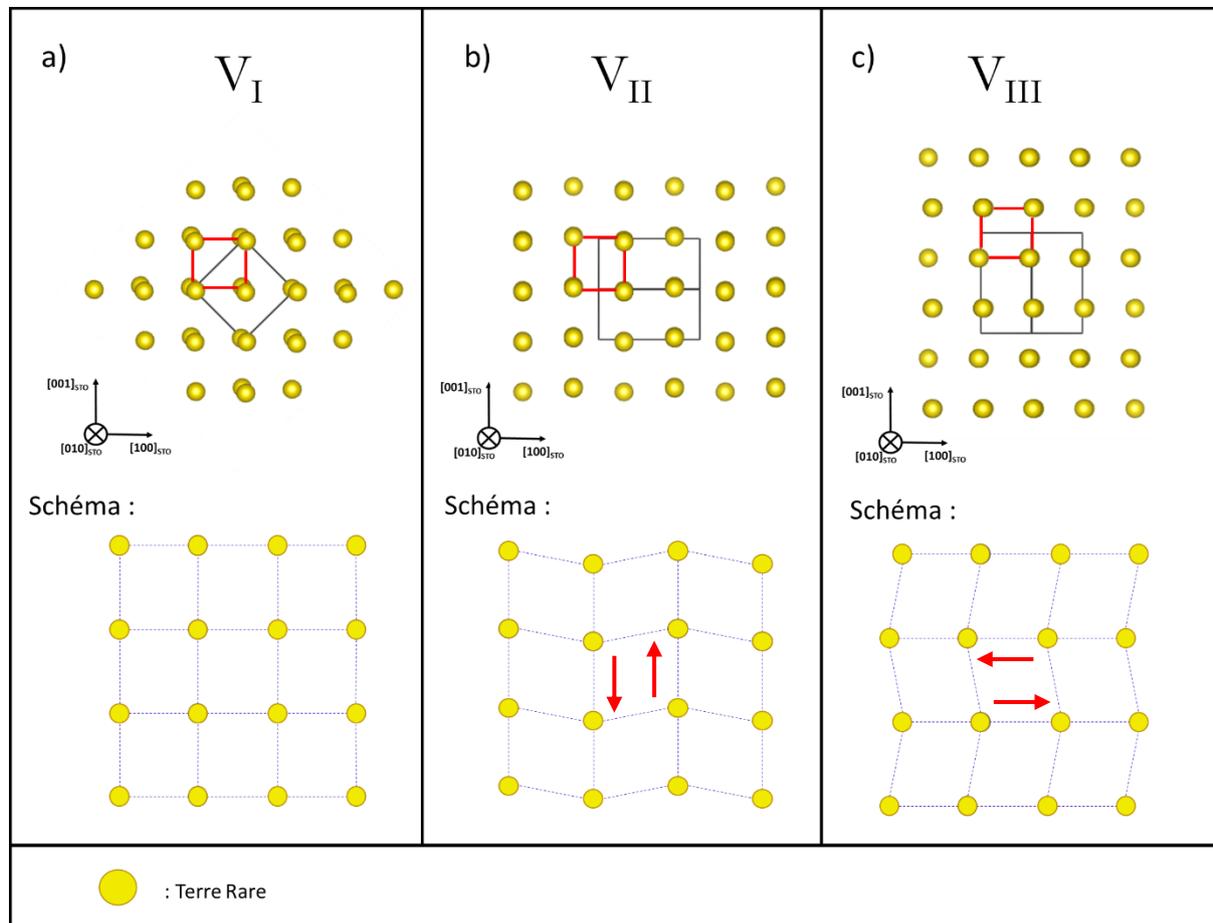


Figure 50 : Projection des positions des Terres rares (ici Pr) pour les trois variants  $V_I$  a),  $V_{II}$  b) et  $V_{III}$  c) pour un axe de zone  $[010]_{STO}$  (pc). Les positions représentées sont les positions réelles des atomes de Pr pour PVO. La maille orthorhombique primitive Pbnm est indiquée en noir et la maille pseudocubique en rouge. Les schémas en dessous représentent les colonnes atomiques telles qu'attendues en observation STEM. Les déplacements sont amplifiés pour plus de visibilité.

Relever les positions atomiques, ou plutôt les positions des colonnes atomiques de R, permet d'analyser le déplacement  $X_5^-$  et d'identifier les variants en utilisant le Tableau 5 ci-dessous. L'analyse des deux modes de déplacement (selon  $[001]_{pc}$  et  $[100]_{pc}$ ) est donc nécessaire pour déterminer le variant observé.

|                  | Déplacement selon $[001]_{pc}$ | Déplacement selon $[100]_{pc}$ |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| V <sub>I</sub>   | Non                            | Non                            |
| V <sub>II</sub>  | Oui                            | Non                            |
| V <sub>III</sub> | Non                            | Oui                            |

Tableau 5 : Résumé des observations des déplacements  $X_5^-$  des terres rares attendus en STEM hors plan (selon  $[001]_{pc}$ ) et dans le plan (selon  $[100]_{pc}$ ) pour les trois variants.

Le programme Mathematica développé durant ce travail de thèse pour l'analyse des déplacements atomiques  $X_5^-$  permet de déterminer les positions des terres rares d'une image STEM. L'image analysée doit être préférentiellement une image HAADF, les terres rares étant les atomes les plus volumineux des  $RVO_3$ . Un exemple d'analyse d'une image STEM HAADF

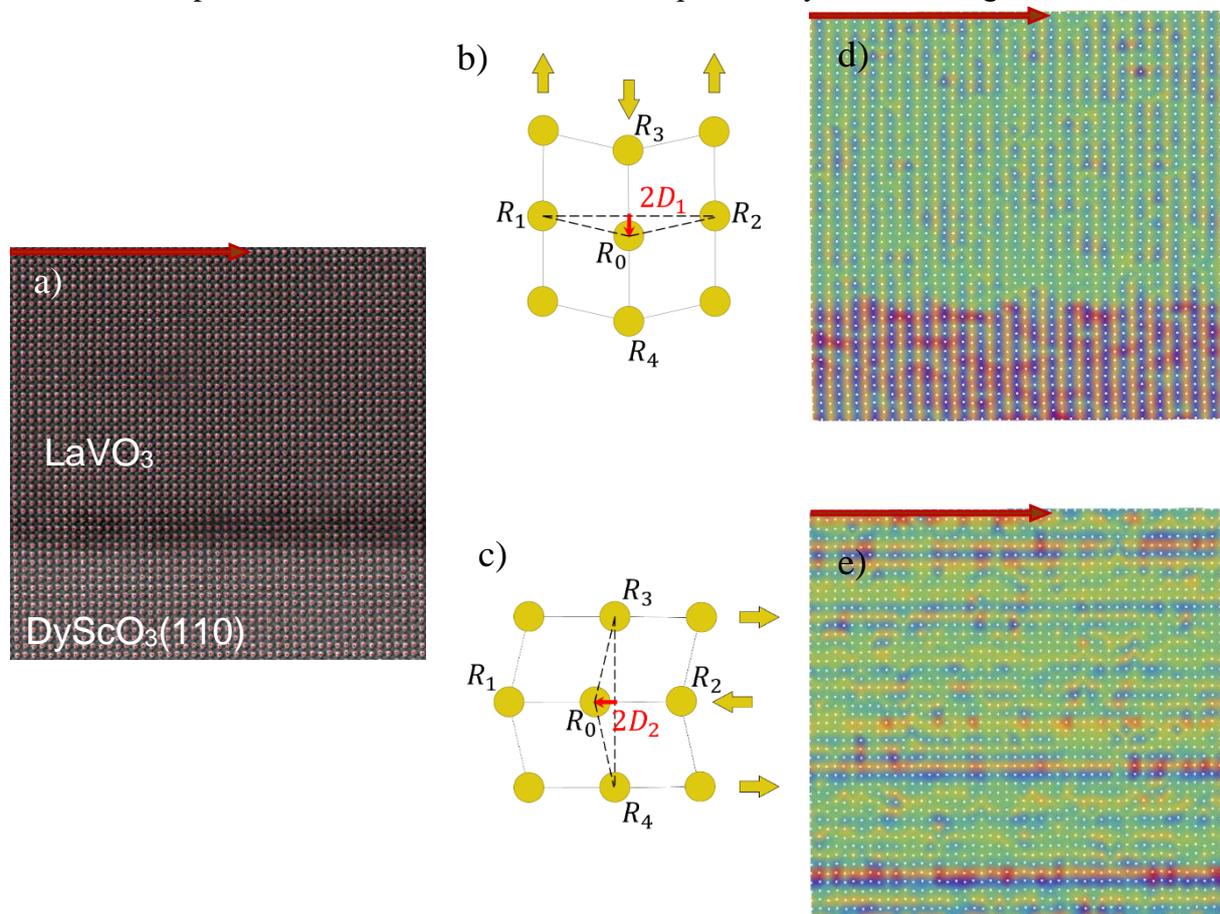


Figure 51 : Principe de détection des déplacements des terres rares avec l'exemple d'une image STEM d'interface entre un film de LVO et un substrat DSO(110). (a) Image STEM HAADF brute et positions des terres rares (Dy et La) relevées par le programme (points rouges). (b) Schéma du principe de détection du déplacement hors plan,  $D_1$ . (c) Schéma du principe de détection du déplacement dans le plan,  $D_2$ . (d) et (e) respectivement les cartographies des déplacements des terres rares hors plan et dans le plan. Le balayage de l'image STEM lors de son acquisition (flèche rouge) fausse l'analyse des déplacements dans le plan et induit un bruit de fond à la mesure.

est montré en Figure 51 avec en a) l'image brut et les positions atomiques de R relevées par le programme en rouge. Cet exemple est celui d'un dépôt de LVO sur un substrat de DSO(110), l'axe de zone est  $[1-10]_{\text{DSO}}$ . Chaque position atomique  $R_0$  est ensuite comparée aux positions voisines afin de détecter un déplacement hors plan ou dans le plan d'épitaxie comme schématisé en Figure 51 b) et c) respectivement. Pour analyser le déplacement hors plan de  $R_0$ , les positions des voisins  $R_1$  et  $R_2$  sont utilisées en référence. Le déplacement vertical associé à  $R_0$  est  $D_1$ . Pour analyser le déplacement dans le plan de  $R_0$ , les positions des voisins  $R_3$  et  $R_4$  sont utilisées en référence. Le déplacement horizontal associé à  $R_0$  est  $D_2$ . Deux cartographies en échelle de couleur sont alors construites, la première avec les valeurs de  $D_1$  associées à chaque position atomique (Figure 51 d)) et la seconde avec  $D_2$  (Figure 51 e)). Le DSO(110) observé selon l'axe de zone  $[1-10]$  est équivalent à un variant  $V_{\text{II}}$  avec un déplacement hors plan des terres rares nettement visible en Figure 51 d). Dans ce cas, aucun déplacement dans le plan n'est attendu en Figure 51 e) pour le substrat : les observations des déplacements dans cette direction sont attribuées au bruit de mesure et en particulier à la direction de scan de l'image STEM. Cette direction est représentée par les flèches rouges sur les cartographies. Chaque ligne de scan peut être légèrement décalée par rapport à ces voisins dans le plan induisant un artefact sur le déplacement des terres rares dans le plan. Un bruit de mesure sera donc toujours présent sur nos analyses des déplacements dans le plan. Cela n'est pas le cas pour l'analyse des déplacements hors plan.

Notons que la superposition de plusieurs variants dans l'épaisseur de la lame mince peut conduire à une diminution apparente de l'amplitude du déplacement localement.

## 2.4 Analyse chimique : spectroscopie par perte d'énergie d'électron (EELS)

Le microscope électronique permet également de réaliser des analyses spectroscopiques pour caractériser chimiquement les matériaux de la lame mince. Ce couplage avec un microscope électronique (mode d'imagerie) est avantageux puisqu'il permet de combiner l'analyse chimique avec une résolution spatiale atomique. Deux mesures existent couramment : l'EDX (Energy-Dispersive X-Ray) et l'EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). Toutes deux permettent d'avoir la résolution atomique.

Lorsque la lame mince est bombardée par un faisceau d'électrons, une grande partie des électrons sont transmis en ayant subi des interactions élastiques, ce sont les électrons diffractés. Une faible proportion des électrons incidents subit en revanche des interactions inélastiques, ils transmettent une partie de leur énergie à la matière et sont faiblement déviés. Les différents électrons et rayonnements émis par interaction électron-matière sont représentés en Figure 52. L'EELS consiste à analyser cette perte d'énergie pour identifier des seuils de transition quantiques des éléments chimiques. L'analyse EELS est simple à mettre en œuvre puisque les électrons à analyser sont tous transmis dans la même direction ou presque. Cette faible dispersion permet une mesure très précise. La résolution en EELS est de l'ordre de 0,2eV à 1eV. L'EDX consiste à analyser l'énergie des rayons X émis par la matière. Ces photons sont émis dans toutes les directions ce qui rend plus complexe la détection et l'analyse. La résolution de l'EDX est moins bonne que pour l'EELS, de 10eV à 20eV. Notons que pour les deux méthodes, la résolution atomique est directement possible grâce à la taille du faisceau incident de 0,078nm du mode STEM du microscope.

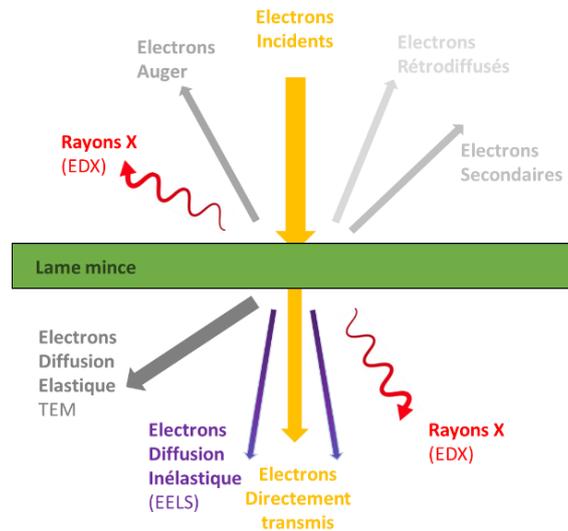


Figure 52 : Schéma des électrons et rayonnements émis dus aux interactions électrons matière. Les électrons EELS sont faiblement déviés du faisceau incident tandis que les rayons X (EDX) sont émis dans toutes les directions.

L'EELS est mieux adaptée à l'analyse d'éléments chimiques légers ayant des seuils énergétiques proches les uns des autres comme c'est typiquement le cas pour les oxydes. Par exemple, les atomes de Vanadium et d'Oxygène présentent deux seuils très proches :

$$V^{3+} : L_{3,2} = 515 - 525 \text{ eV}$$

$$O : K = 532 \text{ eV}$$

$$\Delta E = 7 - 17 \text{ eV}$$

Ces deux seuils ne peuvent être discriminés en EDX, tandis que l'EELS le permet. C'est une des raisons pour lesquelles nous avons choisi cette technique pour l'analyse chimique des échantillons de ce travail.

### 3. Mesures des propriétés de transport

Outre la caractérisation structurale des films et superréseaux réalisés, l'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés ferroélectriques de ces derniers. Il s'agit donc en particulier de mesurer la polarisation électrique et les champs coercitifs. Historiquement, le moyen le plus simple est l'utilisation d'un circuit dit "Sawyer-Tower". Le principe de la mesure consiste à connecter le film ferroélectrique en série avec un condensateur de référence.

Cette mesure repose sur le principe que deux condensateurs en série ont la même charge. Ainsi, la tension aux bornes du condensateur de référence est liée à la polarisation du film étudié. Toutefois, cette méthode nécessite de connaître parfaitement le condensateur de

référence et celui-ci doit être adapté à chaque échantillon (capacité suffisamment petite pour éviter les interférences mais suffisamment grande pour la chute de tension aux bornes du film).

Une méthode, sans condensateur de référence, consiste à appliquer une tension aux bornes du film (toujours considéré comme un condensateur) et de mesurer simultanément la réponse en courant pour déterminer la polarisation électrique en fonction de la tension appliquée. Cette méthode est celle que nous avons retenue pour monter un banc de mesure original à l'IJL permettant des mesures ferroélectriques, sous champ magnétique variable et à température variable.

### 3.1 Dispositifs expérimentaux des mesures de transport

L'étude de la ferroélectricité des superréseaux de  $\text{RVO}_3$  nous a conduit à développer notre propre dispositif expérimental pour les mesures électriques. Etant données les caractéristiques des systèmes qui nous intéressent, ce dispositif doit répondre à un certain nombre de critères vis-à-vis de plusieurs grandeurs physiques :

1. La température : il est nécessaire de refroidir les superréseaux à des températures inférieures à la température de Néel de LVO et PVO ( $T_{\text{Néel}} \approx 130\text{K} - 150\text{K}$ ). Par ailleurs, plus on refroidit le système, plus on minimise les courants de fuite des isolants, ce qui peut s'avérer utile.
2. La tension : elle doit être suffisante pour renverser et saturer la polarisation ferroélectrique des superréseaux. En considérant le champ électrique coercitif (de renversement) prédit par J. Varignon *et al.* [6], nous estimons qu'une tension de  $-150\text{V} / +150\text{V}$  est nécessaire. Cette tension doit être stable dans cette gamme. Des tensions sinusoïdales doivent pouvoir être également ajoutées jusqu'à des fréquences de quelques dizaines de kHz.
3. L'intensité : le courant de renversement de la polarisation à mesurer est faible (de l'ordre du nA), il est donc nécessaire d'amplifier son signal avant l'analyse.
4. Le bruit et l'imprécision : l'ensemble du dispositif expérimental doit être connu et caractérisé afin que son « identité électrique » puisse être corrigée ou soustraite aux mesures. Cela est d'autant plus important que le signal d'intensité à mesurer est très faible.
5. Le champ magnétique : la possibilité d'une étude sous champ magnétique est un plus pouvant permettre d'étudier un éventuel comportement magnétoélectrique.

Ce dispositif doit nous permettre de faire des mesures de la polarisation des superréseaux : il s'agit de mesure dites PE-Loop et PUND dont les principes sont détaillés par la suite. Il est également nécessaire que le dispositif soit adapté à des mesures I-V statiques, pour vérifier le comportement isolant des matériaux, et des mesures C-V pour l'observation de la capacité et l'effet de la ferroélectricité sur la permittivité du matériau. Les principes de ces mesures sont également détaillés après la description du dispositif et de la préparation des échantillons. Enfin nous ne présentons ici que les principes des mesures et les dispositifs développés, des tests effectués sur un film de PZT pour valider ces mesures sont présentés en première partie du Chapitre 5.

### 3.1.1 Description des équipements

Le dispositif se base sur une station cryogénique LakeShore sous vide avec pointes de contacts électriques. Cette station possède un groupe de pompage permettant de descendre à  $10^{-5}$  mbar. Un cryocooler permet de stabiliser la température entre 300K et 6K (stabilité de  $\pm 0,5$ K) et d'atteindre une pression de  $10^{-7}$  mbar. Cette station a l'avantage d'être équipée d'une bobine supraconductrice ( $T_{\text{bobine}}$  maintenue à 4K) pouvant délivrer un champ magnétique perpendiculaire de 0T à 2T. L'emploi de cette station permet ainsi de valider les points 1 et 5 cités précédemment.

La génération d'une tension continue est assurée par un Keithley 2450 pouvant appliquer des tensions de -200V à +200V. Sa sensibilité en intensité (puisqu'il sert également d'analyseur) est de 10fA. En revanche les tensions alternatives nécessitent un autre générateur.

Pour ces signaux alternatifs, avec ou sans offset, nous utilisons le générateur de fonction arbitraire AFG 3102B pouvant fournir des tensions de 20V pic à pic et des fréquences de 1 $\mu$ Hz à 100MHz. Si la fréquence maximale est largement suffisante pour notre étude, nous ne pouvons-nous limiter à des tensions de -10V/10V. Le générateur est donc complété en sortie par un amplificateur linéaire de tension A400 de FLC Electronics ayant un gain fixe de 20. Celui-ci ne déforme pas le signal bien que son temps de réponse limite annoncé soit de 400V/ $\mu$ s, aucun effet n'a été observé jusqu'à 100 kHz. En revanche, un offset de tension dépendant de la tension d'entrée est généré par cet amplificateur. Cet offset restant minime, il peut être compensé en amont par l'offset de l'AFG ou simplement pris en compte dans l'analyse finale. Avec ces deux équipements, il est possible d'appliquer des tensions alternatives de -200V à +200V.

L'amplification de l'intensité est réalisée en sortie de la station cryogénique par un convertisseur courant-tension SR570. Une capacité parasite sur ce convertisseur courant-tension, même très faible, conduit à un comportement filtre passe-bas de cet équipement. Le convertisseur SR570 peut appliquer un gain de 1mA/V à 1pA/V mais son produit gain-bande conduit à avoir une fréquence de coupure comprise entre 10kHz et 1MHz. Pour nos mesures, l'amplification couramment utilisée est de 10 $\mu$ A/V. Ce gain conduit à une fréquence de coupure tabulée par le constructeur de 100kHz. Les études ne devront donc pas dépasser cette fréquence. L'acquisition de l'intensité après amplification est faite soit par un Lock-In Amplifier SR830 soit par un oscilloscope MSO2024B. Pour protéger les équipements en cas de court-circuit, une résistance de protection  $R_p=10\text{k}\Omega$  est ajoutée en série lorsque l'on monte la tension au-delà de 10V. Cette résistance est négligeable devant la résistance des échantillons ( $10^6$ - $10^9\Omega$ ).

Le schéma électronique du dispositif est montré en Figure 53. Une attention particulière a été portée pendant ce travail à la détermination et à la réduction de l'empreinte du dispositif sur les analyses électriques. Pour cela, des mesures et optimisations sur des résistances et capacités connues ont été réalisées, comme on le verra lors du principe des mesures C-V. Notons qu'une partie des capacités parasites est due aux câbles coaxiaux BNC utilisés (capacités en rouge noté  $C_{\text{câble}}$ ).

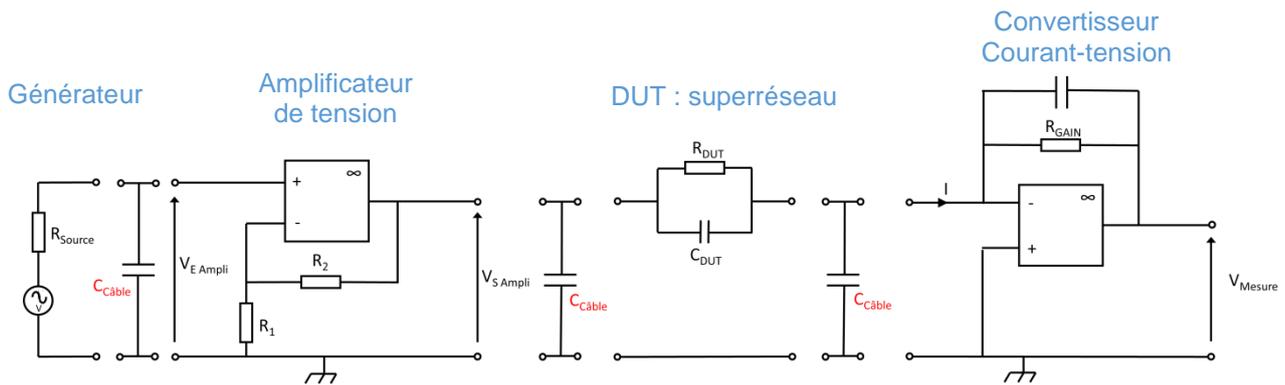


Figure 53 : Schéma électrique du montage complet des mesures C(V), PE-loop et PUND. Le superréseau mesuré est représenté par  $C_{DUT}$  et  $R_{DUT}$  (DUT : Device Under Test). La résistance de protection de 10k $\Omega$  ajoutée en série n'est pas représentée ici.

Enfin, toutes les mesures sont réalisées en maintenant les échantillons dans l'obscurité pour éviter les effets photoélectriques.

### 3.1.2 Préparation de condensateurs plans par lithographie

Les caractérisations électriques des matériaux nécessitent une bonne maîtrise de la géométrie de mesure. Notre problématique nécessite de pouvoir mesurer, sur des superréseaux, la polarisation  $P_z$  d'un variant  $V_{III}$ . Cette polarisation est hors plan ce qui implique de pouvoir appliquer un champ électrique également hors plan. Pour toute caractérisation électrique, la configuration la plus simple est celle du condensateur plan infini, qui permet de déterminer la résistivité  $\rho$ , la permittivité  $\epsilon$  ou encore la polarisation  $P$  du matériau.

Des condensateurs plans ont donc été préparés, avec une électrode dite inférieure entre le substrat et le superréseau et des électrodes supérieures déposées sur le superréseau. Cette géométrie est schématisée en Figure 54 a). L'électrode inférieure peut être constituée d'un substrat conducteur, comme du Nb:SrTiO<sub>3</sub> commercial, ou rendu conducteur par préparation (par exemple STO chauffé sous ultra vide pour y créer des lacunes d'oxygènes). Il peut aussi s'agir d'un matériau déposé préalablement sur le substrat avant le dépôt des films de vanadates. Nous avons choisi pour notre part de développer une électrode de La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>. Nous présentons sa croissance par MBE assistée par ozone et les caractérisations structurales et électrique faite dessus en Annexe B.

Les électrodes supérieures, déposées à la surface des films, sont composées d'une première couche de 5nm de titane pour assurer l'adhésion sur les oxydes, puis de 150 nm d'or. La conception de ces électrodes se fait par lithographie UV avec un aligneur de masque MJB4. Le procédé utilisé reste un procédé standard utilisant deux résines positives (Lor3A et S1813). Après l'étape de développement, le dépôt des électrodes Ti/Au est réalisé par pulvérisation cathodique. Ne pouvant pas être dans le cas des condensateurs plans infinis, les électrodes supérieures sont circulaires pour minimiser les effets de bords. Nous présentons en Figure 54 b) le masque choisi pour ces électrodes. Le diamètre  $D$  des électrodes varie entre 1000 $\mu$ m (1) et 50 $\mu$ m (5). La forme circulaire permet de minimiser le périmètre de l'électrode et d'éviter une géométrie « anguleuse » à l'origine d'inhomogénéité de conduction électrique.

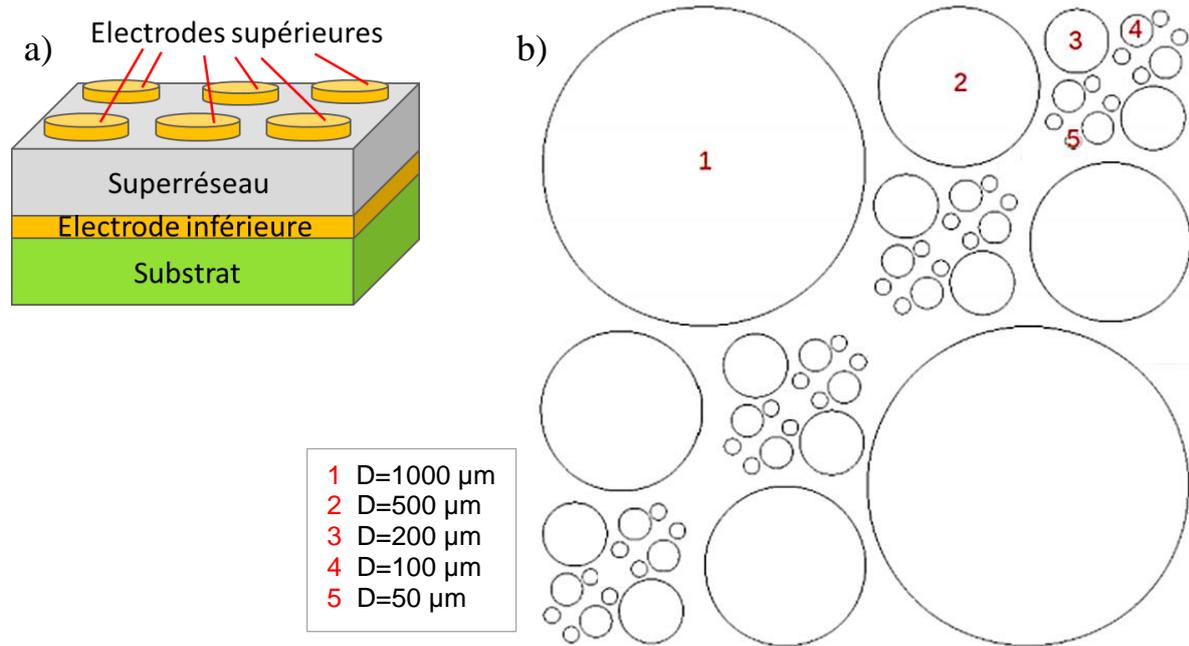


Figure 54 : Masque utilisé pour la lithographie des électrodes supérieures de 50µm à 1000µm de diamètre. La géométrie circulaire a pour but de réduire les effets de bords.

Cette configuration permet de se rapprocher du cas idéal où :

$$C_{idéal} = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{S}{l}$$

$$R_{idéal} = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

Avec  $S$  la surface des électrodes supérieures,  $l$  l'épaisseur du superréseau mesuré,  $\epsilon_r$  la permittivité relative du matériau et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide. De manière générale, les résistances et capacités mesurées entre les électrodes supérieures et l'électrode inférieure peuvent s'écrire :

$$R = R_{idéal} - R_{bord}$$

$$C = C_{idéal} + C_{bord}$$

Où  $R_{bord}$  et  $C_{bord}$ , tous deux positifs, correspondent respectivement à la diminution de la résistance et l'augmentation de la capacité par les effets de bord. Ceux-ci doivent varier avec l'évolution du périmètre et non de la surface des électrodes. Notons que les effets de bord sont minimales dans le cas où  $l \ll D$  ce qui sera notre cas puisque l'épaisseur des superréseaux n'excède pas 100nm.

## 3.2 Principe des mesures

### 3.2.1 La mesure caractéristique I-V statique

Les mesures I-V statique permettent de déterminer la conduction des films minces. Un diélectrique idéal est un parfait isolant, les seuls déplacements de charges étant liés aux variations de polarisation. Dans la réalité, il existe toujours des courants de fuite, dus à des pièges d'électrons ou de trous dans le matériau. Ces pièges et les courants de fuite qui en découlent sont négligeables dans le matériau massif. A proportion égale, ils deviennent bien plus problématiques pour les films minces. En effet, pour ces derniers où  $l$  est l'épaisseur du film, la résistance est plus faible et les courants de fuite peuvent alors prédominer. Dans le cas des vanadates de terre rare, et des oxydes pérovskites en règle générale, ces courants de fuite peuvent être dus à des lacunes d'oxygènes, des pollutions chimiques (identique à un dopage), des défauts.

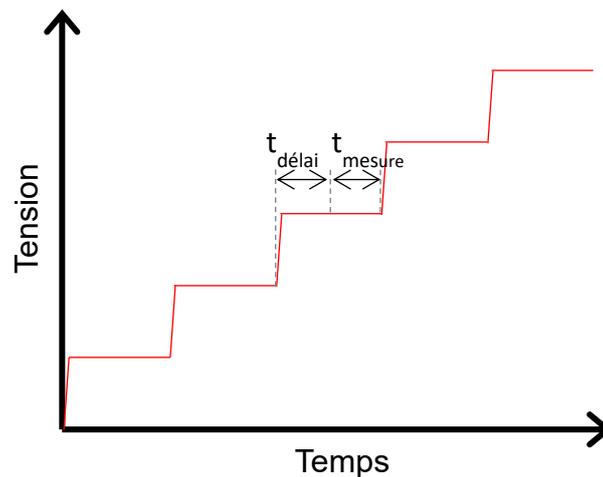


Figure 55 : Profil en tension des mesures I-V statiques.  $t_{\text{délai}}$  et  $t_{\text{mesure}}$  sont les deux temps caractéristiques d'une mesure I-V statique. Le premier est le temps de stabilisation du système, le second est le temps d'intégration d'une mesure.

La mesure I-V consiste à appliquer une rampe de tension et à relever le courant circulant dans le film. La variation de tension engendrant des courants hors équilibre difficiles à modéliser, il est préférable de mesurer une intensité à tension fixe. Les mesures sont donc faites par palier de tension, tel que montrés en Figure 55. Les temps caractéristiques de ces mesures sont  $t_{\text{délai}}$  (temps d'attente de stabilisation de la tension et du courant) et  $t_{\text{mesure}}$  (temps d'intégration de la mesure). La mesure est faite grâce à un Keithley 2450 fournissant la tension et faisant la lecture de l'intensité. L'acquisition est automatisée par connexion GPIB et un programme LabView. Pour vérifier la reproductibilité de nos mesures, celles-ci sont réalisées en tension croissante et décroissante, entre des tensions négative et positive. L'importance du temps d'attente  $t_{\text{délai}}$  est visible sur les mesures Figure 56 comparant des mesures réalisées pour des  $t_{\text{délai}}$  de 5ms, 1s et 10s, sur un de nos films minces. Ces tests ont été faits entre 40 et -40V. Le comportement de ce film est très nettement résistif, mais un léger décalage est observable

sur la lecture de l'intensité entre les trois mesures (zoom sur les fortes tensions négatives). Un temps de délai de 10s permet d'assurer une très bonne stabilisation de la tension, mais ce temps engendre des temps d'acquisition trop long. A l'inverse un délai de 5ms est visiblement trop court, une erreur de lecture de l'intensité est visible sur cette courbe si on la compare à  $t_{\text{délai}}=10\text{s}$ . Un délai de 1s nous semble être un bon compromis entre temps d'acquisition et précision de mesure, c'est la valeur retenue pour nos mesures I-V. Grâce à la stabilité du Keithley 2450 en régime continu, le temps  $t_{\text{mesure}}$  ne nécessite pas d'être aussi long. Ce temps est fixé à 3PLC (cycle d'alimentation), soit 60ms pour l'ensemble de nos mesures.

Notons que la mesure I-V permet non seulement d'évaluer la résistance  $R$  d'un film mince résistif mais également de relever rapidement un comportement inattendu, de type métallique ou diode Schottky.

### 3.2.2 La mesure de capacité en fonction de la tension (C-V)

La mesure de la capacité en fonction de la tension (C-V) a pour but de déterminer la permittivité  $\epsilon$  du matériau. Elle permet d'identifier rapidement un comportement diélectrique mais aussi un comportement ferroélectrique.

Dans un matériau diélectrique, il existe au niveau microscopique/atomique des dipôles électriques qui peuvent être de différentes natures comme vu en Chapitre 1 : polarisation électronique, ionique ... etc. Ainsi, un matériau diélectrique possède la capacité de développer une polarisation électrique macroscopique. Il convient de distinguer cependant deux types de milieux diélectriques : ceux qui ne possèdent pas de polarisation électrique intrinsèque ou spontanée macroscopique, mais qui seront polarisables sous l'effet d'un champ électrique, et ceux qui sont intrinsèquement polarisés sans sollicitation, donc avec une polarisation spontanée à une échelle collective. Dans ce dernier cas, il existe des domaines polarisés sans sollicitation externe, même si la somme des polarisations de ces domaines peut conduire à une polarisation totale nulle. Nous allons dans un premier temps décrire le formalisme qui conduit à l'expression de la permittivité d'un milieu sans polarisation spontanée, puis nous verrons comment adapter ce formalisme lorsqu'une polarisation intrinsèque intervient.

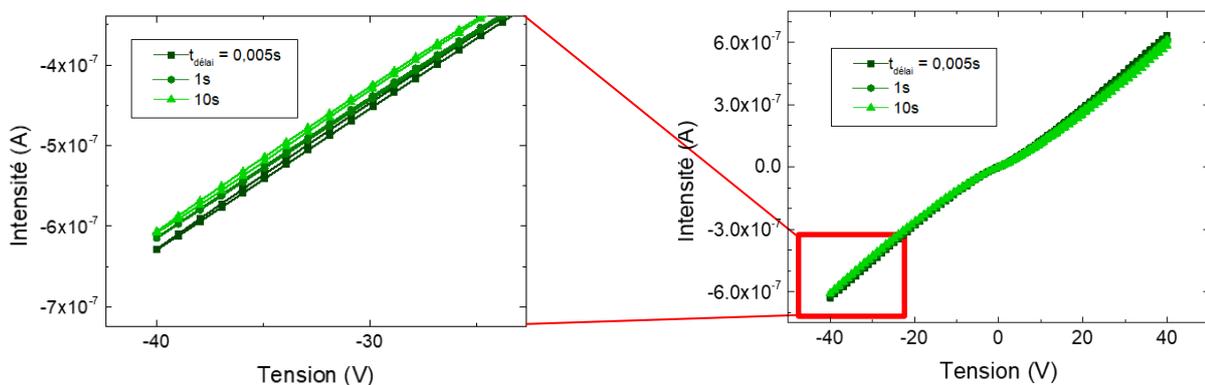


Figure 56 : Test de 3 temps de stabilisation  $t_{\text{délai}}$  (5ms, 1s et 10s) sur l'un des films minces résistifs. La mesure avec un délai de 10s représente la mesure témoin I-V statique. Un temps de 1s permet de réduire le temps total de mesure tout en restant fidèle à la mesure de I à  $t_{\text{délai}}=10\text{s}$ . Un délai de 5ms est en revanche insuffisant.

La polarisation  $\vec{P}$  du diélectrique sans polarisation spontanée, dans un milieu linéaire homogène et isotrope, est directement liée à  $\vec{E}$ , le champ électrique appliqué, par la relation :

$$\begin{aligned}\vec{P} &= \varepsilon_0 \chi \vec{E} \\ &= \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} - \varepsilon_0 \vec{E}\end{aligned}$$

Et  $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ , donc  $\varepsilon = \frac{\vec{P}}{\vec{E}} + \varepsilon_0$

Où  $\chi$  est la susceptibilité électrique du diélectrique,  $\varepsilon_r$  sa permittivité relative et,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide. Si le matériau diélectrique est aussi ferroélectrique, la polarisation comporte une contribution rémanente. Le renversement de cette polarisation  $P_{rém}$  nécessite d'atteindre le champ électrique coercitif. La polarisation du ferroélectrique peut donc être écrite comme la somme de deux polarisations, une composante diélectrique et une composante ferroélectrique rémanente :  $\vec{P}_{ferro} = \vec{P}_{diélec} + \vec{P}_{rém}$ . Dans ce cas, le profil de  $\varepsilon$  en fonction de  $\vec{E}$  est modifié : la polarisation rémanente conduit à un comportement hystérétique, les courbes de  $\varepsilon$  en fonction de  $\vec{E}$  mesurées présentent une ouverture caractéristique en forme de « papillon ». En Figure 57 sont représentés les profils de ces mesures de  $\varepsilon$  en fonction de  $\vec{E}$  pour (a) un diélectrique non ferroélectrique et (b) un diélectrique ferroélectrique. Notons que l'évolution de la permittivité  $\varepsilon$  en fonction de  $\vec{E}$  est non linéaire car  $\vec{P}$  est soumis à un développement de Landau. La mesure C-V doit permettre d'observer ce phénomène hystérétique puisque  $C$  est proportionnel à  $\varepsilon$  :

$$C = \varepsilon \cdot \frac{S}{l}$$

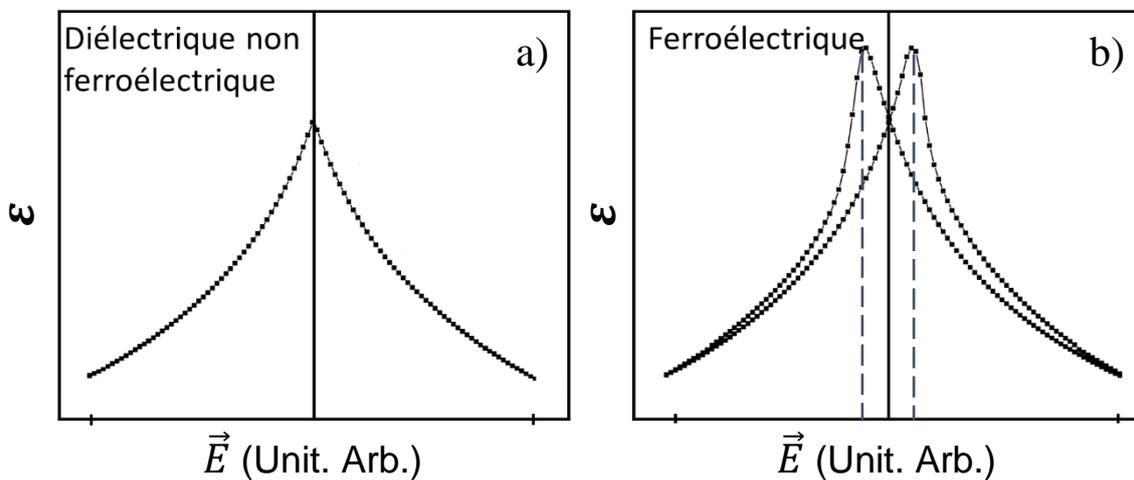


Figure 57 : Permittivité électrique en fonction de la tension pour un diélectrique non ferroélectrique a) et ferroélectrique b).

La méthode de mesure de  $C$  en fonction de  $V$  se base sur l'utilisation de la formule très simple de la loi d'Ohm généralisée aux impédances complexes :  $U = Z.I$ . Une capacité ne présente jamais un comportement idéal, il existe toujours des fuites. Pour modéliser une capacité réelle avec ces fuites, on considère donc une résistance en parallèle d'une capacité idéale. La mesure électrique d'un film mince peut ainsi être représentée par la mesure d'un

circuit RC en dérivation schématisé ci-dessous en Figure 58. L'impédance de la résistance  $R$  est simplement  $Z_R = R$  (son admittance est  $G_R = \frac{1}{R}$ ). L'impédance de la capacité  $C$  s'écrit  $Z_C = \frac{1}{jC2\pi f}$  avec  $f$  la fréquence (son admittance est  $G_C = jC2\pi f$ ).

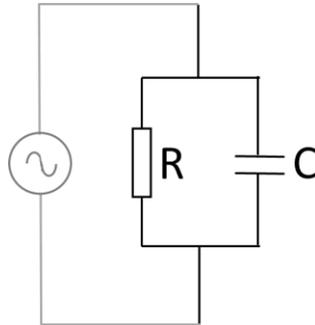


Figure 58 : Circuit RC en dérivation similaire au film mince mesuré.

L'admittance  $Y$  de ce circuit RC s'écrit alors:  $Y = \frac{1}{R} + jC2\pi f$ . Puisque  $I = Y.U$ , lorsqu'on applique une tension  $U$ , l'intensité traversant le film mince a une composante réelle  $I_{Réel}$  reliée à la résistance du matériau, et une composante imaginaire  $I_{Imag}$  reliée à sa capacité  $C$ . La fréquence intervient également dans cette composante imaginaire. On peut donc aussi décrire une capacité idéale par une impédance unique  $Z_C = \frac{1}{jC2\pi f}$  en considérant que la capacité est complexe, c'est-à-dire que la permittivité elle-même est complexe:  $\varepsilon = \varepsilon' + j.\varepsilon''$  ( $\varepsilon''$  traduisant les pertes de la capacité).

La mesure de  $C$  nécessite donc d'appliquer une tension continue  $U_{DC}$  et une tension sinusoïdale  $U_{AC}$ . Avec  $U_{DC} \gg U_{AC}$ , la tension continue génère le champ électrique  $E$  nécessaire à la polarisation. Pour chaque champ électrique testé, nous faisons varier la fréquence  $f$  de la tension sinusoïdale. Si  $C$  est bien indépendant de la fréquence, alors:  $C = \frac{1}{2\pi.U_{AC}} \cdot \frac{dI_{Imag}}{df}$ .

Faire varier la fréquence n'est pas nécessaire pour obtenir la valeur de  $C$  mais c'est néanmoins une technique efficace pour augmenter la précision de la mesure. De plus, cette technique permet de mettre en lumière les phénomènes de fréquence de coupure dus aux instruments de mesure et de déterminer les fréquences à bannir. L'ensemble de ces mesures est effectué avec un générateur de fonction arbitraire AFG 3102B (Tektronic), un convertisseur courant tension SR570 (Stanford Research Systems) comme amplificateur et un Lock-In Amplifier SR830 (Stanford Research Systems) comme analyseur.

Ce montage expérimental est testé et optimisé sur des résistances et condensateurs commerciaux connus. Une compensation de la capacité parasite du montage électrique est faite grâce à la capacité compensatrice réglable du convertisseur courant-tension SR570. Ces tests et optimisations ont pour but de vérifier la bonne correction de cette capacité et de s'assurer que la mesure faite est celle du dispositif en test (film mince). Les tests sont faits sur des résistances commerciales de  $10\text{k}\Omega$  et  $1\text{M}\Omega$  Figure 59 a) et des capacités commerciales de  $1\text{pF}$  et  $30\text{pF}$  Figure 59 b) en appliquant une tension  $U_{DC} = 1\text{V}$  et une tension  $U_{AC} = 10\text{mV}_{rms}$ . L'acquisition faite est celle de l'intensité totale en fonction de la fréquence. Les mesures sur les résistances sont constantes, l'intensité est indépendante de la fréquence. Cela implique une bonne correction de la capacité parasite du montage électrique. Les résistances ainsi mesurées sont de  $13,6\text{k}\Omega$  et  $1,0\text{M}\Omega$  pour les résistances annoncées à  $10\text{k}\Omega$  et  $1\text{M}\Omega$ . Une erreur de  $3,6\text{ k}\Omega$

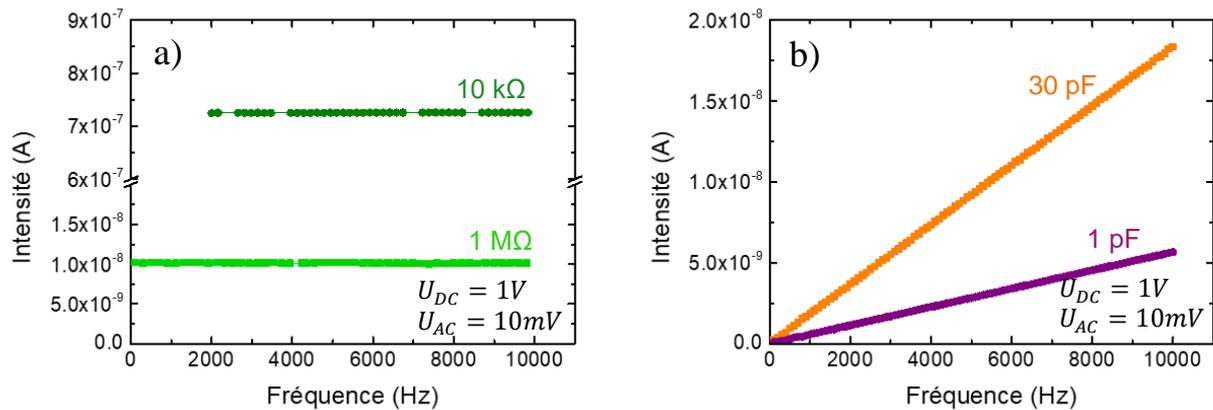


Figure 59 : Mesure de l'intensité totale en fonction de la fréquence pour des résistances (a) de 10kΩ (vert foncé) et 1MΩ (vert clair) ainsi que des condensateurs (b) de 1pF (violet) et 30pF (orange). Les mesures sont faites en fixant  $U_{DC} = 1V$  et  $U_{AC} = 10mV_{rms}$ .

est acceptable et négligeable pour nos mesures, la résistance attendue étant de l'ordre de 1MΩ ou 1GΩ (fonction de la taille des électrodes). Les mesures sur les condensateurs vérifient la proportionnalité entre l'intensité et la fréquence. Les capacités ainsi mesurées sont de 0,9pF et 30,2 pF pour les capacités annoncées de 1pF et 30pF respectivement. Nous vérifions ainsi que notre montage expérimental pour les mesures C-V est sensible à des capacités de 1pF.

Le Lock-In SR830 fait une mesure des parties imaginaire et réelle de l'intensité, ce qui permet d'extraire le facteur de dissipation  $\tan \delta$  défini comme :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

avec, nous le rappelons,  $\varepsilon = \varepsilon' + j \cdot \varepsilon''$ . Ce facteur est le réciproque du facteur de qualité et doit être le plus faible possible pour un diélectrique (forte résistivité).

### 3.2.3 La mesure de la polarisation par PE-Loop

Le principe de mesure PE-Loop (parfois nommé P-V) est simple : un signal de tension triangulaire (ou rampe) est appliqué sur le film mince, sans offset, entre les tensions -Vmax et +Vmax, et avec une fréquence fixe. La mesure de la polarisation nécessite la mesure de l'intensité traversant le film mince. Un exemple de mesure sur un matériau ferroélectrique est donné en Figure 60, avec en rouge le signal triangulaire de tension et en noir la mesure de l'intensité. Les pics d'intensité sont dus au renversement de la polarisation. Cette intensité mesurée est cependant composée du courant de renversement de la polarisation ferroélectrique  $I_{renversement}$  mais aussi du courant de fuite  $I_R$  et du courant de charges diélectriques  $I_{diélec}$  :

$$I = I_R + I_{diélec} + I_{renversement}$$

Si l'on suppose  $I_R$  négligeable, le courant s'écrit :

$$I = I_{diélec} + I_{renversement}$$

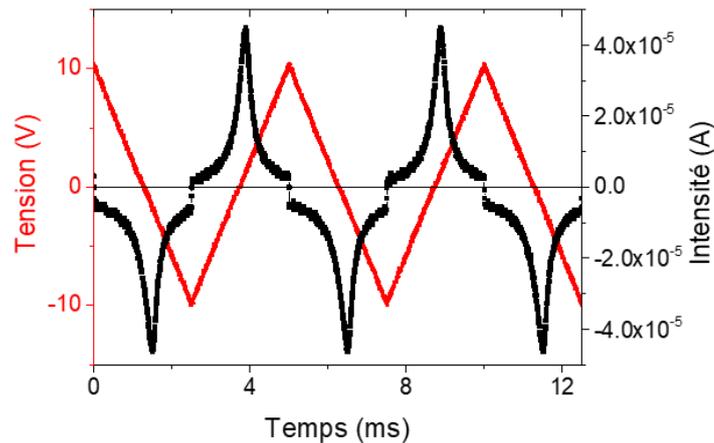


Figure 60 : Profil du signal de tension triangulaire PE-Loop (en rouge) et signal d'intensité sur un matériau ferroélectrique

La polarisation s'écrit :

$$\vec{P} = \sum_{i=0}^n n_i q_i \vec{r}_i$$

L'indice  $i$  se réfère aux différents porteurs de charges,  $n_i$  leur densité volumique,  $q_i$  leur charge et  $\vec{r}_i$  leur vecteur position. En parallèle, la densité de courant de polarisation ou dépolarisation  $\vec{j}$  peut s'écrire :

$$\vec{j} = \sum_{i=0}^n q_i \vec{v}_i = \sum_{i=0}^n n_i q_i \vec{v}_i = \frac{d\vec{P}}{dt}$$

Avec  $\vec{v}_i$  le vecteur vitesse de déplacement des porteurs.

De plus  $I = \iint \vec{j} \cdot \vec{dS} = j \cdot S$  avec  $S$  la surface de l'électrode.

Donc  $I$  est finalement liée à  $\vec{P}$  par la relation :  $I = S \cdot \frac{dP}{dt}$ . L'intensité mesurée, intégrée en temps et divisée par la surface de l'électrode, conduit ainsi à la polarisation du matériau. Dans le cadre d'une mesure PE-Loop, l'intensité et la polarisation peuvent être tracées en fonction de la tension  $V$  ou du champ électrique  $E$  (Figure 61), ce qui permet d'observer l'hystérèse de polarisation d'un matériau ferroélectrique.

Les mesures PE-Loop sont les mesures faisant souvent office de preuve du comportement ferroélectrique des matériaux. Cependant, il faut être très prudent lorsque l'on observe des cycles de polarisation PE-Loop car les possibles artefacts de mesures sont nombreux. Il est nécessaire de saturer l'échantillon en champ ( $V_{max}$  suffisant) et d'appliquer une fréquence cohérente avec le montage expérimental (éviter les fréquences de coupure et de résonance). Enfin cette méthode ne corrige ni les courants de fuite ni les courants de charges diélectriques. Cette absence de correction conduit à une pente sur les hystérèses de polarisation bien visible en Figure 61. De plus, la polarisation mesurée n'est pas la polarisation

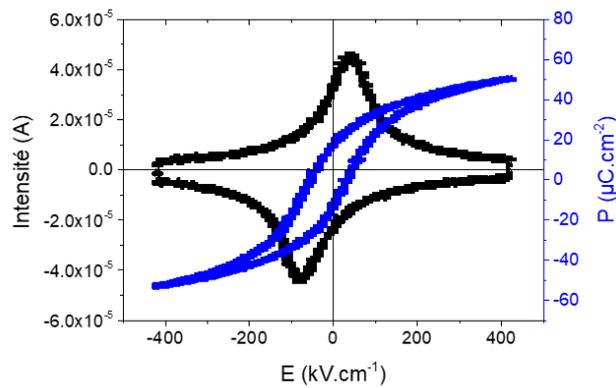


Figure 61 : Intensité (en noir) et polarisation (en bleu) en fonction du champ électrique E pour un matériau ferroélectrique mesuré en PE-Loop.

ferroélectrique seule. Notons que si les courants de fuite sont non négligeables, il est possible d'améliorer une mesure de polarisation PE-Loop en augmentant la fréquence du signal de tension, ce qui a pour effet d'augmenter le courant de polarisation (courant de renversement et courant de charges diélectriques) sans agir sur le courant de fuite (puisque la partie résistive de la mesure est indépendante de la fréquence). Il est donc toujours préférable de choisir la fréquence la plus élevée possible, en accord avec le montage électrique.

Pour nos mesures, le signal triangulaire de tension est fourni par un générateur de Fonction Arbitraire AFG3102B. Le convertisseur courant-tension RS 570 est également utilisé comme amplificateur et l'acquisition du signal de sortie en intensité est faite par un oscilloscope MSO2024B de Tektronic. Cette mesure P-V est la plus simple et ne nécessite que peu de traitement. Comme nous l'avons dit, elle est cependant source d'erreur et ne permet pas d'éliminer la contribution des courants de fuite  $I_R$ . Pour y remédier, il existe des méthodes comme celle dite PUND, que nous avons utilisée dans ce travail.

### 3.2.4 La mesure de la polarisation par impulsion de tension dit PUND

PUND est l'acronyme de « Positive Up Negative Down ». Ce nom vient de la forme du signal en tension associé à cette mesure de polarisation, représenté en Figure 62 en rouge. Le signal en tension PUND est composé de pulses en rampes (triangulaire) dont le maximum  $V_{\max}$  doit être suffisant pour saturer le diélectrique. Cette mesure nécessite que la polarisation ferroélectrique du matériau soit déjà saturée. Chaque pulse doit être suivi d'un temps de pause. Chaque étape de ce signal a une fonction bien précise :

- ◆ Le premier pulse du PUND, dit **Positive (P)**, permet de polariser le matériau. L'intensité traversant le matériau lors de la pente croissante du pulse de 0V à  $+V_{\max}$  est composée des trois courants  $I_R$ ,  $I_{\text{diélec}}$  et  $I_{\text{renversement}}$ . Lorsque la tension redescend à 0V, les courants de fuite sont encore présents et la décharge du matériau diélectrique a lieu. En revanche, les charges liées au renversement ferroélectrique ne bougent pas, puisque la composante rémanente de la polarisation persiste.
- ◆ Le second pulse, dit **Up (U)**, reproduit exactement le premier pulse. Cependant le courant traversant le matériau est uniquement composé des courants  $I_R$  et  $I_{\text{diélec}}$ , le

renversement positif de polarisation ayant déjà eu lieu. La décharge du diélectrique se produit lors de la diminution de la tension, exactement comme pour le pic précédent.

- ◆ Le pic **Negative (N)** est le même pulse en tension que le premier au signe près. La tension négative appliquée va permettre de renverser la polarisation ferroélectrique du matériau. Le courant est composé de  $I_R$ ,  $I_{diélec}$  et  $I_{renversement}$ . La décharge du diélectrique a lieu lorsque la tension est ramenée à 0.
- ◆ Le pulse **Down (D)** a même fonction que le pulse Up : la charge et la décharge de diélectrique ainsi que les courants de fuite ont lieu, sans  $I_{renversement}$ .
- ◆ **Le délai** entre chaque pulse a pour rôle d'assurer la décharge complète du diélectrique avant le pulse suivant. Puisque nous mesurons un circuit RC, il faut prendre en compte le temps de décharge d'un tel circuit. La constante de temps de ce circuit est  $\tau = R \cdot C$  avec C la capacité du film mesuré et R la résistance de décharge correspondant à la résistance du montage expérimental, soit  $R=50\Omega$ .

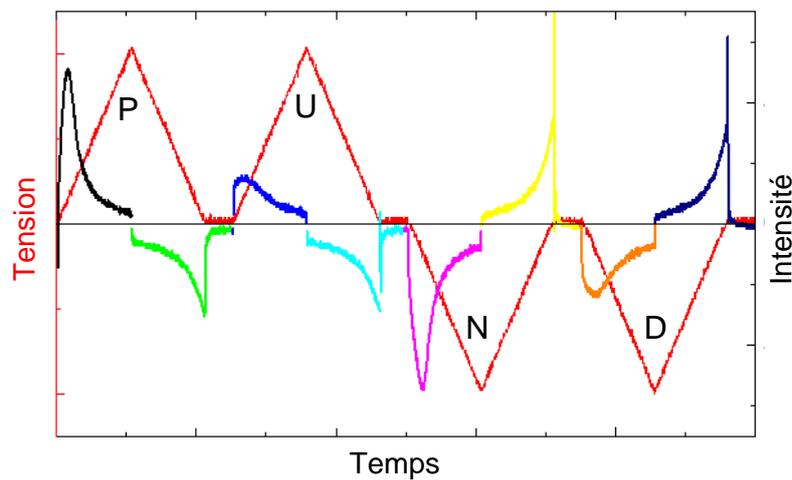


Figure 62 : Réponse en intensité d'un matériau ferroélectrique aux 4 pulses triangulaires de tension PUND. Les pulses P et N génèrent le renversement de la polarisation ferroélectrique. Les pulses U et D n'induisent que des courants de fuite et de charges diélectriques.

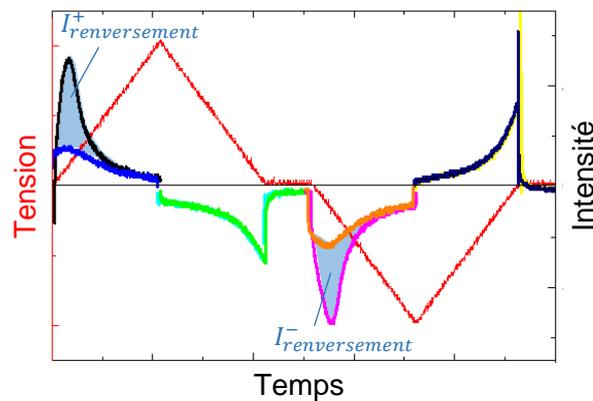


Figure 63 : Visualisation des intensités  $I_{renversement}^{+}$  et  $I_{renversement}^{-}$  en superposant les intensités des pulses positifs P et U, et des pulses négatifs N et D.

En mesurant l'intensité pendant ces pulses successifs (Figure 62), il est possible d'extraire  $I_{renversement}$  de l'analyse et donc la polarisation ferroélectrique du matériau mesuré. La méthode PUND permet d'éliminer les composantes  $I_R$  et  $I_{diélec}$ .

Pour cette analyse considérons les intensités lors des 4 pulses :

$$I_P = I_R^+ + I_{diélec}^+ + I_{renversement}^+$$

$$I_U = I_R^+ + I_{diélec}^+$$

$$I_N = I_R^- + I_{diélec}^- + I_{renversement}^-$$

$$I_D = I_R^- + I_{diélec}^-$$

Alors par simple différence :  $I_{P-U} = I_P - I_U = I_{renversement}^+$

$$I_{N-D} = I_N - I_D = I_{renversement}^-$$

Nous isolons ainsi le pic d'intensité de renversement ferroélectrique. Il est possible de visualiser cette intensité en comparant les intensités lors des pulses (Figure 63). La polarisation est obtenue, comme précédemment en PE-Loop, en intégrant cette intensité. En revanche, la polarisation obtenue ici est la polarisation ferroélectrique pure.

$$P_+ = \frac{1}{S} \cdot \int I_{renversement}^+ \cdot dt + p_+$$

$$P_- = \frac{1}{S} \cdot \int I_{renversement}^- \cdot dt + p_-$$

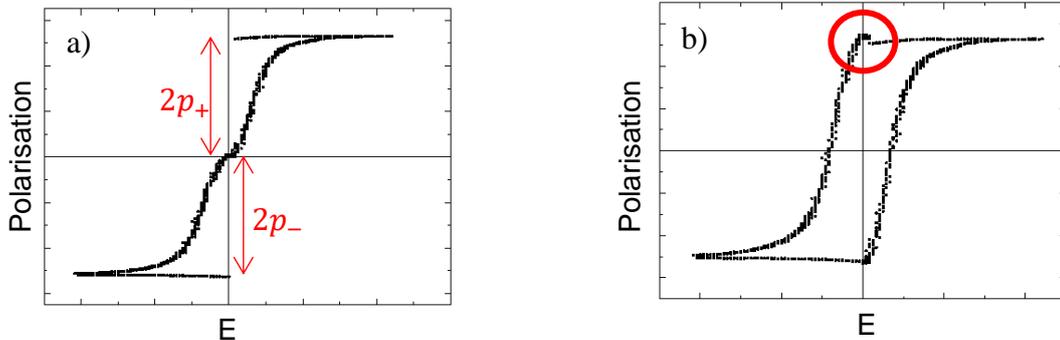


Figure 64 : (a) Analyse de la polarisation en fonction du champ électrique avant correction des constantes d'intégrations et (b) cycles d'hystérèse de la polarisation obtenue par PUND après correction des constantes d'intégration. Le décalage à  $E=0$  entouré en rouge est dû à une erreur de définitions de  $U=0V$ .

Les polarisations  $P_+$  et  $P_-$  sont obtenues à une constante d'intégration près ( $p_+$ ,  $p_-$ ). Si l'on trace ces polarisations en considérant  $p_+$  et  $p_- = 0$ , la boucle d'hystérésis ne se referme pas (Figure 64 a)). Pendant l'analyse on a considéré  $I_{renversement}^+$  et  $I_{renversement}^-$  indépendamment l'un de l'autre, et la polarisation commence donc à l'origine pour chacune des deux analyses. De façon arbitraire nous pouvons considérer les constantes d'intégrations :

$$p_+ = - \frac{\langle P_+^{saturé} \rangle}{2}$$
$$p_- = + \frac{\langle P_-^{saturé} \rangle}{2}$$

En considérant ces valeurs nous obtenons une hystérèse de polarisation ferroélectrique comme montré en comparaison en Figure 64 b).

Du fait de la correction des courants de fuite et de charges diélectriques, ce cycle d'hystérèse ne présente pas de pente résiduelle à fort champ, comme cela est le cas en PE-Loop. Il existe un saut à l'origine sur la courbe (zone entourée en rouge). Cet effet est dû à une légère asymétrie des  $P_+$  et  $P_-$  et signifie que l'origine de 0V pour le montage expérimental ne coïncide pas forcément avec le champ électrique de repos du matériau. Cela n'a pas d'impact majeur sur la mesure et la qualité des observations faites par PUND. Il doit cependant être possible de faire disparaître cet effet en appliquant l'offset en tension adéquat sur le signal PUND.

Ces mesures sont effectuées avec les mêmes instruments que les mesures PE-Loop, le générateur AFG 3021B, l'amplificateur courant-tension SR570 et l'oscilloscope MSO2024B.

#### 4. Conclusion du chapitre

En conclusion, un certain nombre de techniques expérimentales et d'analyses ont été développées à l'IJL durant cette thèse, que ce soit pour la croissance des pérovskites, la caractérisation structurale et microstructurale de celles-ci ou encore la mesure de la ferroélectricité. De manière générale, la problématique des hétérostructures de pérovskites et de l'étude de la ferroélectricité étaient nouvelles dans l'équipe. Plusieurs équipements ont été acquis par l'IJL juste avant ou pendant ces trois années de thèse, comme l'enceinte MBE pour dépôt d'oxydes assisté par ozone installée sur l'équipement Tube, le FIB pour la préparation des lames minces TEM ou encore des équipements de caractérisation électrique comme le générateur de signaux arbitraires AFG, l'amplificateur de tension A400 ... etc.



---

CHAPITRE 3 : ETUDE DES  
COUCHES MINCES DE  $\text{LaVO}_3$  ET  
 $\text{PrVO}_3$

---

**CHAPITRE 3 : ETUDE DES COUCHES MINCES DE LAVO<sub>3</sub> ET PRVO<sub>3</sub>..... 105**

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 1.    | Optimisation des dépôts de films minces sur SrTiO <sub>3</sub> (001) .....                    | 108 |
| 1.1   | Protocole .....   | 108 |
| 1.2   | Paramètres de croissance pour co-dépôt stoechiométrique .....                                 | 109 |
| 1.3   | Croissance de PrVO <sub>3</sub> et LaVO <sub>3</sub> .....                                    | 112 |
| 1.3.1 | Analyse des oscillations RHEED.....   | 114 |
| 1.3.2 | Analyse des clichés RHEED.....  | 116 |
| 1.3.3 | Suroxydation des matériaux.....   | 119 |
| 1.4   | Analyse chimique <i>in situ</i> par spectroscopie Auger .....                                 | 120 |
| 1.5   | Structure épitaxiale des films .....  | 121 |
| 1.5.1 | Mesure de réflectivité (XRR) et épaisseurs des films .....                                    | 122 |
| 1.5.2 | Mesures spéculaires aux grand angles et paramètre de maille .....                             | 124 |
| 1.5.3 | Mesure ω-scan : mosaïcité des films .....   | 127 |
| 1.5.4 | Mesure de pics asymétriques et déformations dans le plan.....                                 | 129 |
| 1.5.5 | Mesure φ-scan : orientation dans le plan.....   | 131 |
| 1.6   | Détermination des variants par diffraction des rayons X .....                                 | 132 |
| 2.    | La microstructure des films minces de LaVO <sub>3</sub> et PrVO <sub>3</sub> .....            | 135 |
| 2.1   | Observations en microscopie électronique, structure et variants.....                          | 135 |
| 2.2   | Observation en microscopie électronique des déplacements des terres rares .....               | 137 |
| 3.    | Propriétés magnétiques et électriques des films obtenus.....                                  | 141 |
| 3.1   | Température de Néel des films optimisés de PrVO <sub>3</sub> et LaVO <sub>3</sub> .....       | 142 |
| 3.2   | Aimantation des films optimisés en fonction du champ magnétique .....                         | 144 |
| 3.3   | Observation sur les films déposés à haute pression d’ozone .....                              | 145 |
| 3.4   | Propriétés électriques des films minces épitaxiés sur SrTiO <sub>3</sub> .....                | 146 |
| 4.    | Film mince de LVO épitaxié sur DyScO <sub>3</sub> (110).....                                  | 149 |
| 4.1   | Croissance et observations RHEED .....  | 149 |
| 4.2   | Analyse chimique <i>in situ</i> par spectroscopie des rayons X.....                           | 151 |
| 4.3   | Structure épitaxiale du film mince de LaVO <sub>3</sub> épitaxié sur DyScO <sub>3</sub> ..... | 152 |
| 4.3.1 | Mesure de réflectivité (XRR) et épaisseur du film.....  | 152 |
| 4.3.2 | Mesure spéculaire aux grands angles et mosaïcité.....   | 153 |
| 4.3.3 | Mesure de pic asymétrique et contraintes dans le plan .....                                   | 154 |
| 4.4   | Etude de la microstructure de LaVO <sub>3</sub> épitaxié sur DyScO <sub>3</sub> .....         | 155 |
| 4.4.1 | Détermination des variants sur les images de microscopie électronique .....                   | 155 |
| 4.4.2 | Observation à l’échelle atomique en microscopie électronique .....                            | 156 |
| 4.4.3 | Analyse des déplacements des terres rares.....  | 157 |
| 4.5   | Propriétés électriques du film de LaVO <sub>3</sub> sur DyScO <sub>3</sub> .....              | 159 |
| 5.    | Conclusion du chapitre .....  | 160 |

## CHAPITRE 3 :

### ETUDE DES COUCHES MINCES DE LAVO<sub>3</sub> ET PRVO<sub>3</sub>

---

Ce chapitre présente les résultats obtenus sur la croissance de films minces de LaVO<sub>3</sub> (LVO) et PrVO<sub>3</sub> (PVO) épitaxiés dans l'enceinte MBE assistée par ozone. Cela représente un travail préliminaire nécessaire avant la croissance d'hétérostructures plus complexes.

L'objectif est ici de montrer les résultats et caractérisations des croissances épitaxiales optimisées de ces deux matériaux, LVO et PVO. L'étude est faite dans un premier temps sur des substrats SrTiO<sub>3</sub>(001) (noté STO). Les paramètres de croissance déterminés par cette étude sont dans un second temps appliqués à la croissance épitaxiale de LVO sur un substrat DyScO<sub>3</sub>(110) (noté DSO). Nous montrons ainsi un bon contrôle des dépôts des vanadates par MBE assisté par ozone et une reproductibilité des observations.

L'étude de la structure et de la microstructure permet d'évaluer la qualité de ces films minces. Cette étude est réalisée *in situ* par observations RHEED ainsi que *ex situ* par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM et STEM). Grâce à ces caractérisations, le dédoublement de la maille pseudocubique liée au déplacement antipolaire  $X_5^-$  des terres rares est étudié dans les deux matériaux en film mince, LVO et PVO. L'observation de ces déplacements des terres rares, et leur analyse sont discutées.

Ce chapitre est également dédié à l'observation des propriétés magnétiques et électriques de ces films minces. Ces propriétés physiques seront abordées dans la troisième partie et nous serviront de référence pour l'étude ultérieure des superréseaux. Ces propriétés physiques, à travers des grandeurs typiques telle que la température de Néel, constituent un élément de comparaison avec les nombreux films de vanadates de terres rares synthétisés ces dernières décennies dans d'autres laboratoires.

## 1. Optimisation des dépôts de films minces sur SrTiO<sub>3</sub>(001)

La problématique de ce travail nécessite la croissance, à terme, de superréseaux de LVO et PVO épitaxiés et aux interfaces bien définies. LVO et PVO doivent être aussi proches que possible de leur forme massive, que ce soit du point de vue de la stœchiométrie que de la structure. Une grande attention est donc portée à l'optimisation des dépôts réalisés par MBE assistée par ozone. Une première étude a porté sur la croissance et l'épitaxie de films minces de PVO et LVO sur STO. Cette étude est faite en fonction des paramètres de croissances principaux : température du substrat ( $T_{\text{substrat}}$ ) et pression d'ozone ( $P_{\text{O}_3}$ ).

Plusieurs dépôts de films minces de PVO et de LVO ont été réalisés sur des substrats de SrTiO<sub>3</sub> (001) non terminés TiO<sub>2</sub>. La croissance de ces matériaux est testée pour une température du substrat de 850°C et 920°C et pour des pressions d'ozone comprises entre  $1.10^{-5}$  mbar et  $1.10^{-7}$  mbar dans l'enceinte.

### 1.1 Protocole

Le protocole employé a été fixé en fonction des contraintes expérimentales. La préparation des substrats est standard :

- ◆ Rinçage à l'acétone puis à l'éthanol avant séchage à l'azote sec.
- ◆ Collage avec une laque d'argent conductrice (électrique et thermique) sur un support d'échantillon de 2" lui-même préalablement rincé (acétone et éthanol).
- ◆ Séchage de la laque d'argent sur une plaque chauffante à 100 - 110°C pendant 30min.
- ◆ Introduction dans l'enceinte sous vide au moins 12h avant le dépôt.

Les supports d'échantillon (dit *molybloc*) sont en matériau résistant aux hautes températures et à l'oxydation : Tantale et Inconel.

Avant le dépôt, le substrat est dégazé sous ultravide à 920°C pendant au moins 3h. La température de 920°C est la température maximale de fonctionnement. Cette limite est fixée par la laque d'argent. Au-delà de 920°C, l'adhésion de la laque diminue et les risques de décollement de l'échantillon augmentent. Selon le fabricant, la température de fusion de la laque est de 960°C à pression atmosphérique.

La montée en température des cellules de Knudsen est effectuée en parallèle du dégazage du substrat. Les évaporations/sublimations des éléments chimiques (Pr, La et V) ont lieu à des températures supérieures à 1000°C.

Les flux des éléments chimiques sont mesurés et affinés indépendamment les uns des autres grâce à une microbalance à Quartz insérable (QCM : Quartz Crystal Microbalance). Ce QCM est relié à un contrôleur IC6 Inficon. La proximité du manipulateur à 920°C oblige à attendre la stabilisation en température du QCM pour effectuer les mesures de flux. Les caches des cellules sont systématiquement fermés après mesures.

L'atmosphère oxydante est injectée dans l'enceinte, après rétractation du QCM et ouverture du cache principal (cache manipulateur), grâce à l'ouverture progressive d'une vanne fuyante. Deux à trois minutes sont nécessaires pour atteindre la pression de dépôt  $P_{O_3}$  souhaitée. Les croissances débutent dès que cette pression est stabilisée. Les croissances sont réalisées en utilisant la méthode de co-dépôt décrite ci-dessous.

Après dépôt, les flux de La/ Pr et V sont automatiquement coupés par fermeture des caches « cellules ». Le flux d'ozone est maintenu 1 à 2 min pour assurer une oxydation optimale de la surface. La vanne fuyante est ensuite fermée, permettant un retour rapide de la pression à  $10^{-9}$  mbar dans l'enceinte ( $\sim 5$ min). L'échantillon est ensuite progressivement refroidi.

## 1.2 Paramètres de croissance pour co-dépôt stœchiométrique

La méthode de co-dépôt consiste à déposer simultanément les éléments chimiques du matériau (R, V et O pour les RVO<sub>3</sub>) dans la proportion choisie. A l'inverse de la méthode de dépôt séquentiel, dont le principe est de déposer à chaque séquence une unique couche atomique (dans le cas des RVO<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub> ou RO), le co-dépôt ne nécessite pas d'arrêt de la croissance. Une représentation des flux atomiques de R et V ainsi que de  $P_{O_3}$  en fonction du temps de dépôt est montrée en Figure 65 pour ces deux méthodes.

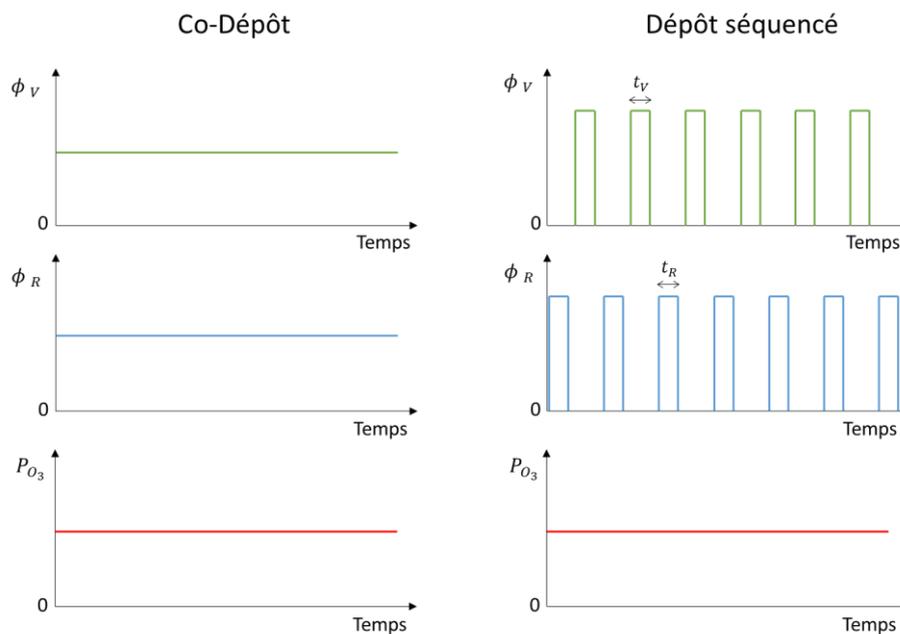


Figure 65 : Comparaison des profils des flux de R, V et  $O_3$  pendant une croissance par la méthode de co-dépôt et de dépôt séquentiel. Cette dernière méthode nécessite de déterminer la dose de R et V par séquence, c'est-à-dire la durée des pulses et leurs amplitudes. La méthode de co-dépôt, celle utilisée dans ce travail de thèse, nécessite uniquement le réglage des amplitudes des flux.

Avec la méthode de co-dépôt, les seuls paramètres réglables sont les flux atomiques  $\Phi_R$  et  $\Phi_V$  ainsi que la pression  $P_{O_3}$ . Le choix de ces paramètres et leur contrôle assurent la stœchiométrie. Dans le cas des RVO<sub>3</sub> stœchiométriques, nous devons avoir :  $\Phi_R = \Phi_V$ . (La pression d'ozone est, elle, à déterminer expérimentalement).

Ces flux, indépendants l'un de l'autre, sont obtenus par la mesure des vitesses de dépôt  $v_R$  et  $v_V$  de R seul et V seul sur le QCM. Ces vitesses sont les vitesses de variation des épaisseurs. Nous utilisons les masses volumiques théoriques de ces éléments,  $\rho_R$  et  $\rho_V$ , et leur masse atomique,  $M_R$  et  $M_V$ . De manière générale :

$$\Phi_{at} = \frac{\rho_{at}}{M_{at}} \cdot v_{at}$$

Donc le rapport de vitesses s'écrit :

$$R_v = \frac{v_R}{v_V} = \frac{\rho_R \cdot M_V}{M_R \cdot \rho_V}$$

Les rapports de vitesses  $R_v$ , ainsi déterminés, valent 0,40 et 0,37 pour PVO et LVO respectivement. Les valeurs utilisées de masses volumiques, de masses atomiques ainsi que de Z-ratio (rapport des impédances du quartz du QCM et des matériaux en dépôt) sont résumés en Tableau 6 pour Pr, La et V [136]:

|                                  | $\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> ) | M (u)    | Z-ratio |
|----------------------------------|------------------------------|----------|---------|
| Pr                               | 6,77                         | 140,9076 | 1,00    |
| La                               | 6,17                         | 138,9055 | 0,92    |
| V                                | 6,11                         | 50,9415  | 0,53    |
| 1u = 1,66 × 10 <sup>-27</sup> kg |                              |          |         |

Tableau 6 : Résumé des masses volumiques, masses atomiques et "Z-ratio" employés pour Pr, La et V. Valeurs issues de [136].

D'un dépôt à un autre, nous avons conservé sensiblement les mêmes flux pour R et V ( $\sim 1,5 \cdot 10^{13} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Cela assure une vitesse de dépôt équivalente pour nos échantillons. L'épaisseur des films est également fixée à une valeur nominale de 500 Å. Ainsi seule la température ( $T_{\text{Substrat}}$ ) et la pression ( $P_{O_3}$ ) sont les variables des séries échantillons. Comme il a été montré qu'une température élevée permet de minimiser les lacunes d'oxygène [142], deux températures de dépôt ont été testées dans ce travail : 920°C et 850°C. La pression  $P_{O_3}$  est choisie dans la gamme accessible par notre générateur d'ozone, entre  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar et  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar.

L'ensemble des paramètres utilisés sont résumés dans le Tableau 7 pour les films de PVO et dans le Tableau 8 pour les films de LVO.

| T <sub>Substrat</sub><br>(°C) | P <sub>O3</sub><br>(mbar) | v <sub>V</sub><br>(Å · s <sup>-1</sup> ) | Φ <sub>V</sub><br>(at·cm <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | v <sub>Pr</sub><br>(Å · s <sup>-1</sup> ) | Φ <sub>Pr</sub><br>(at·cm <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------|---------------------------|--|---|---|--|
| 920                           | 1.10 <sup>-7</sup>        | 0,0200                                   | 1,445.10 <sup>13</sup>                                    | 0,0490                                    | 1,418.10 <sup>13</sup>                                     |
|                               | 5.10 <sup>-7</sup>        | 0,0199                                   | 1,438.10 <sup>13</sup>                                    | 0,0490                                    | 1,418.10 <sup>13</sup>                                     |
|                               | 1.10 <sup>-6</sup>        | 0,0200                                   | 1,445.10 <sup>13</sup>                                    | 0,0489                                    | 1,415.10 <sup>13</sup>                                     |
|                               | 5.10 <sup>-6</sup>        | 0,0200                                   | 1,445.10 <sup>13</sup>                                    | 0,0496                                    | 1,436.10 <sup>13</sup>                                     |
|                               | 1.10 <sup>-5</sup>        | 0,0203                                   | 1,467.10 <sup>13</sup>                                    | 0,0496                                    | 1,436.10 <sup>13</sup>                                     |
| R <sub>v</sub> =0,40          |                           |  |   |   |  |
| 850                           | 1.10 <sup>-7</sup>        | 0,0202                                   | 1,459.10 <sup>13</sup>                                    | 0,0490                                    | 1,418.10 <sup>13</sup>                                     |
|                               | 5.10 <sup>-7</sup>        | 0,0195                                   | 1,409.10 <sup>13</sup>                                    | 0,0489                                    | 1,415.10 <sup>13</sup>                                     |
|                               | 1.10 <sup>-6</sup>        | 0,0197                                   | 1,423.10 <sup>13</sup>                                    | 0,0485                                    | 1,404.10 <sup>13</sup>                                     |
|                               | 5.10 <sup>-6</sup>        | 0,0200                                   | 1,445.10 <sup>13</sup>                                    | 0,0487                                    | 1,410.10 <sup>13</sup>                                     |
|                               | 1.10 <sup>-5</sup>        | 0,0197                                   | 1,423.10 <sup>13</sup>                                    | 0,0486                                    | 1,407.10 <sup>13</sup>                                     |

Tableau 7 : Vitesses de dépôt et flux atomiques de V et Pr pour la croissance des films minces de PVO.

| T <sub>Substrat</sub><br>(°C) | P <sub>O3</sub><br>(mbar) | v <sub>V</sub><br>(Å · s <sup>-1</sup> ) | Φ <sub>V</sub><br>(at·cm <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | v <sub>La</sub><br>(Å · s <sup>-1</sup> ) | Φ <sub>La</sub><br>(at·cm <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------|---------------------------|--|---|---|--|
| 920                           | 1.10 <sup>-7</sup>        | 0,0181                                   | 1,308.10 <sup>13</sup>                                    | 0,0479                                    | 1,282.10 <sup>13</sup>                                     |
|                               | 5.10 <sup>-7</sup>        | 0,0186                                   | 1,344.10 <sup>13</sup>                                    | 0,0491                                    | 1,314.10 <sup>13</sup>                                     |
|                               | 1.10 <sup>-6</sup>        | 0,0182                                   | 1,315.10 <sup>13</sup>                                    | 0,0478                                    | 1,279.10 <sup>13</sup>                                     |
|                               | 5.10 <sup>-6</sup>        | 0,0177                                   | 1,279.10 <sup>13</sup>                                    | 0,0473                                    | 1,266.10 <sup>13</sup>                                     |
|                               | 1.10 <sup>-5</sup>        | 0,0181                                   | 1,322.10 <sup>13</sup>                                    | 0,0477                                    | 1,276.10 <sup>13</sup>                                     |
| R <sub>v</sub> =0,37          |                           |  |   |   |  |
| 850                           | 1.10 <sup>-7</sup>        | 0,0213                                   | 1,539.10 <sup>13</sup>                                    | 0,0569                                    | 1,523.10 <sup>13</sup>                                     |
|                               | 5.10 <sup>-7</sup>        | 0,0186                                   | 1,344.10 <sup>13</sup>                                    | 0,0503                                    | 1,346.10 <sup>13</sup>                                     |
|                               | 1.10 <sup>-6</sup>        | 0,0175                                   | 1,264.10 <sup>13</sup>                                    | 0,0470                                    | 1,258.10 <sup>13</sup>                                     |
|                               | 5.10 <sup>-6</sup>        | 0,0218                                   | 1,575.10 <sup>13</sup>                                    | 0,0571                                    | 1,528.10 <sup>13</sup>                                     |
|                               | 1.10 <sup>-5</sup>        | 0,0225                                   | 1,626.10 <sup>13</sup>                                    | 0,0599                                    | 1,603.10 <sup>13</sup>                                     |

Tableau 8 : Vitesses de dépôt et flux atomiques de V et La pour la croissance des films minces de LVO.

Ces flux atomiques correspondent aux températures de ~1790 °C, ~1360 °C et ~1535 °C pour les cellules de Vanadium, Praséodyme et Lanthane respectivement. Ils assurent une erreur de stœchiométrie (erreur entre Φ<sub>V</sub> et Φ<sub>R</sub>) inférieure à 3% en valeur absolue. Cet écart est l'erreur de stœchiométrie initiale du dépôt. A celle-ci s'ajoute les dérives possibles des flux atomiques pendant les croissances. Les vitesses de dépôt de V, Pr, et La ont été relevées après le dépôt de chacun des films minces pour déterminer ces dérives. Elles restent également inférieures à 3% pour les flux de V et Pr lors des croissances de PVO. Elles ont atteint 9% pour le flux de V et 5% lors des croissances des films de LVO. Ces écarts (initiaux et de dérives) sont étroitement liés à la précision du QCM, à sa stabilité en température mais également à la stabilité en température des sources. Réduire les températures d'évaporation des sources pourrait permettre d'augmenter la précision sur les vitesses en début de dépôt. Mais réduire les températures des cellules rallonge le temps de dépôt et donc augmente les risques de dérive des sources.

Nous avons déposé des épaisseurs  $e = 500\text{\AA}$ . Le calcul du temps de dépôt nécessaire  $t$  est fait à partir de  $\Phi_R$  ( $\Phi_{Pr}$  et  $\Phi_{La}$ ) et des paramètres de maille pseudocubique contraint de PVO ou LVO,  $c_{RVO}$  ( $c_{PVO}$ ,  $c_{LVO}$ ) hors plan et  $a_{STO}$  dans le plan d'épitaxie. La relation s'écrit :

$$t = \frac{e}{c_{RVO} \cdot a_{STO}^2 \cdot \Phi_R}$$

### 1.3 Croissance de PrVO<sub>3</sub> et LaVO<sub>3</sub>

L'optimisation des paramètres de croissance ( $T_{Substrat}$  et  $P_{O_3}$ ) a pour but de déterminer une fenêtre de croissance épitaxiale de PVO et LVO ; une croissance 2D, couche-par-couche, de ces matériaux est également à privilégier afin d'améliorer la qualité structurale des films, leurs interfaces et, de manière générale, le contrôle des dépôts. Dans le but d'étudier les modes de croissances, les dépôts sont suivis *in situ* par RHEED. Le réglage du RHEED est fait selon la direction [100] du STO avant dépôt et l'intensité de la raie (00) correspondante est enregistrée pendant les dépôts. Les profils d'intensités RHEED ainsi obtenus pour les 16 premières minutes de dépôt ainsi que les clichés de diffraction après dépôt selon l'azimut [100]<sub>STO</sub> sont montrés en Figure 66 pour PVO et en Figure 67 pour LVO.

Seuls les films minces de PVO et LVO déposés pour  $T_{Substrat} = 920^\circ\text{C}$  et  $P_{O_3} = 1.10^{-5}$  mbar présentent des anneaux sur leurs clichés de diffractions. Ces anneaux sont typiques d'une

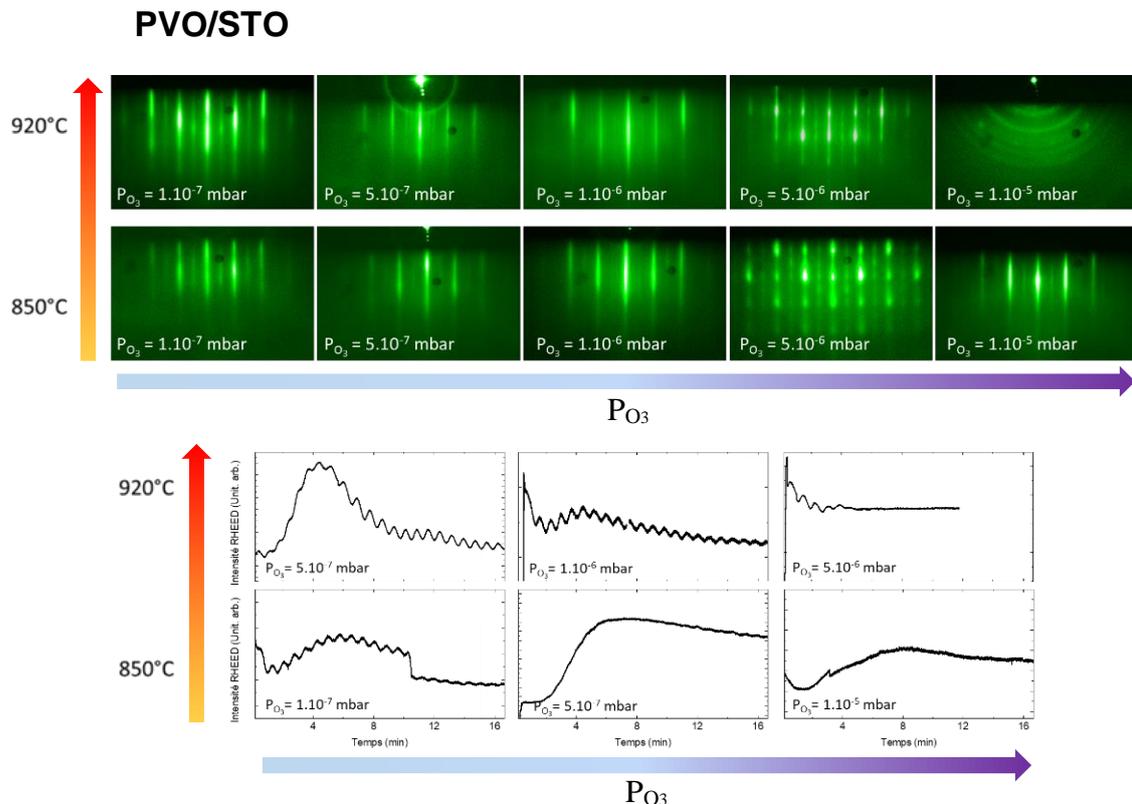


Figure 66 : Comparaison des clichés de diffraction RHEED des films de PVO épitaxiés sur STO pour deux températures de substrat et différentes pressions d’ozone. Les clichés de diffraction sont pris selon l’azimut [100]<sub>STO</sub>. Six variations d’intensité RHEED enregistrées en cours de croissance sont également comparées en partie basse de la figure.

structure polycristalline. Pour les autres films, les raies observées sur les clichés de diffraction Figure 66 et Figure 67 caractérisent un ordre cristallin bien défini de PVO et LVO sur STO et donc l'existence de relations d'épitaxie. Ces relations seront étudiées en détails plus loin.

Pour les films des deux matériaux, PVO et LVO, des oscillations d'intensités RHEED sont obtenues pour les croissances à  $P_{O_3} \leq 1.10^{-6}$  mbar et ceci pour les deux températures testées. En parallèle, pour ces mêmes pressions, les clichés de diffraction sont composés de raies nettes et fines. Ces observations sont caractéristiques d'une croissance couche-par-couche du matériau dans cette gamme de pression. En revanche, les pressions supérieures ( $5.10^{-6}$  mbar et  $1.10^{-5}$  mbar) entraînent la disparition rapide des oscillations d'intensité RHEED, voire leur absence totale. Une exception peut être notée pour le film de LVO déposé à  $850^\circ\text{C}$  et  $1.10^{-5}$  mbar dont la croissance s'accompagne d'oscillations RHEED de faible intensité. De manière générale, l'augmentation de la pression de dépôt  $P_{O_3}$  impacte davantage la croissance de PVO que LVO. Les films de PVO déposés à  $5.10^{-6}$  mbar présentent des clichés de diffraction pointés, signe d'une croissance 3D du matériau. Cela n'est pas le cas pour les films de LVO, qui conservent des raies fines mêmes aux pressions  $P_{O_3}$  les plus élevées.

Finalement, mis à part pour le couple de paramètres ( $920^\circ\text{C}$  /  $1.10^{-5}$  mbar), les croissances de PVO et LVO sur STO(001) sont épitaxiales. Peu de différences sont visibles entre les températures de dépôt, le paramètre prédominant semble être  $P_{O_3}$  dans la fenêtre de croissance testée. Que ce soit pour PVO ou LVO, une pression inférieure ou égale à  $1.10^{-6}$  mbar est à privilégier pour assurer une croissance 2D couche-par-couche. Nous nous intéresserons donc par la suite à l'étude des films déposés dans cette gamme de pression.

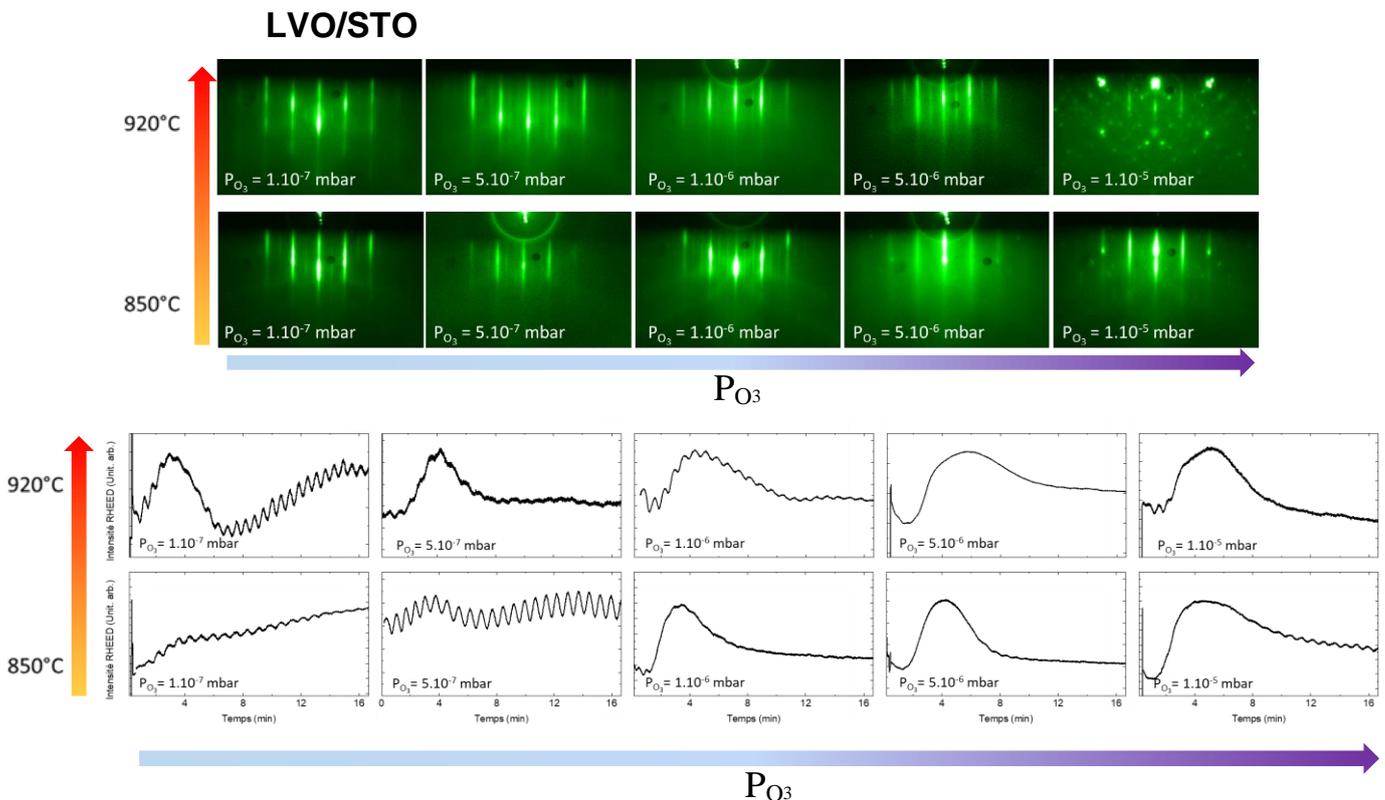


Figure 67 : Comparaison des clichés de diffraction RHEED de LVO épitaxié sur STO pour deux températures et différentes pressions d'ozone. Les clichés de diffraction sont pris selon l'azimut  $[100]_{\text{STO}}$ . Les variations d'intensité RHEED enregistrées en cours de croissance sont également comparées en partie basse de la figure.

## 1.3.1 Analyse des oscillations RHEED

Les oscillations d'intensité RHEED renseignent sur la croissance 2D couche-par-couche mais permettent également de déterminer en temps réel la vitesse de dépôt. Il est intéressant d'analyser en détails ce phénomène. En exemple, les oscillations enregistrées en début de croissance (30 min) des films PVO à  $P_{O_3} = 5.10^{-7}$  mbar, 920°C et 850°C sont rappelées en Figure 68 a). Une mesure AFM *ex situ* du film déposé à 920°C y est associée en Figure 68 b). La rugosité moyenne ainsi obtenue est de 4 Å soit environ une maille pseudocubique. Cela confirme une faible rugosité moyenne de la surface de PVO après une croissance couche-par-couche.

Sur ces profils, la période des oscillations est de 45,8 s pour le dépôt à 920°C et de 45,5s pour de dépôt à 850°C. Si l'on considère que l'oxygène est incorporé dans le film en proportion stœchiométrique pour former  $RVO_3$  ( $\Phi_O = 3\Phi_R$ ), et que  $\Phi_V = \Phi_R$ , nous pouvons alors calculer la période théorique correspondant au temps de dépôt d'une maille pseudocubique :

$$\tau = \frac{1}{a_{STO}^2 \cdot \Phi_R}$$

Ce calcul conduit à des périodes théoriques de 46,6s pour le dépôt de PVO à 920°C et de 46,3s pour le dépôt à 850°C, en très bon accord avec les observations expérimentales faites en début de croissance. L'écart de vitesse est inférieur à 2%. Cela confirme que chaque oscillation correspond au dépôt d'une maille pseudocubique du composé  $RVO_3$  stœchiométrique. L'épaisseur attendue pour ces films peut être calculée à partir de la vitesse réelle de croissance par les oscillations d'intensités RHEED : nous obtenons des épaisseurs de 500 Å et 504 Å pour ces films déposés respectivement à 920°C et 850°C. L'ensemble de ces observations valide un très bon contrôle de la stœchiométrie des films mais également des vitesses de dépôt. Un enregistrement des oscillations pendant la totalité du dépôt permettrait de

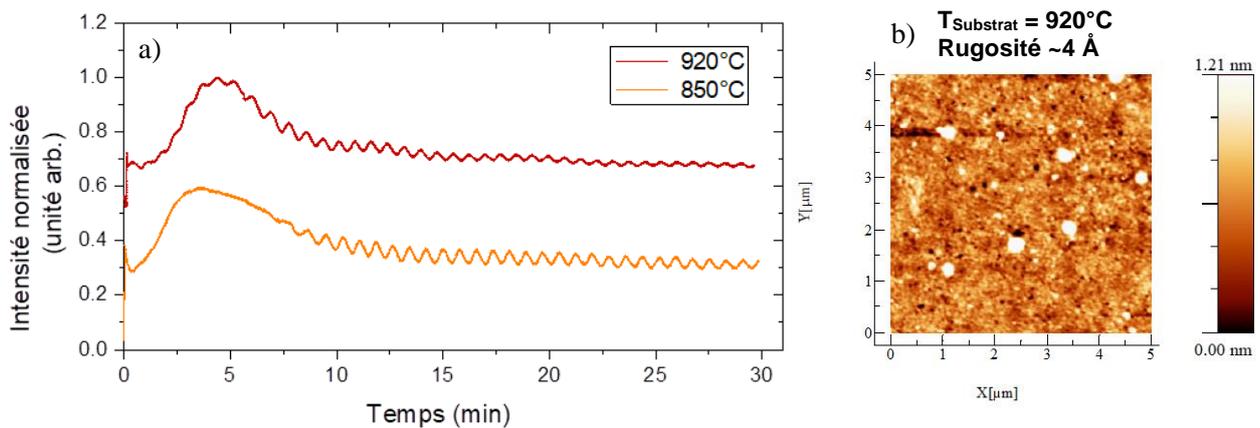


Figure 68 : a) Oscillations RHEED enregistrées sur la frange spéculaire (00) en direction [001] pour des films de PVO déposés pour  $5.10^{-7}$  mbar à 920°C (rouge) et à 850°C (orange). Chaque oscillation correspond dans les deux cas au dépôt d'une maille pseudocubique. b) Mesure AFM  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  *ex situ* en mode « tapping » faite sur la surface du film mince de PVO déposé à 920°C de rugosité 4 Å. Analyse faite sur WSXM [161].

compter précisément le nombre de mailles pseudocubiques déposées. Cela n'a pas été possible ici car les films ont été mis en rotation temporairement après les 30 premières minutes afin d'assurer l'homogénéité des flux en surface.

Les oscillations d'intensité RHEED des films de LVO déposés sous une pression  $P_{O_3} = 5.10^{-7}$  mbar et pour les températures de 920°C et 850°C sont rappelées en Figure 69. Les périodes des oscillations sur ces profils sont 47,4 s et 45,6 s respectivement pour les croissances à 920°C et 850°C. Les périodes théoriques calculées à partir des flux atomiques sur le QCM sont légèrement supérieures : 49,9 s pour le dépôt à 920°C et 48,7 s pour celui à 850°C. Les croissances sont donc 5-6% plus rapides que prévu, ce qui reste acceptable pour le contrôle des épaisseurs déposées. Les épaisseurs réelles attendues pour ces films sont donc d'environ 527 Å et 535 Å pour les films déposés à 920°C et 850°C. Comme pour PVO, une mesure AFM faite sur la surface d'un film de LVO (déposé à 850°C et  $5.10^{-7}$  mbar) est présentée en Figure 69 b). La rugosité du film ainsi obtenue est de 3 Å soit environ une maille pseudocubique de LVO

Que ce soit pour LVO ou pour PVO, nous verrons plus loin dans ce chapitre que les épaisseurs ainsi déterminées sont en accord avec les épaisseurs mesurée *ex situ* par réflectivité des rayons X. Les faibles rugosités pour PVO et LVO ainsi que la présence des oscillations d'intensité RHEED pour les croissances couche-par-couche assure un moyen de contrôle des dépôts à la maille pseudocubique près, utile pour la croissance des superréseaux.

Au-delà de l'observation de nettes oscillations d'intensité RHEED, une discussion des profils observés est nécessaire. Que ce soit pour PVO ou LVO, les mesures d'intensité RHEED présentent des profils similaires comportant en particulier une « bosse » apparaissant en début de dépôt et dont le maximum se situe à la 4<sup>ème</sup> - 5<sup>ème</sup> minute de dépôt. Cette bosse est présente pour la totalité de nos dépôts 2D, 3D ou polycristallin comme cela est visible en Figure 66 et Figure 67. En outre, l'augmentation d'intensité peut être accompagnée d'une diminution d'amplitude des oscillations RHEED, voir de leur disparition passagère, comme cela est particulièrement visible pour le film de PVO déposé à 850°C (Figure 68). Nous vérifierons en microscopie électronique que cette perte d'oscillations RHEED ne correspond pas à une diminution de la qualité structurale des films pour les 5-8 premières mailles pseudocubiques déposées. L'origine de ce profil en début de croissance n'est pas connue. Mais nous pouvons

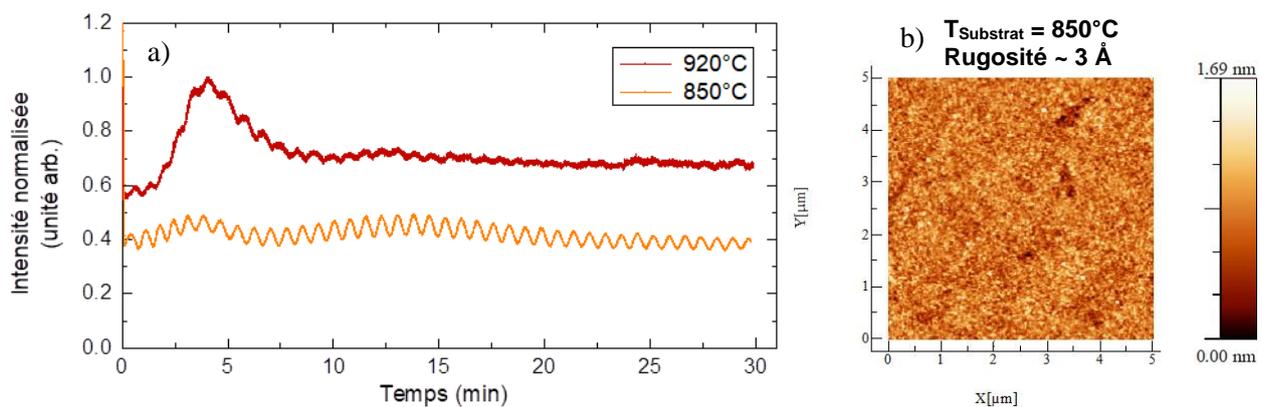


Figure 69 : a) Oscillation RHEED enregistrées sur la frange spéculaire (00) en direction [001] pour des films de LVO déposés sous  $5.10^{-7}$  mbar à 920°C (rouge) et 850°C (orange). Chaque oscillation correspond dans les deux cas au dépôt d'une maille pseudocubique. b) Mesure AFM  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  *ex situ* en mode « tapping » faite sur la surface du film mince de LVO déposé à 850°C. La rugosité moyenne est de 3 Å. Analyse faite sur WSXM [161].

cependant noter que des débuts de croissance 3D, suivie d'une croissance 2D avec oscillations d'intensité RHEED, ont déjà été rapportés pour des oxydes sans que le phénomène ne soit expliqué. [143]. La disparition des oscillations RHEED peut aussi être liée à une croissance 2D par propagation de terrasses en début de croissance, remplacée par une croissance 2D couche-par-couche ensuite. Il pourrait être intéressant d'étudier en détails ce comportement en début de croissance dans le futur, en particulier pour l'étude de films minces d'épaisseur proche ou inférieure à 8 mailles pseudocubiques.

### 1.3.2 Analyse des clichés RHEED

Nous savons d'ores et déjà qu'une relation d'épitaxie est observée entre PVO (LVO) et le substrat STO(001). Afin d'étudier en détails ces relations, les trois directions principales de diffraction de surface de STO ([100], [110] et [210]) ont été analysées en RHEED avant chaque dépôt. Ces mêmes directions de diffraction, aux mêmes azimuts, sont analysées sur les surfaces des films minces après dépôt. Des cas représentatifs des croissances 2D, 3D et partiellement polycristallines de PVO sur STO sont montrés en Figure 70. Les clichés de diffraction des films y sont comparés à ceux obtenues sur STO. Ces observations RHEED sont faites à température de dépôt, avec une tension de 25 kV et une intensité de 1,5 A.

Les raies principales selon ces 3 directions de diffraction correspondent à celles du STO, que ce soit après une croissance 2D ou 3D. Ceci confirme l'épitaxie de la maille pseudocubique de PVO sur STO. Le film mince déposé à la pression la plus élevée ( $1.10^{-5}$  mbar) est en partie

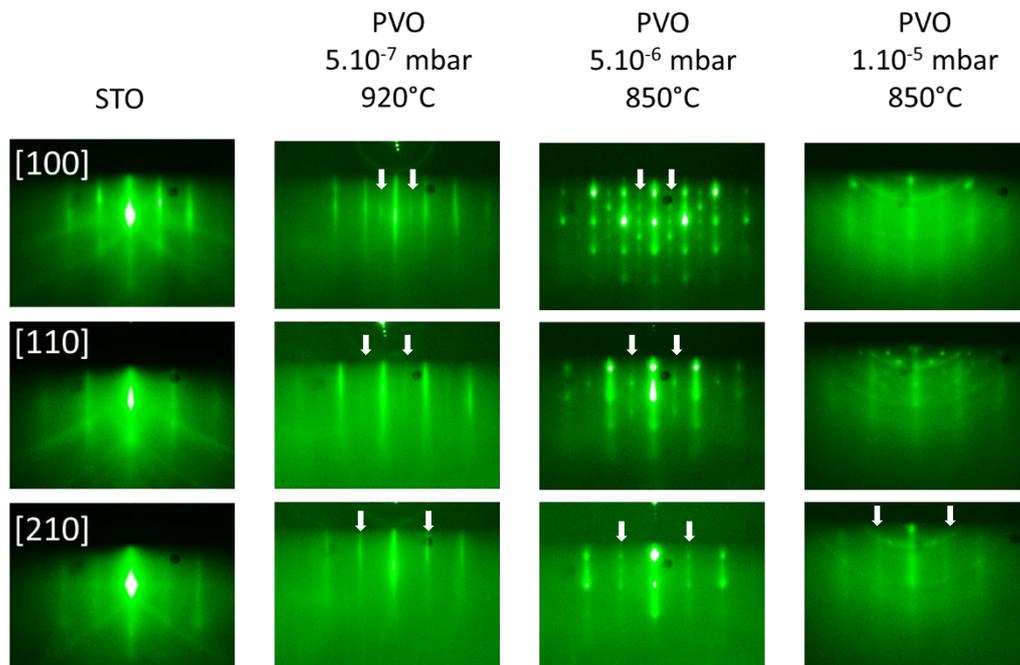


Figure 70 : Clichés de diffraction RHEED selon les azimuts des trois directions principales de diffraction de STO(001) : [100], [110] et [210]. Ces clichés sont donnés pour le STO et les films de PVO après dépôt avec une croissance 2D, 3D et partiellement polycristalline. La conservation du pattern confirme l'épitaxie sur STO. Des franges supplémentaires en 1/2 sont visibles sur PVO (flèches blanches) et attribuées à la maille  $Pbnm$  de PVO.

polycristallin mais présente également une portion non négligeable épitaxiée sur STO. Des raies supplémentaires positionnées en  $1/2$  apparaissent sur les clichés de diffractions de PVO (flèches blanches en Figure 70). Ces raies sont peu visibles si on les compare aux raies principales, en particulier pour le film polycristallin. Elles sont caractéristiques du doublement des distances interréticulaires dans le plan d'épitaxie selon  $[100]$  et  $[010]$ . Une telle observation est en accord avec une reconstruction  $2 \times 2$ , soit celle d'une maille  $Pbnm$  de PVO ayant son axe long dans le plan d'épitaxie.

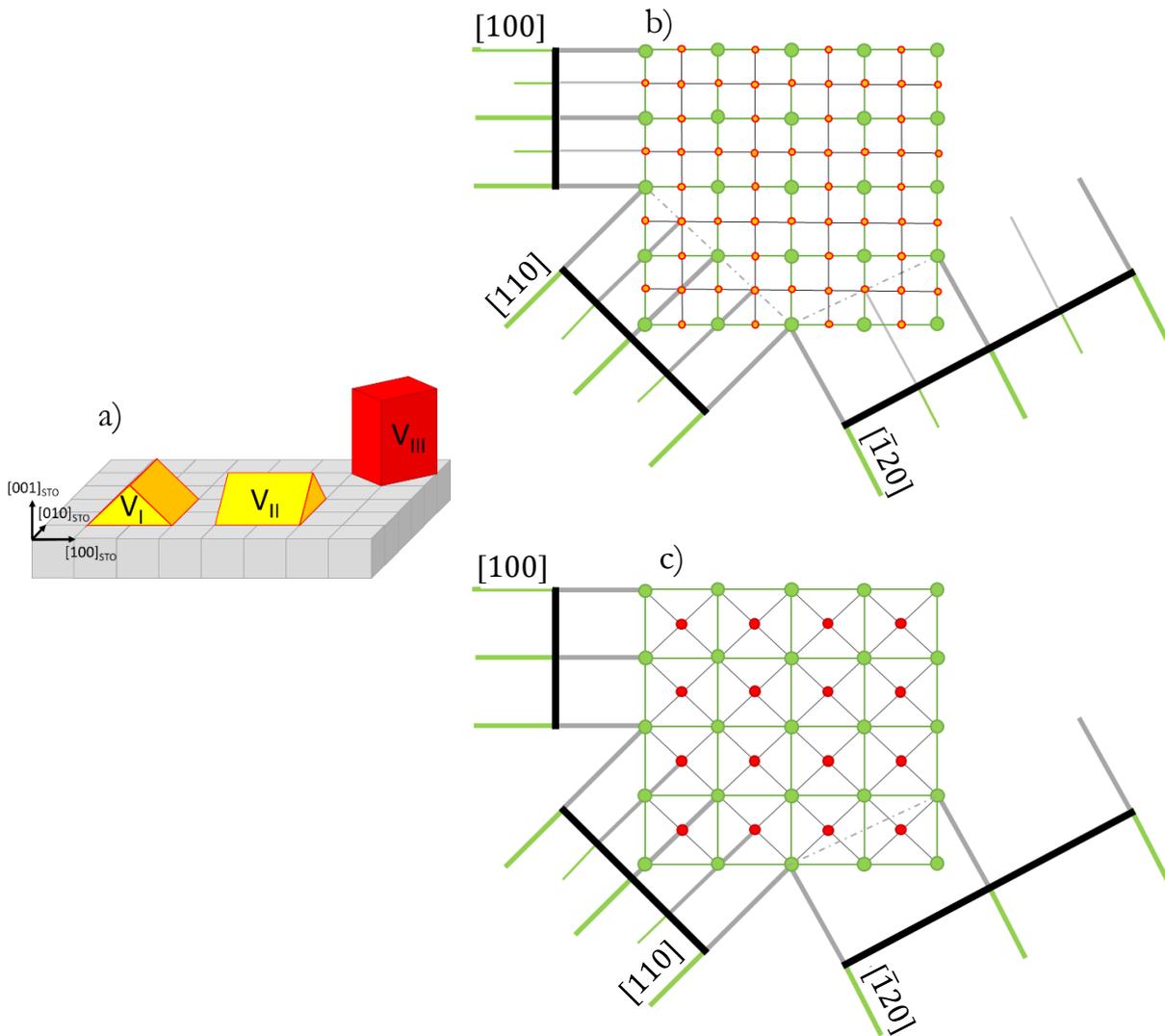


Figure 71 : (a) schéma des différents variants sur le maillage carré de STO. (b) Représentation dans l'espace réciproque des nœuds de diffraction pour le STO seul (cercle vert), et les nœuds supplémentaires pour des variants V<sub>I</sub> et V<sub>II</sub> (en jaune). Les clichés de diffraction attendus sont représentés selon  $[100]$ ,  $[110]$  et  $[120]$ . Les franges en  $1/2$  sont attendues pour ces trois directions. (c) cas d'un variant V<sub>III</sub> (nœuds supplémentaires en rouge). La position des nœuds ne donne dans ce cas des franges en  $1/2$  que selon  $[110]$ .

Nous avons vu en chapitre 1 que l'épitaxie des  $RVO_3$   $Pbnm$  peut se faire de trois manières différentes tout en assurant le dépôt d'une maille pérovskite simple (pseudocubique) sur la maille cubique du STO. Ces 3 variants sont schématisés sur STO en Figure 71 a). En jaune sont représentés les variants V<sub>I</sub> et V<sub>II</sub> avec l'axe long ( $[001]_o$ ) dans le plan d'épitaxie. Leur relation d'épitaxie commune est  $[110]_o \parallel [001]_{STO}$ . STO étant cubique, ces deux variants

$V_I$  et  $V_{II}$  sont équiprobables. En rouge est représenté le variant  $V_{III}$  avec l'axe long  $Pbnm$  hors plan : les relations d'épitaxie de ce variant sont  $[001]_o \parallel [001]_{STO}$  et  $[110]_o \parallel [100]_{STO}$ . Les nœuds de l'espace réciproque pour la surface des films sont représentés en Figure 71 b) pour les variants  $V_I$  et  $V_{II}$  et en Figure 71 c) pour le variant  $V_{III}$ . Les nœuds verts sont ceux d'un réseau pérovskite simple tel que STO. Les nœuds en jaune ( $V_I$  et  $V_{II}$ ) ou rouge ( $V_{III}$ ) sont les nœuds supplémentaires dus à la maille  $Pbnm$  et ses variants. Les clichés de diffraction attendus selon les directions  $[100]$ ,  $[110]$  et  $[210]$  du réseau pérovskite simple (STO) sont représentés pour ces variants. Les franges d'ordre demi-entier que l'on observe en RHEED sur PVO selon  $[100]$ ,  $[110]$  et  $[210]$  sont donc en accord avec celles attendues pour les variants  $V_I$  et  $V_{II}$  (indiscernables l'un de l'autre). La présence d'un unique variant  $V_{III}$  ne permettrait l'observation de franges d'ordre demi-entier que selon la direction  $[110]$ . La présence de  $V_{III}$  ne peut donc être discutée.

Ces mêmes observations sont faites sur les films minces de LVO : les clichés de diffraction des surfaces de LVO après dépôt sont montrés en Figure 72 pour 2 croissances 2D ( $P_{O_3} = 5.10^{-7}$  mbar) ainsi que pour un film déposé à  $1.10^{-5}$  mbar. Ces clichés de diffraction sont comparés à ceux du STO aux mêmes azimuts. Les franges principales de LVO sont en accord avec celle de STO selon les trois directions pour les trois films montrés, ce qui confirme l'épitaxie de la maille pseudocubique de LVO sur la maille cubique de STO. Des franges supplémentaires d'ordre demi-entier, indiquées par des flèches blanches, sont visibles selon les trois directions observées pour les films déposés à basse pression. Comme pour PVO, ces raies demi-entières sont attribuées à une reconstruction  $2 \times 2$  et aux variants  $V_I$  et  $V_{II}$  de LVO sur STO. Des raies supplémentaires s'ajoutent encore à ces clichés, d'ordre  $1/3$  (flèches rouges) et  $1/4$  (flèches bleues). Ces franges sont attribuées à des reconstructions de surfaces complexes de LVO. La nature de cette reconstruction est difficile à déterminer ici : il s'agit sans doute de la superposition de clichés de plusieurs reconstructions. Pour n'en citer que quelques-unes, il peut

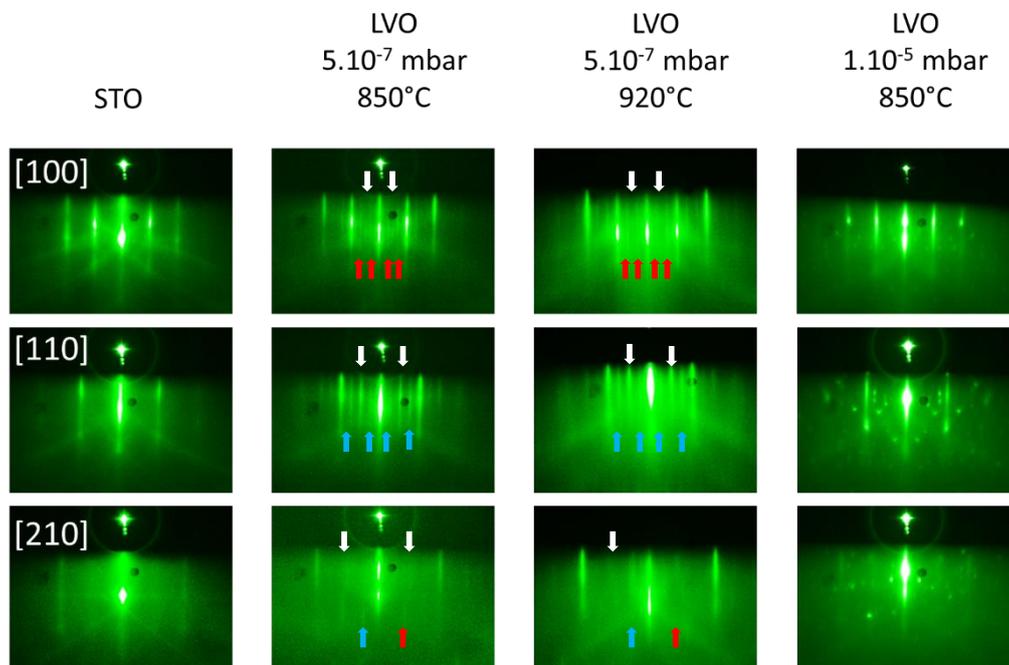


Figure 72 : Clichés de diffraction RHEED selon les trois directions principales du maillage carré de  $SrTiO_3$  :  $[100]$ ,  $[110]$  et  $[210]$ . Les clichés de diffraction sont donnés pour le substrat, un film 2D de  $LaVO_3$  déposé à  $850^\circ C$ , un film 2D déposé à  $920^\circ C$ , et un film déposé à  $1.10^{-5}$  mbar. Les franges supplémentaires sur les surfaces 2D sont indiquées par les flèches, blanches pour  $1/2$ , rouges pour  $1/3$ , et bleues pour  $1/4$ .

s'agir de reconstructions de surface  $(3\times 3)$ ,  $(3\times 1)$ ,  $(1\times 3)$ ,  $(2\times 3)$ ,  $(3\times 2)$ ,  $(4\times 4)$  ... etc. Notons qu'une reconstruction de surface  $(3\times 3)$  a déjà été rapportée pour des films minces de LVO stœchiométriques en La et V [107].

### 1.3.3 Suroxydation des matériaux

Pour finir l'analyse des observations RHEED, nous souhaitons aborder le cas particulier des films minces déposés à  $1.10^{-5}$  mbar. Les clichés de diffractions obtenus sur ces films présentent des tâches supplémentaires (Figure 70 et Figure 72), pour lesquelles une piste de réponse sur leur origine peut être apportée.

L'exposition des oxydes à une atmosphère oxydante à haute température est une méthode employée pour réduire la pollution en surface et réduire la quantité de lacunes d'oxygène. Ce procédé peut être employé pour la préparation des substrats avant dépôt. Cependant nous avons montré qu'une exposition à une pression partielle d'ozone trop importante ( $P_{O_3} > 1.10^{-6}$  mbar) dégrade la croissance 2D couche-par-couche de LVO et PVO et pouvait entraîner l'apparition d'une polycristallinité dans ces films. Nous avons examiné l'effet de l'atmosphère oxydante sur la surface d'un film ayant eu une croissance optimale couche-par-couche. Pour cela, un film mince de PVO déposé à  $850^\circ\text{C}$  et  $5.10^{-7}$  mbar a, après croissance, été exposé à l'atmosphère oxydante ( $5.10^{-7}$  mbar) pendant environ 10 min. Des observations RHEED du substrat ainsi que du film mince juste après croissance et après exposition sont montrées en Figure 73. Tandis que la surface de PVO juste après dépôt présente des raies fines, la surface du même film après exposition à l'ozone est caractérisée par des franges de

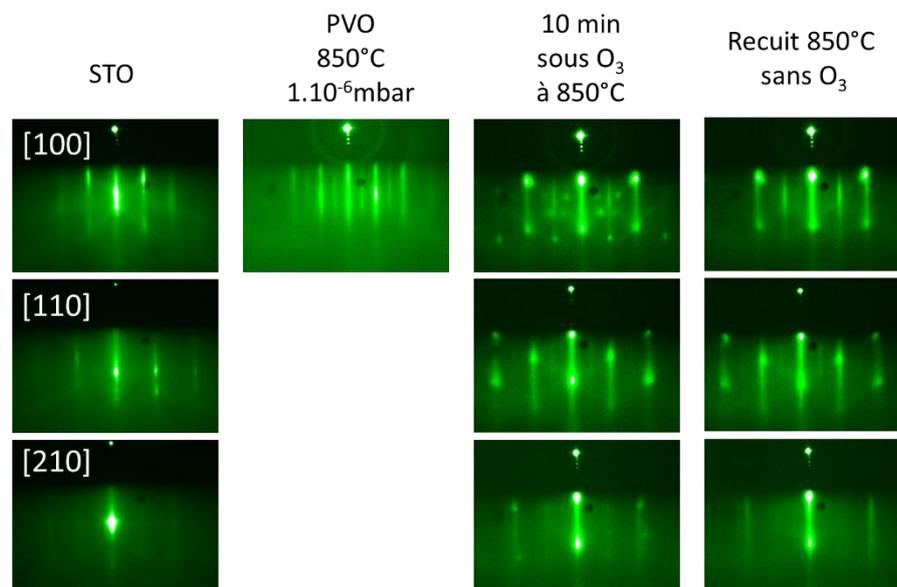


Figure 73 : Observation d'une suroxydation par les clichés de diffraction RHEED selon les trois directions principales de diffraction de STO(001), [100], [110] et [210]. La diffraction pendant le dépôt d'un film de PVO 2D est donnée selon [100]. Après la fin du dépôt, le film est exposé à l'atmosphère oxydante à  $850^\circ\text{C}$ . Les clichés de diffraction RHEED après cette exposition témoignent d'une surface dégradée. Un recuit à  $850^\circ\text{C}$  pendant environ 2 heures permet de réduire les tâches de suroxydation sans toutefois récupérer la qualité de surface 2D initiale.

diffraction pointées typique d'une surface 3D. Ces clichés de diffraction après exposition sont aussi marqués par l'absence des raies d'ordre demi-entier et par l'apparition de spots supplémentaires semblables à ceux observés sur les films de PVO et LVO déposés à  $1.10^{-5}$  mbar et montrés précédemment en Figure 70 et Figure 72. Ces caractéristiques semblent être ainsi liées à une suroxydation de la surface du film. Un recuit du film de PVO à 850°C pendant environ 2 heures (Figure 73) permet de faire disparaître les spots supplémentaires. En revanche, les franges principales restent pointées, la qualité de la surface 2D avant suroxydation n'a pas pu être récupérée.

Une surexposition à l'ozone est donc néfaste à la surface des RVO<sub>3</sub>. En ce qui concerne la croissance de superréseaux et l'observation d'une ferroélectricité hybride impropre, l'obtention d'interfaces 2D nettes est une nécessité autant qu'une composition stœchiométrique. Il est donc nécessaire de stopper rapidement le flux d'ozone à la fin des dépôts de LVO et PVO pour éviter toute dégradation des surfaces, et donc éventuellement des interfaces. La croissance 3D, bien qu'épitaxiée, sera évidemment également évitée.

#### 1.4 Analyse chimique *in situ* par spectroscopie Auger

Il est nécessaire de vérifier à ce stade la composition chimique des films. Toute pollution chimique peut en effet constituer un dopage et profondément modifier les propriétés physiques des RVO<sub>3</sub> [144]

Des analyses chimiques par spectroscopie Auger *in situ* sont réalisées sur les surfaces des dépôts après croissance. L'énergie du faisceau d'électrons est fixée à 3 keV et son intensité à 1,5 A. Les spectres obtenus pour les films de PVO et LVO sont montrés en Figure 74 (dérivé de l'intensité en fonction de l'énergie cinétique des électrons Auger). Les positions des pics attribués aux terres rares (Pr et La) sont indiquées par des flèches rouges. De même, les pics dus à O et V sont respectivement indiqués par des flèches noires et vertes. L'analyse ainsi faite est qualitative et permet de confirmer l'absence de polluant tel que le carbone ( $E = 272$  eV). Notons que des analyses quantitatives précises ne peuvent être conduites par ces mesures Auger.

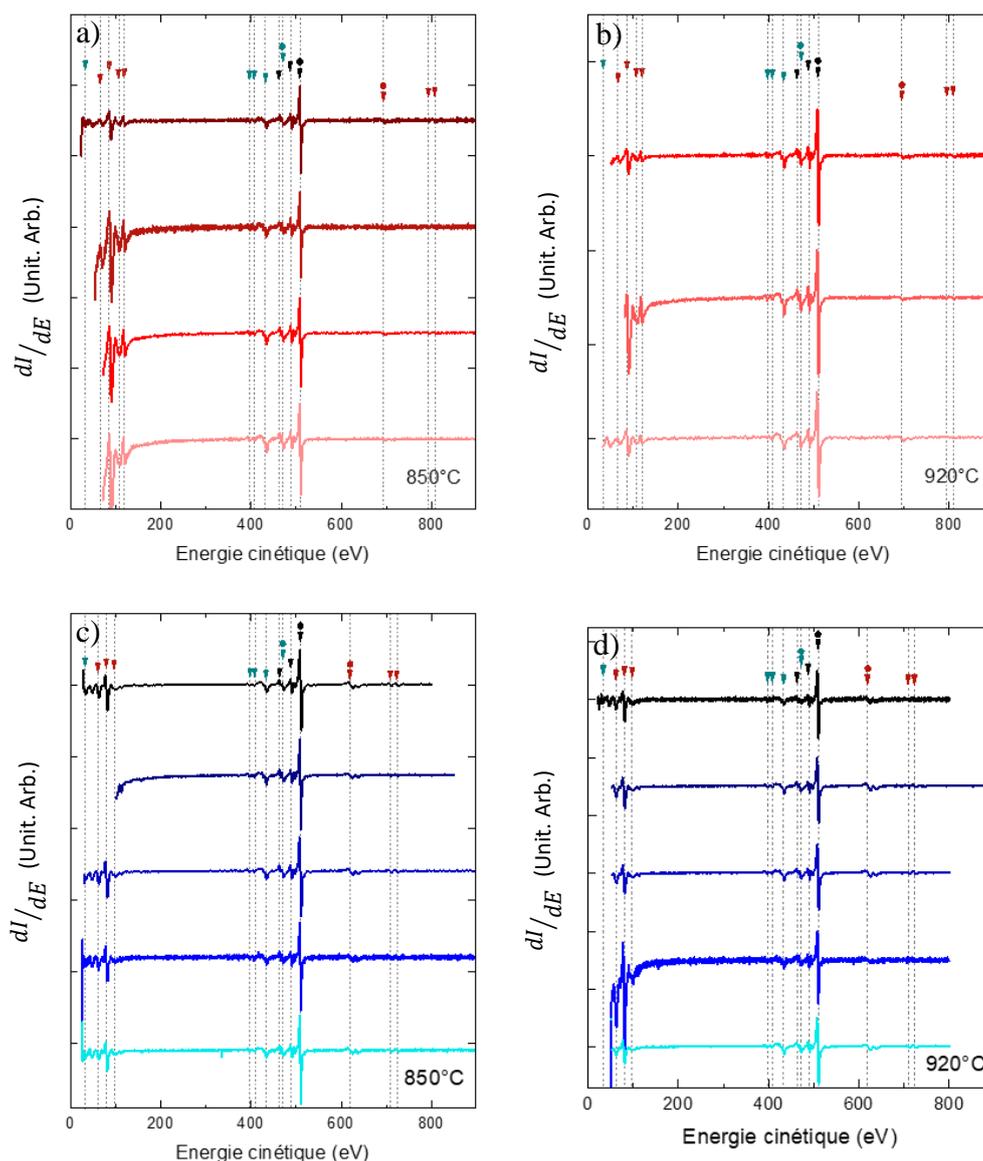


Figure 74 : Spectres Auger mesurés à 3keV et 1,5A sur les surfaces des films de PVO déposés à 850°C (a) et 920°C (b), ainsi que sur les surfaces des films de LVO déposés à 850°C (c) et 920°C (d). Les raies dues à V sont indiquées par les flèches vertes, celle dues à O par les flèches noires et celle dues aux terres rares (Pr ou La) par les flèches rouges. Aucune pollution chimique n'est détectée sur ces spectres.

## 1.5 Structure épitaxiale des films

Afin d'analyser la structure cristalline des films minces, des mesures de diffraction des rayons X (XRD) ont été réalisées. Ces mesures sont faites sur un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro MRD adapté aux mesures de films minces. La source de rayons X est équipée d'un monochromateur Ge (220) à 2 cristaux, la longueur d'onde employée est celle du  $\text{Cu K}\alpha_1$ ,  $\lambda_{\text{K}\alpha_1} = 1,540598 \text{ \AA}$ . Le détecteur est un PIXcel (de Malvern Panalytical). Les optiques primaires sont complétées par une fente et un masque, et les optiques secondaires par

collimateur à plans parallèles. Ce montage permet de réaliser des mesures de réflectivité des rayons X (XRR), des mesures en géométrie spéculaire ( $\theta/2\theta$ ) ou  $\omega - \text{scans}$ , en utilisant le détecteur en mode ponctuel (0D). Des cartographies de l'espace réciproque autour de pics de diffraction asymétriques (hors spéculaire) sont également collectées grâce à ce dispositif. Le détecteur Pixcel est alors employé en mode linéaire (1D).

### 1.5.1 Mesure de réflectivité (XRR) et épaisseurs des films

Pour l'ensemble des films minces, l'épaisseur a été mesurée par réflectivité des rayons X (XRR). Cette méthode est l'une des plus précises (avec l'observation TEM) pour la mesure des épaisseurs. Les courbes de réflectivité mesurées sont présentées en Figure 75 pour les films minces de PVO et en Figure 76 pour les films minces de LVO. Les courbes sont décalées en intensité pour permettre la lisibilité. L'épaisseur des films est calculée en utilisant la relation [145]:

$$(\sin\theta)^2 \propto (n + \Delta n)^2 \cdot \left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2$$

où  $n$  est l'indice des franges de Kiessig

$\Delta n$  une constante valant 0 pour l'analyse des franges et 1/2 pour les nœuds.

$\theta$  l'angle d'apparition du maximum (ou du minimum)

$\lambda$  la longueur d'onde utilisée

$t$  l'épaisseur du film

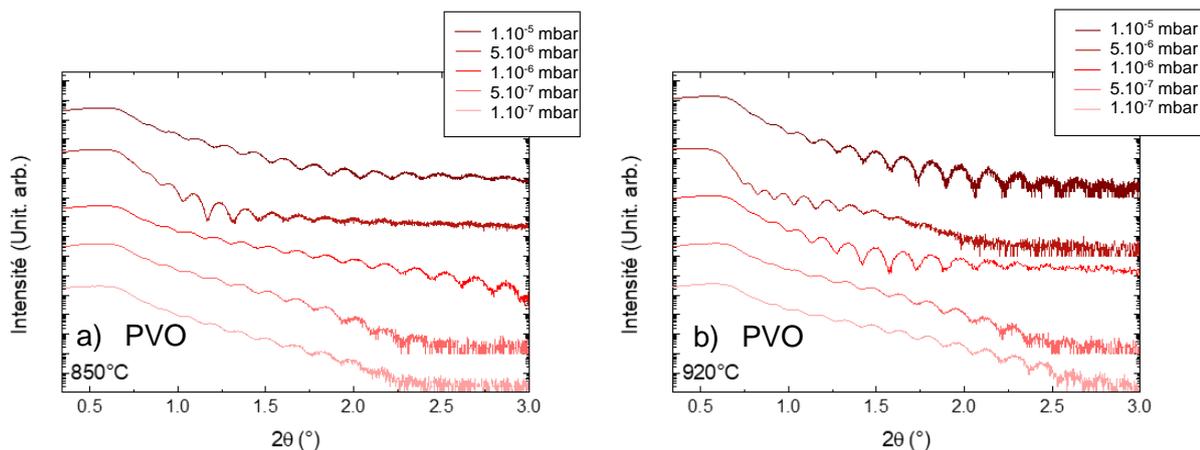


Figure 75 : Mesures XRR sur les films minces de PVO déposés (a) à 850°C et (b) à 920°C. Les mesures sont décalées en intensité pour une meilleure lisibilité.

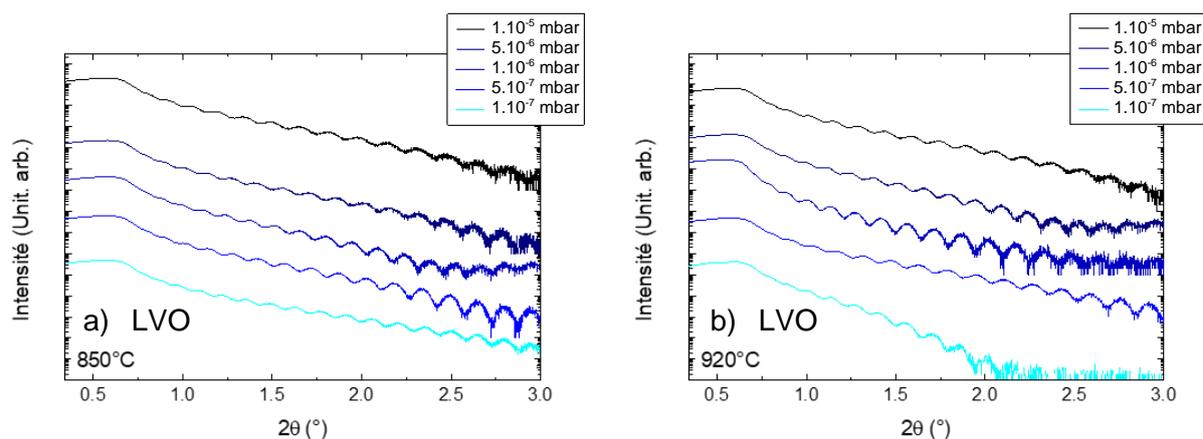


Figure 76 : Mesures XRR sur les films minces de LVO déposés (a) à 850°C et (b) à 920°C. Les mesures sont décalées en intensité pour une meilleure lisibilité.

En traçant  $(\sin\theta)^2$  en fonction de  $(n + \Delta n)^2$ , la pente obtenue est donc liée à l'épaisseur  $t$ . Ces graphiques sont donnés en Figure 77 pour les films de PVO et Figure 78 pour les films de LVO. Nous avons privilégié cette analyse plus directe que l'emploi d'un programme de simulation.

On observe sur ces Figure 77 et Figure 78 une dispersion des épaisseurs d'un film mince à un autre. Pour les films minces de PVO, les épaisseurs mesurées sont comprises entre  $456 \pm 10 \text{ \AA}$  et  $524 \pm 10 \text{ \AA}$  soit respectivement -9% et +6 % de l'épaisseur visée de  $500 \text{ \AA}$ . De la même façon pour LVO, les épaisseurs ainsi mesurées sont comprises entre  $504 \pm 10 \text{ \AA}$  et  $574 \pm 10 \text{ \AA}$  soit +1% et + 15%. Notons que ces variations d'épaisseur ne peuvent être expliquées par une variation des paramètres de maille hors plan d'un film à un autre (effet sur l'épaisseur < 1%).

L'analyse précédente des périodes d'oscillations d'intensité RHEED (Figure 68 et Figure 69) a conduit à des épaisseurs de  $500$  et  $504 \text{ \AA}$  pour des films de PVO déposés à  $920^\circ\text{C}$  et  $850^\circ\text{C}$  sous une pression de  $5.10^{-5}$  mbar. Les épaisseurs de ces films déterminées par XRR sont respectivement de  $505 \pm 10 \text{ \AA}$  et  $500 \pm 10 \text{ \AA}$ . De même, les périodes d'oscillations d'intensité RHEED de LVO déposé à  $5.10^{-5}$  mbar ont conduit à des épaisseurs de  $527 \text{ \AA}$  et  $535 \text{ \AA}$ , à comparer aux épaisseurs déterminées par XRR :  $520 \pm 10 \text{ \AA}$  et  $523 \pm 10 \text{ \AA}$ . Un bon accord existe donc entre les mesures XRR et les périodes d'oscillation RHEED. Cela permet de valider le contrôle des dépôts des films et superréseaux par les observations RHEED *in situ*.

En revanche, la dérive observée entre épaisseur souhaitée et épaisseur réelle nous oblige à contrôler en temps réel les dépôts si l'on souhaite un contrôle des superréseaux et de leurs motifs à la maille pseudocubique près. Une dérive des épaisseurs en fonction de  $P_{O_3}$  et  $T_{\text{Substrat}}$  a été envisagée mais aucune conclusion satisfaisante n'a pu être établie, l'origine de cette dérive pouvant être multiple (erreur des flux sur QCM, erreur de masse volumique, effet de l'atmosphère oxydante ... etc). Une attention particulière devra donc être portée aux vitesses de dépôt déterminées par RHEED en début de croissance des superréseaux. Les temps de dépôt de PVO et LVO devront être alors corrigés et ajustés lors du dépôt des premiers motifs.

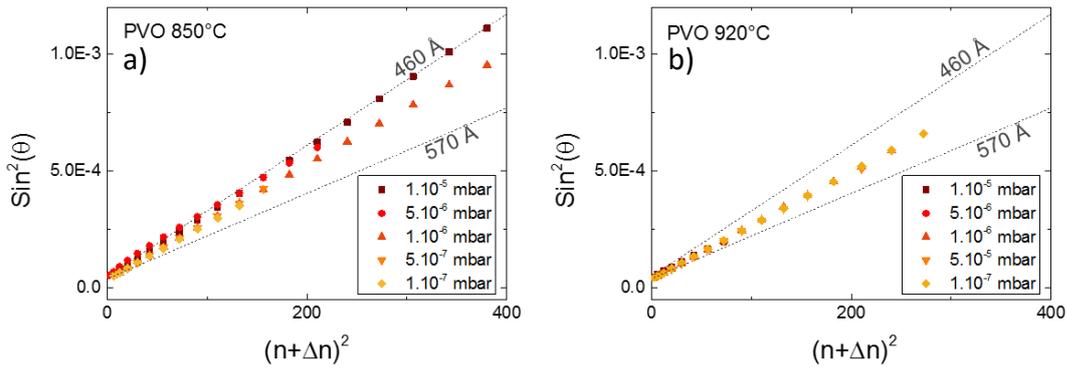


Figure 77 : Analyse des positions angulaires des franges XRR en fonction de leur rang pour la détermination des épaisseurs des films minces de PVO déposés (a) à 850°C et (b) à 920°C. Les pentes pour les épaisseurs de 460Å et 570Å sont représentées en pointillés noirs.

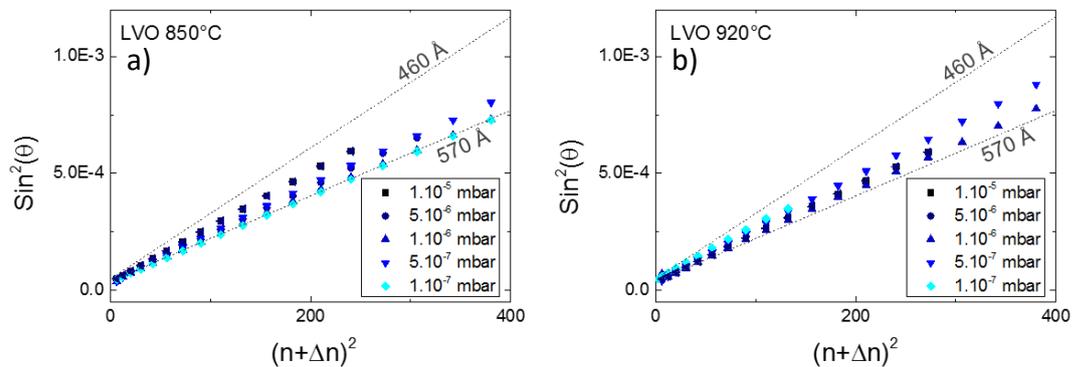


Figure 78 : Analyse des positions angulaires des franges XRR en fonction de leur rang pour la détermination des épaisseurs des films minces de LVO déposés (a) à 850°C et (b) à 920°C. Les pentes pour les épaisseurs de 460Å et 570Å sont représentées en pointillés noirs.

### 1.5.2 Mesures spéculaires aux grand angles et paramètre de maille

La mesure  $\theta/2\theta$  en géométrie spéculaire permet de vérifier l'existence ou l'absence de phases parasites. Cette mesure donne également avec précision le paramètre pseudocubique hors plan des films minces. De telles mesures sont donc réalisées dans le voisinage des pics de Bragg (001), (002) et (003) du STO ( $2\theta$  de  $10^\circ$  à  $80^\circ$ ) pour les films minces de LVO (Figure 79) et de PVO (Figure 80). Les diffractogrammes sont regroupés par température de dépôt : 920°C en a) et 850°C en c). Sur chaque graphique, les mesures sont décalées en intensité en fonction de  $P_{O_3}$  employée pour la croissance. En complément, et afin de visualiser le pic de LVO (ou PVO), la région d'un unique pic de substrat est montrée en b) et d) pour  $T_{\text{Substrat}}$  respectivement de 920°C et 850°C.

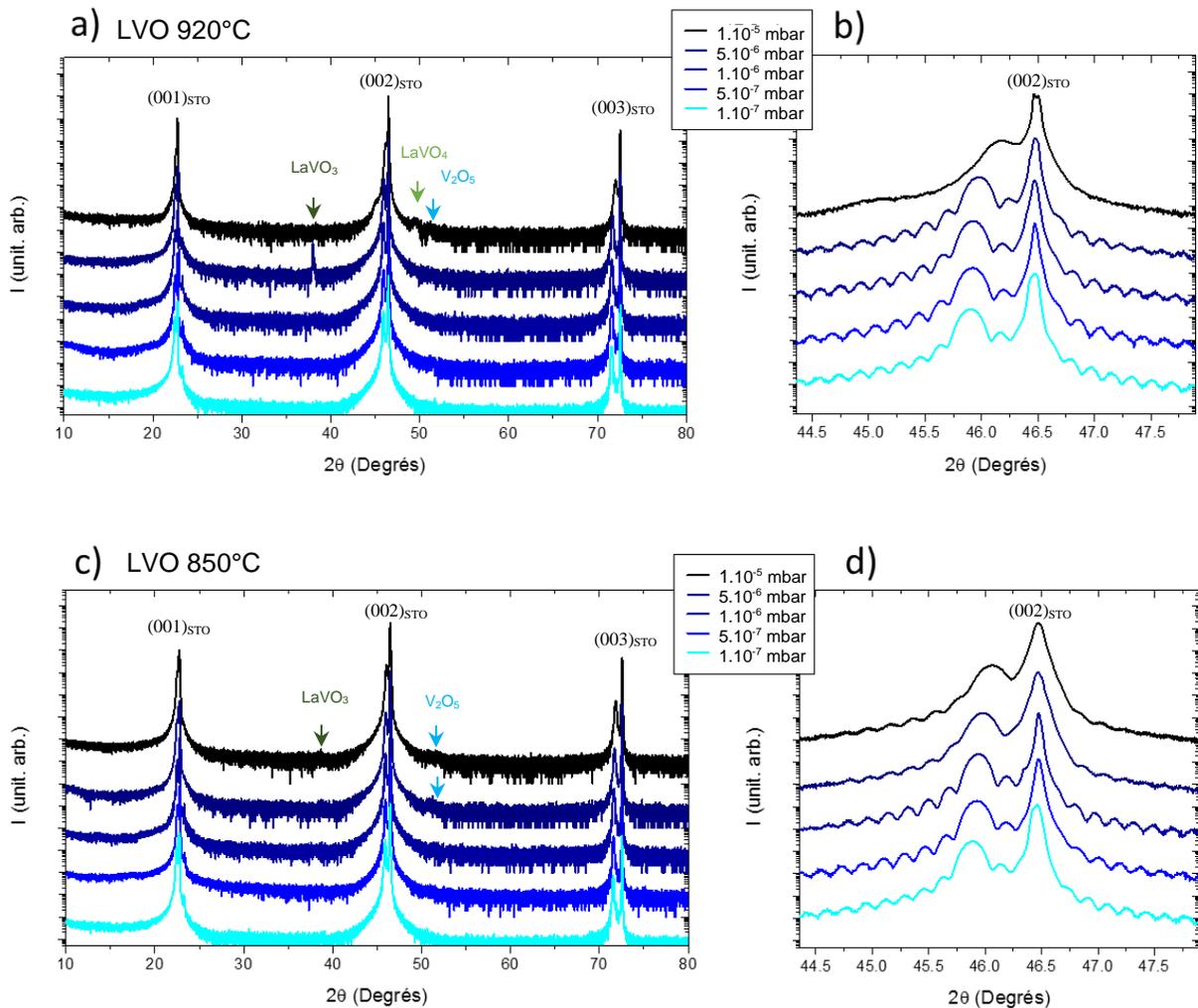


Figure 79 : Mesures XRD en géométrie spéculaire autour des pics (001), (002) et (003) du substrat (marqué \*) pour les films de LVO déposés à 920°C a) et à 850°C en b) aux différentes pressions d'atmosphère oxydante. Des pics de diffraction de phases parasites sont identifiés comme ceux de  $\text{LaVO}_3$  [ $P12_1/c1$ ] (vert foncé),  $\text{LaVO}_4$  [ $P12_1/c1$ ] (vert claire), et de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (bleu). Un zoom est effectué sur le pic (002) afin de visualiser le pic de LVO en b) pour 920°C et en d) pour 850°C.

Des phases parasites sont mises en évidence dans les films de LVO et PVO déposés à  $P_{\text{O}_3} > 1.10^{-6}$  mbar (flèches vertes et bleues Figure 79 et Figure 80 a) et c)). Elles sont particulièrement visibles pour les films déposés à 920°C et disparaissent en diminuant la pression d'ozone des dépôts. Les films présentant ces phases sont principalement ceux caractérisés par une diffraction de surface RHEED polycristalline ou pointée (3D). A contrario, les films de PVO et LVO déposés à  $P_{\text{O}_3} < 1.10^{-6}$  mbar présentent une phase unique de PVO et LVO, aucun pic parasite n'y est visible. Nous pouvons noter que la température de 850°C est moins propice à la formation de nouvelles phases, que ce soit pour PVO ou LVO. Ces phases parasites semblent être principalement du  $\text{PrVO}_4$  ( $P12_1/c1$  ou  $I4_1/a$ ), du  $\text{LaVO}_4$  ( $P12_1/c1$ ), du  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $C12/c1$ ). Une contribution vers  $2\theta = 38^\circ$  sur les films de LVO déposés à 920°C et haute pression d'ozone laisse envisager la présence de  $\text{LaVO}_3$   $Pbnm$  orienté [112].

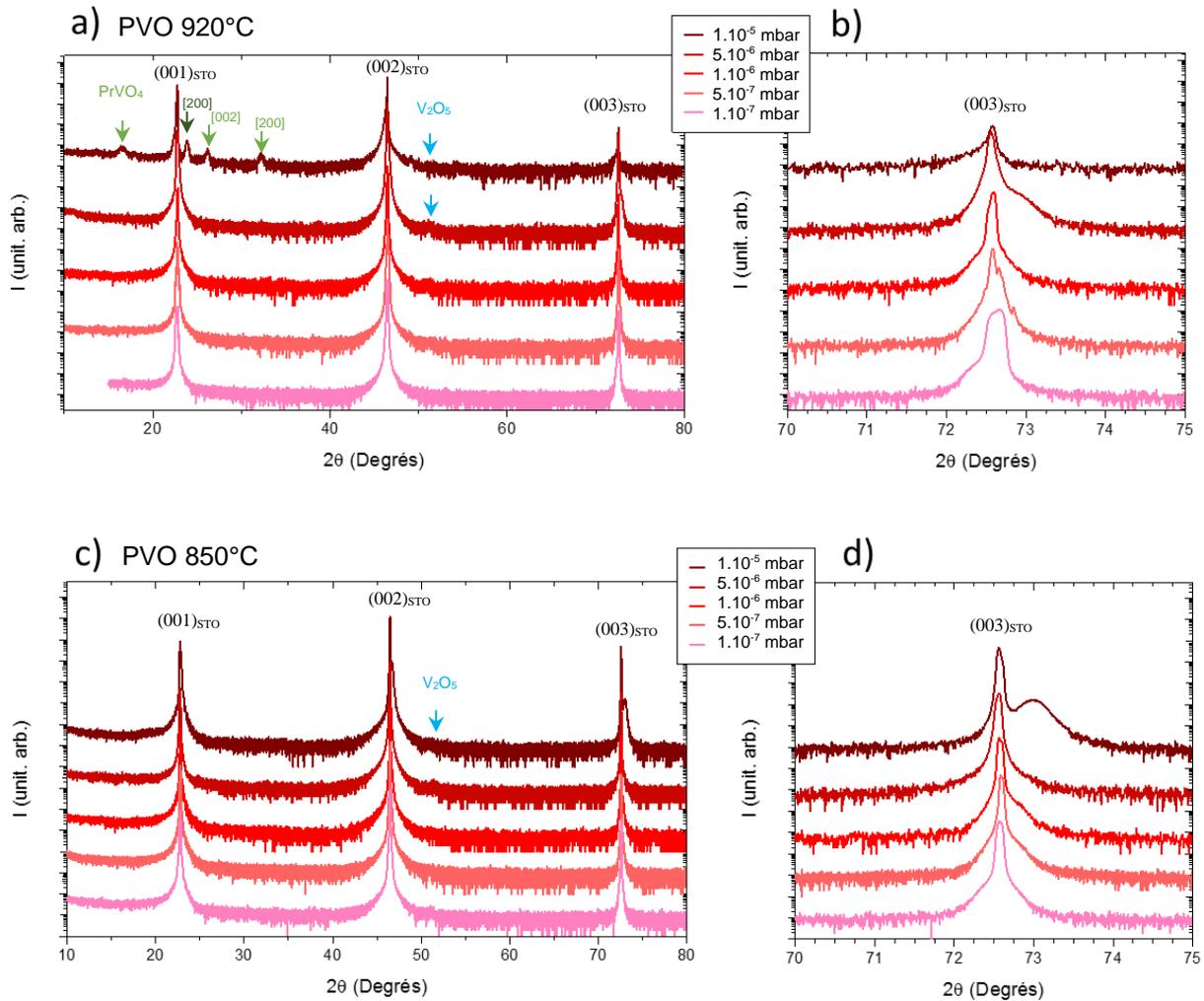


Figure 80 : Mesures XRD en géométrie spéculaire autour des pics (001), (002) et (003) du substrat pour les films de PVO déposés à 920°C a) et à 850°C en b) aux différentes pressions d'atmosphère oxydante. Les pics de diffraction de phases parasites sont identifiés comme ceux de  $\text{PrVO}_4$   $P12_1/c1$  (vert claire),  $\text{PrVO}_4$   $I4_1/a$  (vert foncé) et de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (bleu). Un zoom est effectué sur le pic (003) afin de visualiser le pic (003)<sub>pc</sub> de  $\text{PrVO}_3$  en b) pour 920°C et en d) pour 850°C.

Au-delà de l'apparition de phases parasites, nous pouvons noter un décalage progressif de la position des pics  $[001]_{pc}$  des  $\text{RVO}_3$  avec la pression de dépôt. Pour LVO, cette observation est nette sur les zooms b) et d) de la Figure 79. Ces zooms sont faits autour du pic (002) du STO, le pic de LVO se situe à la gauche du pic du substrat. Les pics des films épitaxiés sont décalés vers les angles de Bragg plus petits, révélant une élongation de LVO dans la direction de croissance. L'observation du pic de LVO est facilitée par l'écart existant entre les paramètres de maille de LVO et de STO. Dans le cas du PVO, la proximité des paramètres pseudocubiques de PVO et de STO conduit à une superposition des deux pics. Pour les séparer autant que possible, les zooms montrés en Figure 80 b) et d) sont faits autour du pic (003) du substrat. Le seul pic du film mince entièrement visible est celui du dépôt réalisé pour la plus haute pression d'ozone et à 850°C. Les pics des autres films sont discernables au pied du pic de substrat. La position du pic du STO étant bien connue, l'utilisation d'un programme de simulation permet de séparer les deux composantes. Nous utilisons pour cela le programme InteractiveXRDFit fonctionnant sur le logiciel Matlab, développé par C. Lichtensteiger [146]. La position des pics

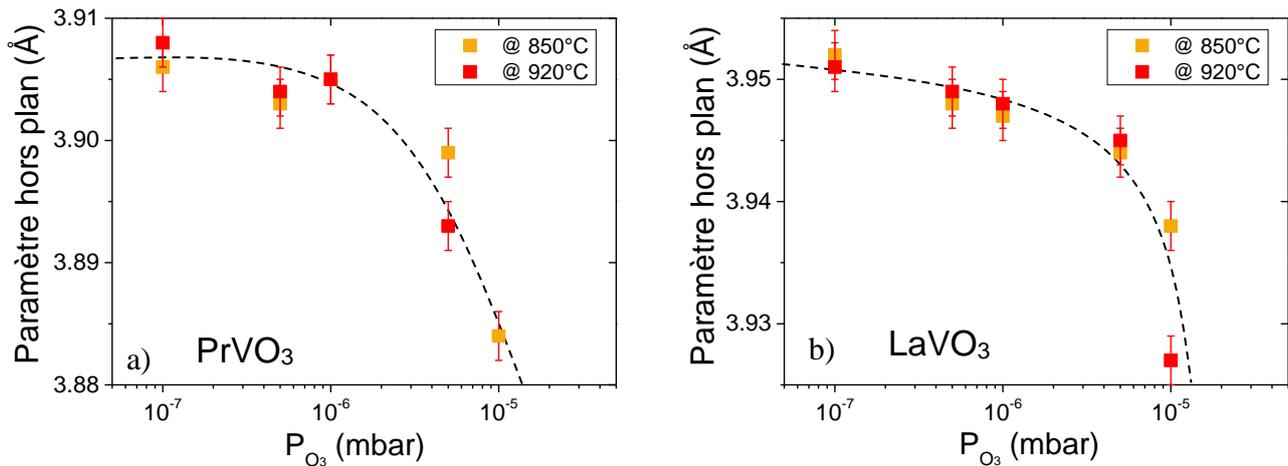


Figure 81 : Paramètres de maille pseudocubique hors plan en fonction de la pression de l'atmosphère oxydante. L'ensemble des films sont représentés sur le même graphique, les dépôts faits à 850°C en orange et à 920°C en rouge et ceci pour PVO a) et LVO b). Des guides pour les yeux sont indiqués en pointillés noirs.

de diffraction permet ainsi de tracer, en Figure 81, le paramètre de maille pseudocubique hors plan en fonction de la pression d'ozone.

L'évolution du paramètre de maille hors-plan avec la pression d'ozone est similaire pour PVO (Figure 81 a)) et LVO (Figure 81 b)). Aux basses pressions ( $P_{O_3} < 1.10^{-6}$  mbar), un plateau faiblement décroissant est visible. Nous rappelons que les paramètres hors plan attendus, calculés grâce au coefficient de Poisson de PVO et LVO, sont  $c=3,901$  Å pour PVO et  $c=3,950$  Å pour LVO lorsqu'ils sont épitaxiés sur STO. Ces valeurs théoriques sont en relativement bon accord avec les paramètres de mailles hors plan mesurés pour les faibles pressions d'ozone, proche de 3,905Å pour PVO et de 3,949Å pour LVO (moyenne sur les 6 films minces). Cet accord est particulièrement bon pour LVO. En revanche, en augmentant la pression d'ozone, la décroissance du paramètre hors plan s'accélère rapidement pour  $P_{O_3} > 1.10^{-6}$  mbar. Notons que, pour chacun des deux matériaux, les paramètres hors plan sont proches pour les deux températures de dépôt.

Ces variations du paramètre de maille hors plan peuvent, à ce stade, être attribuées aussi bien à des relaxations des contraintes physiques d'épitaxie qu'à des variations de contraintes chimiques dans les films. Il est donc nécessaire de vérifier les déformations dans le plan des films minces.

### 1.5.3 Mesure $\omega$ -scan : mosaïcité des films

Les mesures  $\omega$ -scan autour des pics spéculaires complètent l'analyse structurale des films. Cette étude est principalement faite pour les films de LVO permettant une mesure de  $(002)_{pc}$  indépendante de la diffraction  $(002)$  du STO. Ces mesures sont montrées en Figure 83 pour l'ensemble des films minces de LVO. Elles sont comparées aux mesures faites du pic  $(002)$  du STO (en rouge). Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) sont indiquées pour chaque mesure.

La moyenne de  $\Delta\omega$  (largeurs à mi-hauteur) des STO est de  $0,032^\circ$ , et leur variance est de  $0,008^\circ$ . Les largeurs à mi-hauteur sur LVO restent du même ordre de grandeur que les mesures faites sur STO. Le rapport entre  $\Delta\omega$  de LVO et  $\Delta\omega$  de STO ( $\Delta\omega_{LVO} / \Delta\omega_{STO}$ ) est compris entre 1,8 et 3,5 pour l'ensemble des films. Pour les films déposés à  $P_{O_3} < 1.10^{-6}$  mbar, ce rapport est proche de 2. Les films de LVO présentent donc une faible mosaïcité (indépendamment des phases parasites). A noter que cette mosaïcité des films augmente légèrement avec  $P_{O_3}$ .

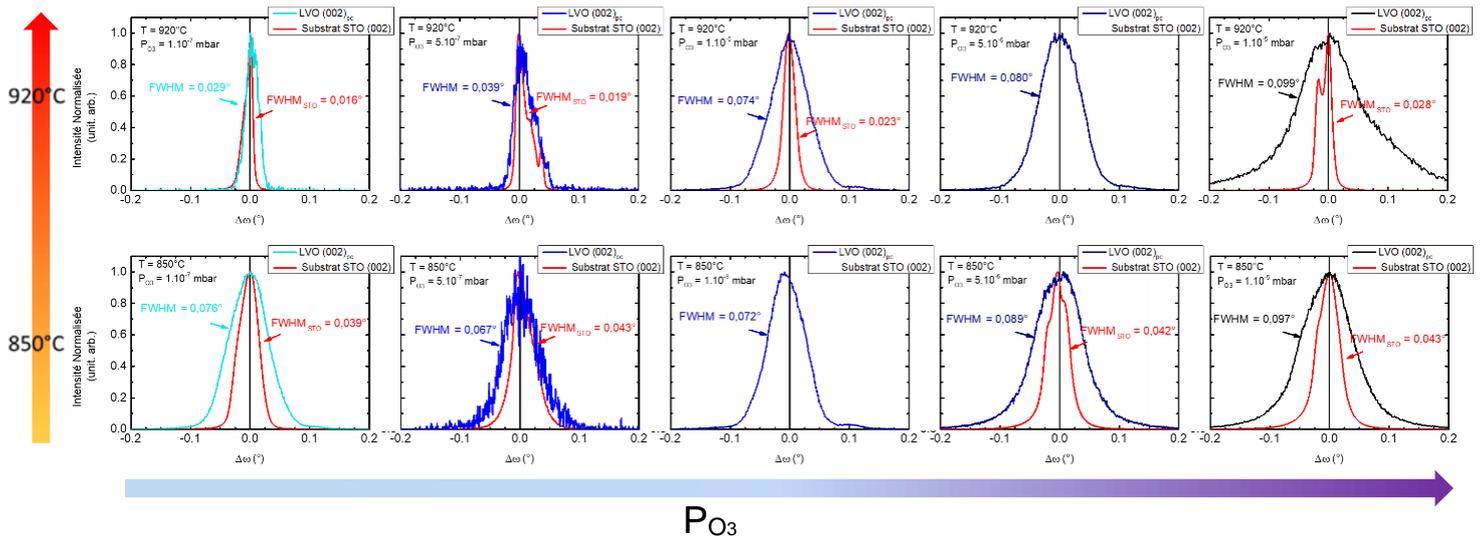


Figure 83 : Comparaison des  $\omega$  – scans des films de LVO déposés sur STO à  $850^\circ\text{C}$  et  $920^\circ\text{C}$  ainsi qu'aus 5 pressions testées entre  $1.10^{-7}$  mbar et  $1.10^{-5}$  mbar.

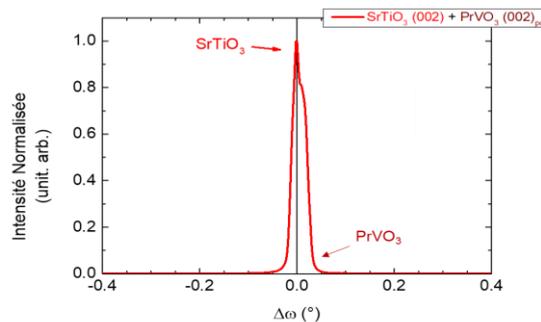


Figure 82 : Mesure XRD  $\omega$ –scan effectuée sur le pic (002) du STO pour un film de PVO 2D. La proximité des paramètres de mailles ne permet pas de mesurer séparément STO et PVO.

Du fait de la proximité entre les pics de substrat et de PVO, les  $\omega$ -scan ne peuvent être effectués indépendamment sur l'un et l'autre. La Figure 82 est un  $\omega$ -scan sur les pics (002) du substrat et (002)<sub>pc</sub> du PVO déposé à  $850^\circ\text{C}$  et  $5.10^{-7}$  mbar. Le pic de PVO doit se trouver dans l'épaule de (002) STO mais nous avons pu voir en Figure 83 que les  $\omega$ -scan sur STO présentent des profils variés. Il n'est donc pas possible de différencier les composantes du substrat de celle de PVO.

## 1.5.4 Mesure de pics asymétriques et déformations dans le plan

Pour analyser les déformations épitaxiales dans le plan, des cartes du réseau réciproque autour d'un pic asymétrique ont été mesurées. L'objectif est de confirmer la conservation du paramètre de maille du substrat par le film mince, dans le plan. Pour cela, la carte du réseau réciproque doit présenter un pic asymétrique du substrat et du film mince. Le pic retenu est celui des plans (103) du STO observé pour  $2\theta = 77,19^\circ$  et pour un basculement de l'échantillon de  $\omega_{offset} = 18,44^\circ$ . Les équations liants ces positions angulaires avec les coordonnées de l'espace réciproque  $Q_x$  et  $Q_z$  (respectivement dans le plan et hors plan) sont [147] :

$$Q_x = \frac{1}{\lambda} \cdot [\cos(2\theta - \omega) - \cos(\omega)]$$

$$Q_z = \frac{1}{\lambda} \cdot [\sin(2\theta - \omega) + \sin(\omega)]$$

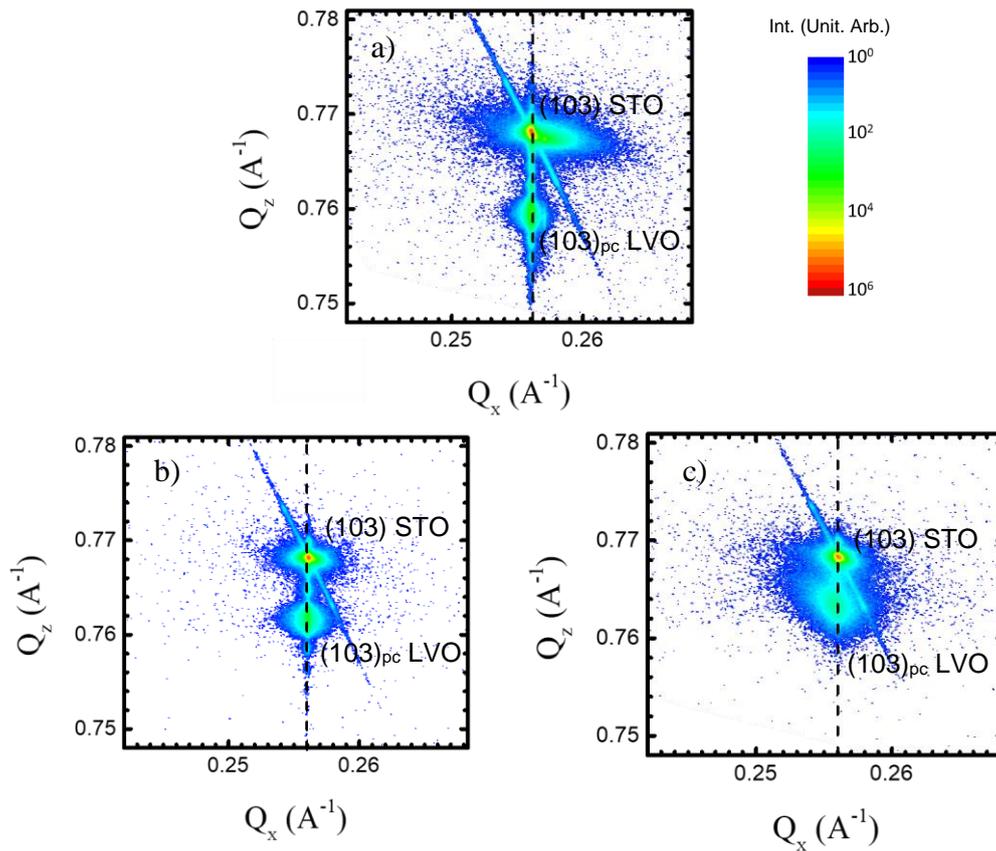


Figure 84 : Cartes du réseau réciproque mesurés autour du pic (103) du substrat STO pour un film optimisé de LVO ( $5.10^{-7}$  mbar,  $850^\circ\text{C}$ ) a) et deux films de LVO déposés à haute pression d'ozone ( $1.10^{-5}$  mbar)  $850^\circ\text{C}$  b) et  $920^\circ\text{C}$  c). La position en  $Q_x$  du pic de Bragg du STO est indiquée en pointillés noirs. L'alignement vertical de (103)<sub>pc</sub> LVO avec le pic de substrat pour les trois films minces indique un paramètre dans le plan de LVO égal à celui du substrat et l'absence de relaxation.

De telles cartes du réseau réciproque sont mesurées pour des films minces de LVO (Figure 84). En Figure 84 a) est présentée la mesure effectuée sur un film mince déposé à basse pression d'ozone ( $5.10^{-7}$  mbar et  $850^{\circ}\text{C}$ ). Les deux autres films sont déposés sous la pression d'ozone la plus élevée ( $1.10^{-5}$  mbar), à  $850^{\circ}\text{C}$  (Figure 84 b)) et  $920^{\circ}\text{C}$  (Figure 84 c)). L'échelle de couleur des intensités est commune aux trois cartographies. La position dans le plan d'épitaxie (selon  $Q_x$ ) du pic de substrat est indiquée par les lignes pointillées noires.

Que ce soit pour le film mince déposé à basse pression ou pour les deux films déposés à haute pression, les pics  $(103)$  STO et  $(103)_{pc}$  LVO sont alignés sur une même verticale. Cet alignement indique que les films déposés sont contraints par le substrat dans le plan. Les paramètres de maille pseudocubique dans le plan sont de l'ordre de  $a_{\parallel} = 3,895 - 3,906 \text{ \AA}$  pour ces 3 films. Les variations du paramètre de maille hors plan sont également visibles sur ces cartographies : nous mesurons ainsi  $c_{\perp} = 3,951 \text{ \AA}$  pour le film déposé à  $850^{\circ}\text{C}$  et  $5.10^{-7}$  mbar (en bon accord avec l'observation faite en géométrie spéculaire,  $c_{\perp} = 3,949 \text{ \AA}$ ). De même, pour les films déposés à  $1.10^{-5}$  mbar,  $850^{\circ}\text{C}$  et  $920^{\circ}\text{C}$  nous obtenons respectivement  $c_{\perp} = 3,939 \text{ \AA}$  et  $c_{\perp} = 3,927 \text{ \AA}$  (comparables aux mesures en géométrie spéculaire :  $c_{\perp} = 3,938 \text{ \AA}$  et  $c_{\perp} = 3,928 \text{ \AA}$ ).

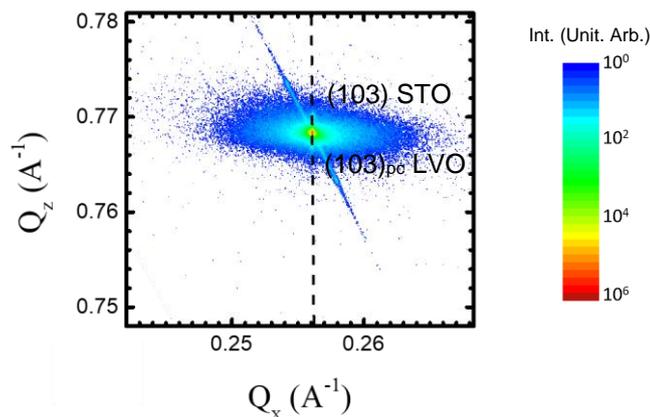


Figure 85 : Carte du réseau réciproque mesurée autour du pic  $(103)$  du substrat STO pour un film optimisé de PVO. La position en  $Q_x$  du pic de Bragg du STO est indiquée en pointillés noirs. La diffraction  $(103)_{pc}$  de PVO est superposée avec celle du substrat.

Dans le cas des films de PVO, les deux pics de diffractions ( $(103)$ STO et  $(103)_{pc}$  de PVO) ne sont pas dissociables, ils se superposent (Figure 85). Comme dans le cas des mesures en géométrie spéculaire, la proximité des paramètres de maille rend difficile la discrimination des pics. La mesure renseigne cependant également sur l'adoption par PVO du paramètre dans le plan de STO.

En conclusion, les films minces de PVO et LVO sont contraints dans le plan par le substrat. Aucune relaxation n'est détectée, y compris pour les films de LVO déposés à  $P_{O_3}$  élevée. Les variations observées des paramètres de maille hors plan peuvent donc être vraisemblablement attribuées à des modifications de contraintes chimiques dans les films (changement de stœchiométrie). Un tel phénomène a déjà été rapporté pour des films de PVO

déposés en PLD [98] [99]. Ces études montrent que l'augmentation de la pression d'oxygène dans l'enceinte de dépôt conduit à une diminution du paramètre de maille hors plan de PVO. Le mécanisme mis en avant est une variation de la stœchiométrie en oxygène. Il est montré que, via des contraintes chimiques, les lacunes d'oxygène induisent une élévation hors plan pouvant atteindre 3%. La variation du paramètre de maille hors plan de nos films minces peut donc être associée à une variation de la stœchiométrie en oxygène et non à une relaxation dans le plan. Un bon accord est observé entre les paramètres de maille hors plan calculés au chapitre 1 ( $c_{PVO}=3,896 \text{ \AA}$  et  $c_{LVO} = 3,955 \text{ \AA}$ ) et ceux mesurés expérimentalement pour les films minces déposés à  $P_{O_2} \leq 1.10^{-6} \text{ mbar}$  ( $c_{PVO} \sim 3,904 - 3,905 \text{ \AA}$  et  $c_{LVO} \sim 3,949 - 3,950 \text{ \AA}$ ). L'écart est inférieur à 3% entre ces valeurs théoriques et expérimentales. Cela nous fait conclure à une stœchiométrie en oxygène, dans ces films minces, proche des matériaux massifs.

Notons finalement qu'un phénomène équivalent (compression hors plan) est rapporté pour une variation de la composition en cations de films de LVO par Zhang *et al.* [107]. Dans ce travail les films minces de LVO sont déposés par MBE hybride. En faisant varier la pression partielle du précurseur VTIP, les auteurs font croître des films riches en La ou en V. Dans les deux cas, s'écarter de la stœchiométrie de  $LaVO_3$  entraîne une diminution significative du paramètre hors plan (contrainte compressive).

### 1.5.5 Mesure $\varphi$ -scan : orientation dans le plan

Nous savons que les films minces de LVO et PVO sont épitaxiés sur STO et que la mosaïcité est faible pour les films de LVO. La symétrie dans le plan et l'orientation des mailles pseudocubique de LVO peuvent être vérifiées par une mesure en  $\varphi$  scan (rotation azimutale). Cette mesure est réalisée sur la famille de plans  $\{103\}_{STO}$  et sur  $\{103\}_{pc}$  du LVO (Figure 86). Comme attendu pour STO, 4 pics sont obtenus espacés de  $90^\circ$  ( $(103)_{STO}$ ,  $(013)_{STO}$ ,  $(-103)_{STO}$  et  $(0-13)_{STO}$ ). De la même manière, le  $\varphi$  scan sur les pics  $\{103\}_{pc}$  du LVO permet d'observer les 4 pics équivalents alignés sur ceux du substrat avec la précision du goniomètre en  $\varphi$  de  $\pm 1^\circ$ .

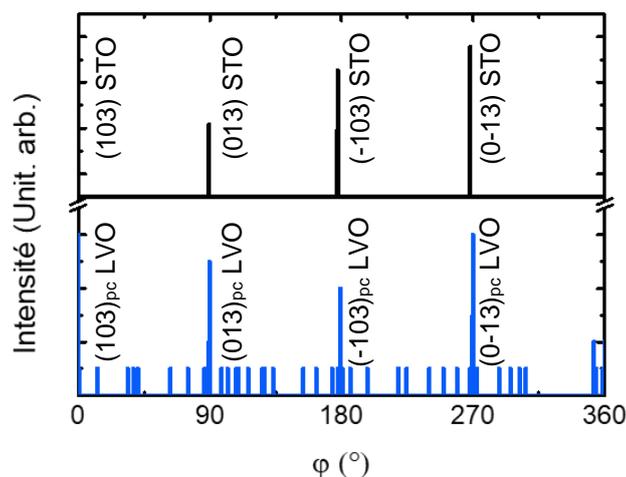


Figure 86 : Mesures  $\varphi$ -scan sur les pics  $\{103\}$  du STO (en noir) et  $\{103\}$  pseudocubique d'un film optimisé de LVO (en bleu). L'écart de  $90^\circ$  entre chaque pic confirme la conservation de la symétrie 4 du substrat par le film mince.

Cet alignement des scans de LVO et STO en  $\varphi$  confirme l'adoption de la symétrie 4 du STO par le LVO. La conservation, par la maille pseudocubique LVO, de l'orientation de la maille de STO est ainsi observée. Cette mesure confirme l'épitaxie cube-sur-cube du film mince de LVO sur STO et est en accord avec l'analyse par RHEED. Notons que l'observation des pics  $\{103\}_{pc}$  LVO revient à celle des pics  $\{332\}_o$  et  $\{240\}_o$  des variants  $V_I$  et  $V_{II}$  et des pics  $\{116\}_o$  du variant  $V_{III}$  [97].

En raison de la proximité des pics de PVO et STO, une telle analyse par  $\varphi$ -scan ne peut être réalisée sur les films de PVO.

## 1.6 Détermination des variants par diffraction des rayons X

Les expériences présentées jusqu'ici apportent peu d'informations sur l'orientation des mailles orthorhombiques de PVO et LVO sur STO. Seules les observations faites en RHEED permettent de prévoir la présence dans les deux matériaux des variants  $V_I$  et  $V_{II}$  (axe long  $c_o$  dans le plan). Connaître cette orientation est cependant primordiale puisqu'elle gouverne les relations de symétrie des matériaux.

Pour les  $RVO_3$ , la diminution de la symétrie vers la maille orthorhombique  $Pbnm$  est due d'une part aux déplacements  $X_5^-$  des cations et d'autre part au système de rotation des octaèdres d'oxygène. Il est possible d'identifier des contributions à la diffraction supplémentaires, induites par l'un ou l'autre de ces mécanismes. L'exemple de PVO est donné en Figure 87 avec quatre modélisations de diffractogrammes sur poudre réalisés sur le programme VESTA : en considérant (a) l'absence de rotations d'octaèdres et de déplacement de Pr, (b) uniquement les déplacements de Pr, (c) uniquement les rotations d'octaèdres et (d) les déplacements de Pr et les rotations d'octaèdres. Ces diffractogrammes permettent d'isoler les contributions propres aux rotations d'octaèdres d'oxygène et aux déplacements des terres rares. Un résumé de ces contributions et de leur origine est donné en Tableau 9 pour PVO et LVO massifs.

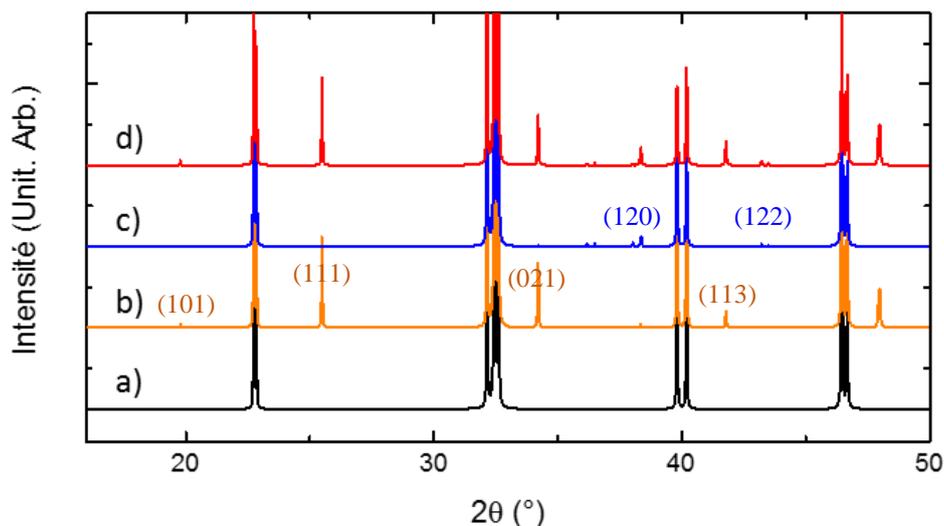


Figure 87 : Modélisation des diffractogrammes poudre pour PVO massif (a) sans déplacement de Pr ni rotation d'octaèdres, (b) avec les déplacements de Pr mais sans les rotations d'octaèdres, (c) avec les rotations d'octaèdres mais sans les déplacements de Pr, et (d) avec déplacement de Pr et les rotations d'octaèdres. Les diffractions notables  $Pbnm$  de (b) et (c) sont renseignées.

Il est ainsi possible de choisir une contribution propre aux déplacements des terres rares. Ces déplacements de Pr et La étant dans le plan (a,b)  $Pbnm$  et en antiphase selon c, une mesure des contributions supplémentaires induites par ces déplacements donnent donc une indication directe de l'orientation de l'axe long des matériaux épitaxiés [96] [102]. Notre étude a porté sur la détection de la contribution  $(111)_o$ , ce qui correspond à la mesure des pics en référentiel pseudocubique  $\left(\frac{1}{2} 0 1\right)_{pc}$ ,  $\left(0 \frac{1}{2} 1\right)_{pc}$ ,  $\left(1 0 \frac{1}{2}\right)_{pc}$  et  $\left(0 1 \frac{1}{2}\right)_{pc}$ . L'indice demi-entier est lié au déplacement anti-polaire des terres rares. L'intensité du pic est non nulle pour un indice demi-entier selon l'axe long de  $RVO_3$ .

| $2\theta$ (°)<br>PVO / LVO | a)<br>Sans déplacement | b)<br>Déplacement R | c)<br>Rotation<br>d'octaèdres | d)<br>Déplacement R<br>Rotation d'octaèdre |
|----------------------------|------------------------|---------------------|-------------------------------|--|
| 19,78 / 19,56              |                        | (101)               |                               | (101)                                      |
| 22,74 / 22,62              | (110)                  | (110)               | (110)                         | (110)                                      |
| 25,49 / 25,33              |                        | (111)               |                               | (111)                                      |
| 32,15 / 32,19              | (020)                  | (020)               | (020)                         | (020)                                      |
| 34,20 / 34,21              |                        | (021)               |                               | (021)                                      |
| 36,17 / 36,12              |                        |                     | (120)                         | (120)                                      |
| 38,03 / 37,96              |                        | (121)               | (121)                         | (121)                                      |
| 39,80 / 39,72              | (022)                  | (022)               | (022)                         | (022)                                      |
| 41,77 / 41,43              |                        | (113)               |                               | (113)                                      |
| 43,21 / 43,05              |                        |                     | (122)                         | (122)                                      |
| 46,44 / 46,19              | (220)                  | (220)               | (220)                         | (220)                                      |

Tableau 9 : Résumé des contributions à la diffraction de PVO et LVO massifs  $Pbnm$  induits (a) par des structures sans déplacement de R et O, (b) par les déplacements de R seuls, (c) par les rotations d'octaèdres d'oxygène seules et (d) par les déplacements de R et les rotations d'octaèdres d'oxygène.

|                   |           | $\left(\frac{1}{2} 0 1\right)_{pc}$ | $\left(0 \frac{1}{2} 1\right)_{pc}$ | $\left(1 0 \frac{1}{2}\right)_{pc}$ | $\left(0 1 \frac{1}{2}\right)_{pc}$ |
|-------------------|-----------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| PrVO <sub>3</sub> | $2\theta$ | 25,5296°                            |                                     | 25,4932°                            |                                     |
|                   | X         | 26,61°                              |                                     | 63,49°                              |                                     |
|                   | $\Phi$    | 0°                                  | 90°                                 | 0°                                  | 90°                                 |
| LaVO <sub>3</sub> | $2\theta$ | 25,4812°                            |                                     | 25,4230°                            |                                     |
|                   | X         | 26,30°                              |                                     | 63,17°                              |                                     |
|                   | $\Phi$    | 0°                                  | 90°                                 | 0°                                  | 90°                                 |

Tableau 10 : Résumé des angles  $2\theta$ , X et  $\Phi$  théoriques pour l'observation des pics  $\left(\frac{1}{2} 0 1\right)_{pc}$ ,  $\left(0 \frac{1}{2} 1\right)_{pc}$ ,  $\left(1 0 \frac{1}{2}\right)_{pc}$  et  $\left(0 1 \frac{1}{2}\right)_{pc}$  sur les films de PVO et LVO épitaxiés sur STO.

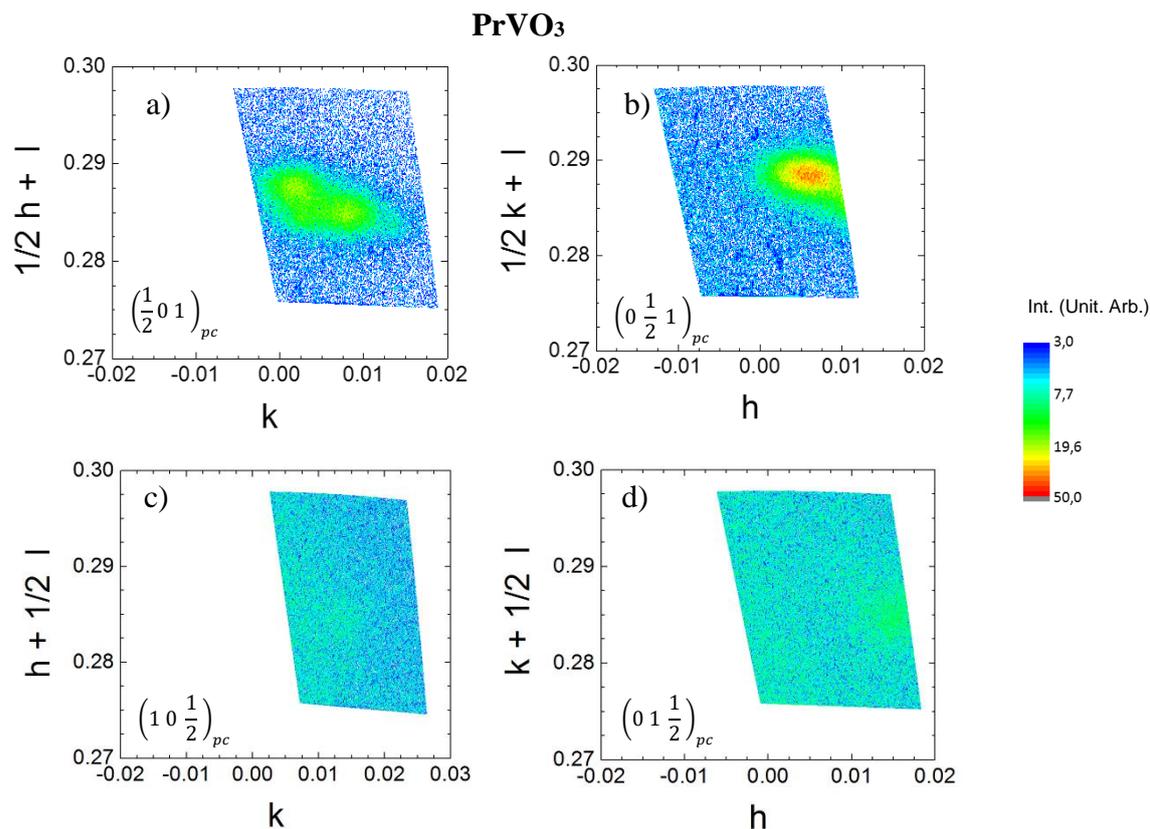
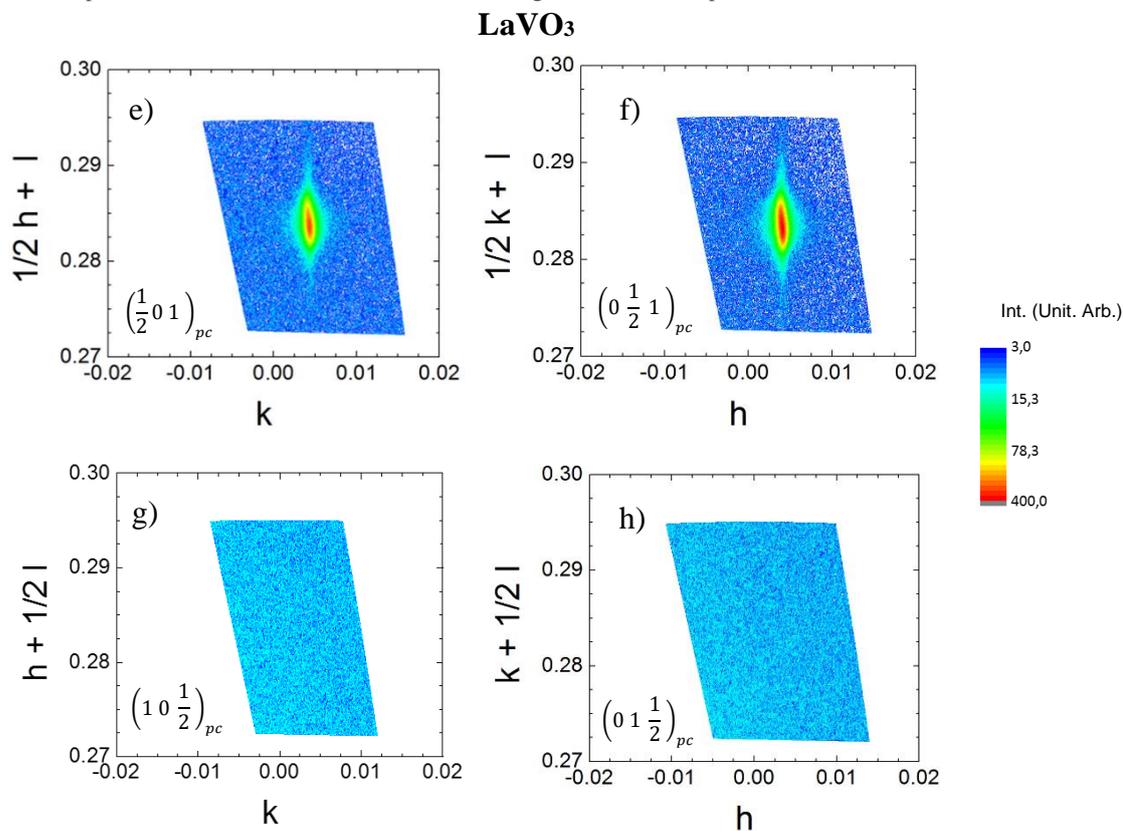


Figure 88 : Cartes du réseau réciproque autour des pics de diffraction demi-entier pour PVO en a), b), c), d) et LVO en e), f), g) et h). L'intensité est en unité arbitraire. La faible intensité des pics en c) et d) pour PVO, et l'absence de ces pics pour LVO en g) et h) confirme une forte prédominance des variant V<sub>I</sub> et V<sub>II</sub> pour PVO et la quasi absence de V<sub>III</sub> pour LVO. L'intensité et la finesse des pics en e) et f) traduisent une très bonne homogénéité cristalline pour LVO.



Cette étude a été réalisée sur le même diffractomètre XPert Pro Panalytical utilisé précédemment. Les angles de Bragg, notés  $2\theta$ , et les angles  $X$  et  $\Phi$  d'alignement des films ont été déterminés en prenant en compte les paramètres de mailles des films épitaxiés. Ces valeurs sont résumées en Tableau 10 pour les films minces de PVO et de LVO.

Les cartes du réseau réciproques ainsi mesurées sont montrées en Figure 88. Les mêmes paramètres de mesure ont été appliqués pour l'acquisition de ces 8 cartes (incrément en  $\theta$  :  $\delta\theta = 0,10^\circ$  ; incrément en  $\omega$  :  $\delta\omega = 0,15^\circ$  ; temps d'intégration : 150s). Les cartes a), b), c) et d) sont celles de PVO. Les quatre autres, e), f), g) et h), sont celles de LVO. Les deux matériaux présentent des pics plus intenses pour  $\left(\frac{1}{2} 0 1\right)_{pc}$  et  $\left(0 \frac{1}{2} 1\right)_{pc}$ , les deux contributions attribuées aux variants  $V_I$  et  $V_{II}$ . Les pics  $\left(1 0 \frac{1}{2}\right)_{pc}$  et  $\left(0 1 \frac{1}{2}\right)_{pc}$ , attribués au variant  $V_{III}$  sont à peine visibles pour les films minces de PVO et totalement absents pour LVO. Ces observations confirment la présence de  $V_I$  et  $V_{II}$  pour les deux matériaux et sont donc en accord avec celles faites en RHEED. Ces deux variants sont en nette majorité devant  $V_{III}$ . En soustrayant le bruit de fond des mesures et en intégrant l'intensité des pics, nous obtenons une proportion de 15-20% de  $V_{III}$  pour PVO. Pour LVO, cette analyse donne 0% de  $V_{III}$ . Les variants  $V_I$  et  $V_{II}$  sont équiprobables puisque STO possède une symétrie carrée dans le plan d'épitaxie. L'intégration des intensités des pics demi-entiers  $\left(\frac{1}{2} 0 1\right)_{pc}$  et  $\left(0 \frac{1}{2} 1\right)_{pc}$  pour les deux composés confirme des proportions semblables ( $50 \pm 5\%$ ). Nous pouvons relever la finesse et l'intensité des pics pour LVO confirmant une excellente homogénéité structurale du film.

La prédominance des variants  $V_I$  et  $V_{II}$  dans PVO et LVO sur STO(001), minimisant les contraintes dans le plan, est en accord avec les croissances antérieures par PLD de PVO et LVO et discutées en chapitre 1. Enfin l'existence des pics de sur-structure confirme également l'existence du mode de déplacement  $X_5^-$  des terres rares.

## 2. La microstructure des films minces de LaVO<sub>3</sub> et PrVO<sub>3</sub>

Afin d'approfondir les investigations sur la structure et la microstructure des films minces déposés par MBE assistée par ozone, nous avons réalisé des analyses par HRTEM et STEM. Les caractérisations précédentes indiquent la présence des variants  $V_I$  et  $V_{II}$ . Les observations en microscopie électronique doivent permettre d'étudier plus précisément ces variants, en particulier à l'échelle atomique, et leurs arrangements. Ces analyses permettent également de vérifier la qualité structurale sur l'épaisseur du film ainsi que les interfaces. Notons qu'il s'agit en revanche ici d'une caractérisation locale (sur une unique lame mince). Cette étude est réalisée sur les films optimisés de PVO (920°C ;  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar) et de LVO (850°C ;  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar).

### 2.1 Observations en microscopie électronique, structure et variants

Les premières observations sont faites par HRTEM sur des coupes transverses de PVO et LVO selon l'axe de zone [010] STO. Les vues transverses ainsi obtenues sont montrées en

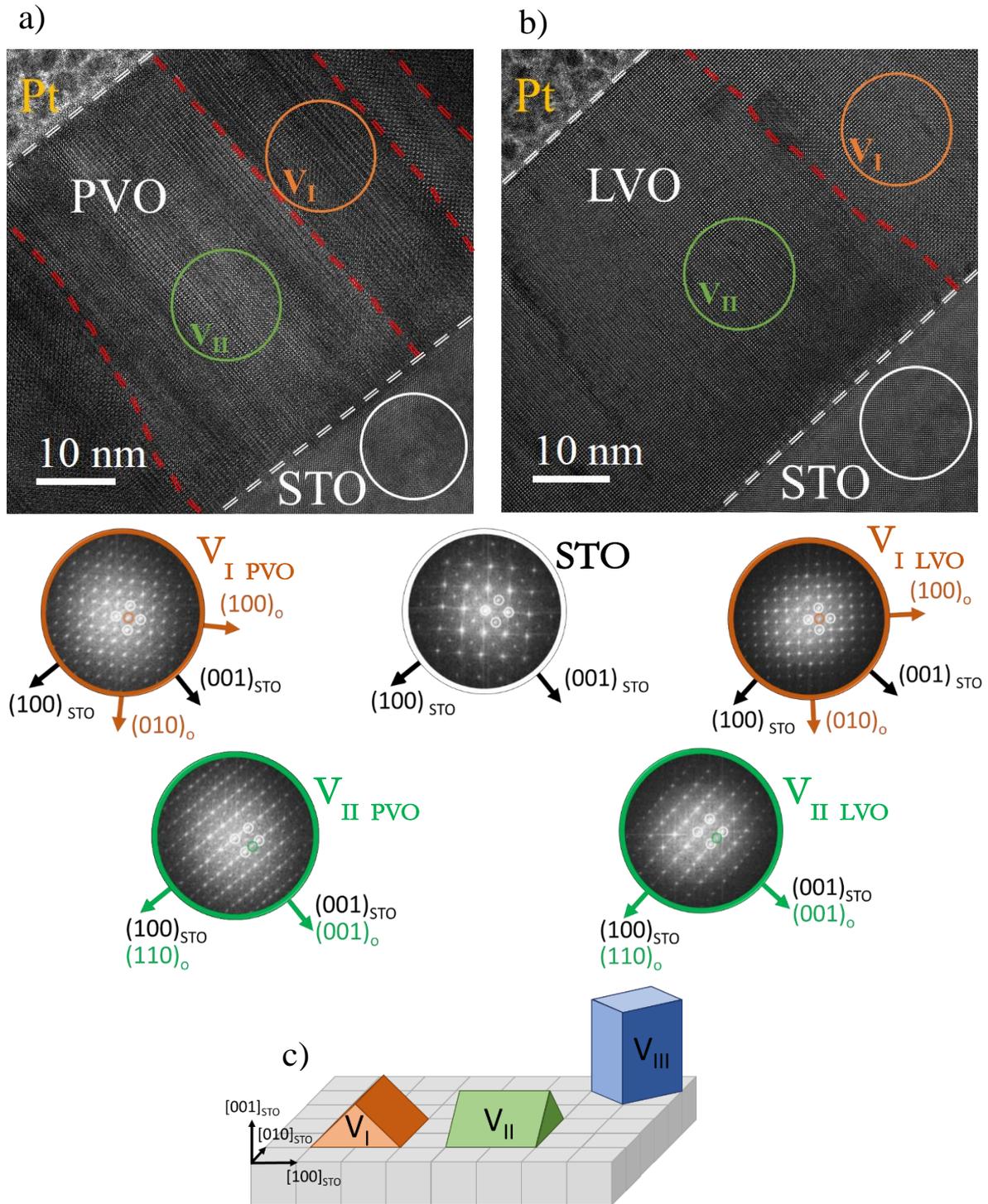


Figure 89 : Observations TEM de films optimisés de PVO a) et LVO b). L'observation est effectuée selon l'axe de zone [010] STO. Les interfaces avec le substrat et le Pt de protection sont indiquées par les pointillés blancs. La présence de variants V<sub>I</sub> et V<sub>II</sub> est indiquée par les cercles oranges et verts respectivement. Le substrat est indiqué par le cercle blanc. En c) une représentation de ces variants est donnée en rappel. En a) et b) les interfaces entre variants sont indiquées en pointillés rouges. La détermination des variants se fait par l'observations des FFT. Celles-ci sont données pour le STO (cercle blanc) et les deux variants dans leur couleur respective. La correspondance des directions orthorhombiques et les pics de diffraction supplémentaires sont également indiqués dans leur couleur respective.

Figure 89 a) et b) respectivement pour PVO et LVO. Les différents matériaux (substrat, film mince et Pt) sont identifiés, les interfaces sont marquées en pointillés blancs. Cette

caractérisation confirme la faible rugosité (surface) des deux films minces. Le contraste net entre RVO<sub>3</sub> et le STO ne permet pas de détecter d'interdiffusion ou de dégradation de la cristallinité pour les premières mailles déposées. Cette observation sera complétée par des observations STEM à l'échelle atomique. Au sein des films minces de PVO et LVO, en revanche, nous observons des domaines d'arrangements caractérisés par des variations de contraste. Ces domaines sont séparés par des interfaces nettes marquées en pointillés rouges.

Pour identifier les arrangements structuraux présents dans ces domaines, des FFT (Fast Fourier Transform) ont été réalisées sur les différentes régions des films minces et sur le substrat (régions entourées). Elles sont montrées sous les clichés HRTEM Figure 89. La FFT obtenue sur STO (entourée en blanc) est celle d'une maille pérovskite simple avec un maillage carré selon l'axe de zone [010] STO (taches de diffraction entourées en blanc). Dans le cas des FFT des films minces, plusieurs spots supplémentaires de diffraction sont visibles (entourés en orange ou vert) et leurs positions diffèrent d'une zone à une autre. Ces spots supplémentaires sont attribuables à la maille orthorhombique *Pbnm* des RVO<sub>3</sub> et plus précisément aux deux variants V<sub>I</sub> (entourés en orange) et V<sub>II</sub> (entourés en vert). L'orientation de ces variants sur STO est rappelée en Figure 89 c). Outre les différences de contrastes, les contours de ces domaines sont déterminables par cette méthode de FFT locale sur les images HRTEM. La diffraction (FFT) du variant V<sub>III</sub> est plus sporadique sur PVO et LVO, nous laissant envisager de petites zones de variants V<sub>III</sub> principalement aux interfaces entre V<sub>I</sub> et V<sub>II</sub>. La taille de ces zones ne permet pas d'observer la FFT de V<sub>III</sub> seul. Notons que ce variant semble légèrement plus présent sur PVO que LVO. Les domaines observés pour les variants V<sub>I</sub> et V<sub>II</sub> s'étendent sur la totalité de l'épaisseur du film de ~50 nm et leur largeur dans le plan est de l'ordre 10 – 40 nm. Notons que l'épaisseur des lames minces étant de l'ordre de 50 nm, il n'est pas rare de voir par FFT une superposition de plusieurs variants dans l'épaisseur de la lame mince.

Du point de vue structural, peu de défauts sont visibles à cette échelle sur PVO et LVO, que ce soit au sein des variants ou à leurs interfaces. Notons la présence de quelques traces attribuées à la gravure par FIB lors de la préparation des lames. En effet, cette préparation peut engendrer une amorphisation locale des lames minces en surface et des écarts d'épaisseurs de la lame. Ces traces restent très éparses et ponctuelles.

Il est difficile de faire une étude quantitative des variants avec l'observation d'une seule lame par film mince. De plus, comme nous l'avons souligné, les variants sont superposés dans l'épaisseur de la lame rendant plus difficile le dénombrement des régions et leurs tailles. Il est en revanche évident que les variants I et II sont prédominants pour PVO et LVO, en accord avec la caractérisation en XRD précédente.

## 2.2 Observation en microscopie électronique des déplacements des terres rares

Afin de pousser l'étude de la microstructure et des déplacements atomiques, des caractérisations STEM à l'échelle atomique peuvent être réalisées. L'axe de zone pour ces observations est toujours selon [010]<sub>STO</sub> ([010]<sub>pc</sub>). Comme nous l'avons détaillé en Chapitre 2, le choix de l'axe de zone fixe les observations et permet ici des observations différentes selon la présence de variants V<sub>I</sub>, V<sub>II</sub> ou V<sub>III</sub>. Cette identification nécessite d'observer le déplacement des terres rares  $X_5^-$  pour déterminer l'orientation de l'axe long *Pbnm*. Rappelons que la

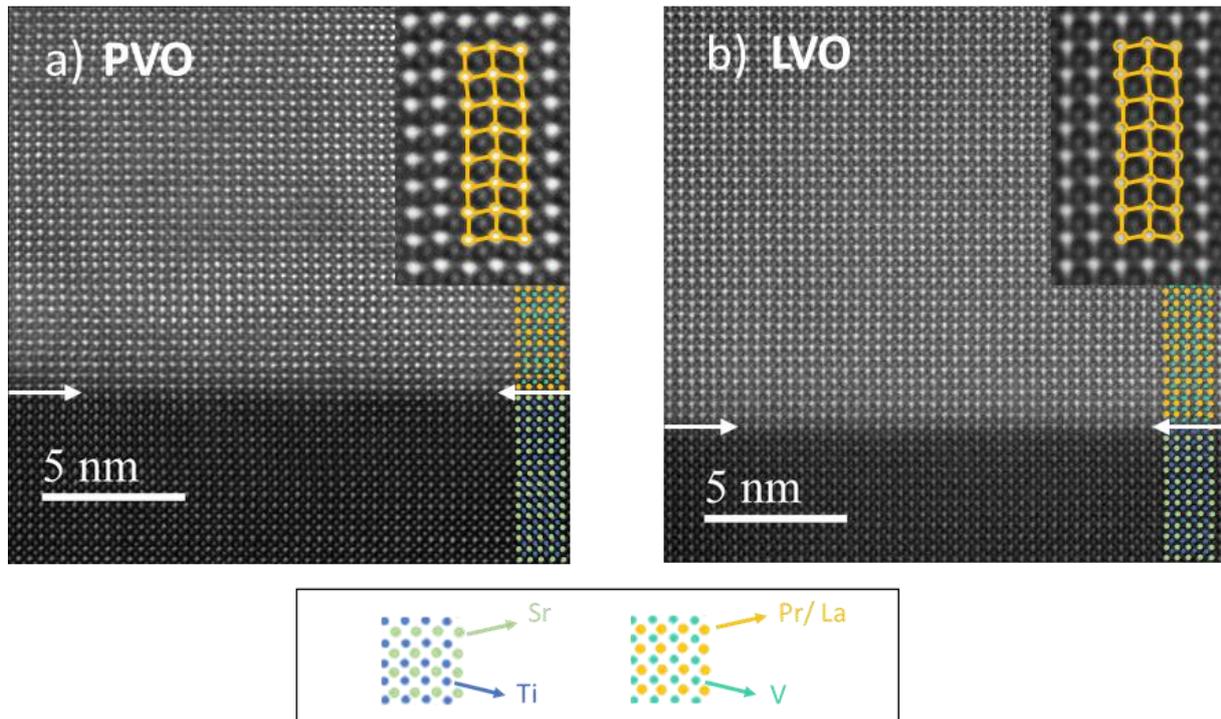


Figure 90 : Observations STEM HAADF selon l'axe de zone [010] du STO à l'interface entre le substrat et le film mince de PVO a) et LVO b). Les positions des colonnes atomiques de R(Pr/La), Sr, V et Ti sont données sur la droite des images. Les inserts mettent en exergue le déplacement  $X_5^-$  des terres rares.

microscopie électronique (TEM/STEM) est une méthode d'analyse volumique : l'observation faite n'est donc pas celle d'un atome mais celle de colonnes atomiques. L'observation d'un variant  $V_I$  en STEM ne permettra donc pas d'étudier le déplacement  $X_5^-$  des terres rares. Notre attention doit pour cela se porter sur les variants  $V_{II}$  et  $V_{III}$ .

Des images STEM HAADF (High Angle Annular Dark Field) à l'échelle atomique sont montrées en Figure 90 pour les films minces de PVO (a) et LVO (b) à l'interface avec le STO. Cette nouvelle échelle d'analyse permet de vérifier la qualité de l'interface entre film et substrat (flèches blanches). Comme cela avait été mentionné pour les observations TEM, il n'apparaît ici ni interdiffusion à l'interface ni dégradation de la qualité structurale pour les premières mailles de PVO et LVO déposées. L'analyse HAADF est particulièrement adéquate pour étudier les déplacements des terres rares qui sont les espèces chimiques les plus visibles sur ces images. Selon cet axe de zone  $[010]_{STO}$  (pc), l'analyse permet de mettre en évidence le déplacement en antiphase  $X_5^-$  de Pr et La pour les variants  $V_{II}$  (inserts Figure 90). En revanche, les rotations d'octaèdres d'oxygène n'ont pu être étudiées dans ce travail en raison de la faible qualité des images ABF (Annular Bright Field).

L'analyse des déplacements des terres rares est faite sur des clichés STEM HAADF en relevant les positions des colonnes atomiques de Pr, La et Sr. Pour chaque position, une amplitude de déplacement hors plan et dans le plan est calculée à partir des premiers voisins, comme cela a été expliqué au chapitre 2. Cette analyse est faite pour des variants  $V_{II}$  de PVO et LVO à l'interface avec le STO (Figure 91). Les Figure 91 a) et d) sont les zones des images STEM HAADF analysées. Les analyses en b) et e) sont les analyses des déplacements hors plan, selon  $[001]_{STO}$ . Les analyses en c) et f) sont les analyses des déplacements dans le plan de croissance, selon  $[100]_{STO}$ . L'échelle de couleur est associée à l'amplitude de déplacement, elle

est commune aux quatre figures et donnée en pm. Les interfaces avec le substrat sont indiquées par les lignes (noires ou blanches).

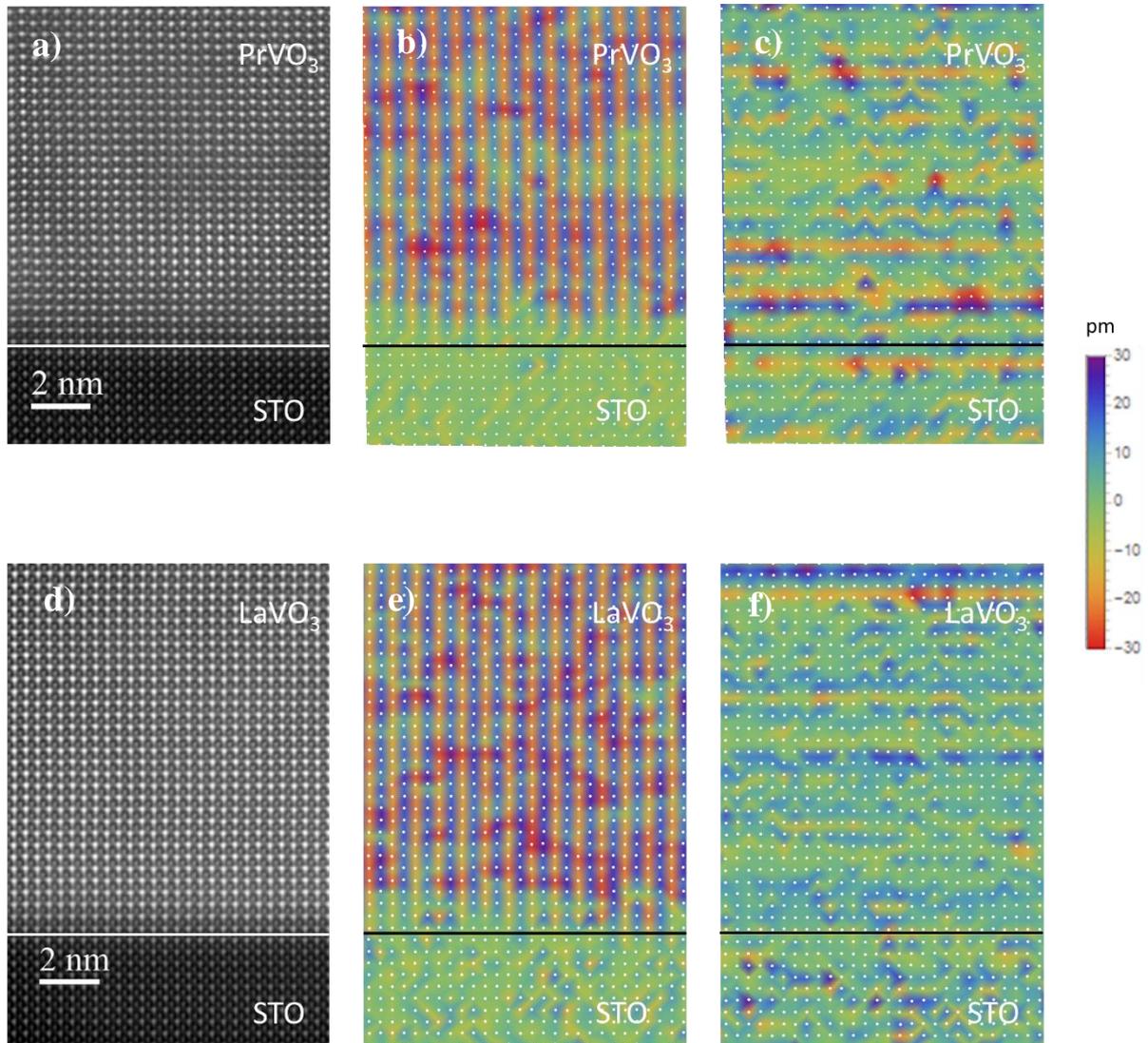


Figure 91 : Exemple des analyses des déplacements des terre-rares dans des variants  $V_{II}$  pour PVO a), b) et c) et LVO d), e) et f). Les images STEM HAADF des zones analysées sont données en a) et d). Le déplacement hors-plan de R est analysé en b) et e). Le déplacement dans le plan est analysé en c) et f). L'échelle de couleur est en pm. La position de l'interface est indiquée par les lignes noires ou blanches.

Sur les zones analysées de PVO et LVO, un déplacement hors plan en antiphase selon  $[100]_{STO}$  est obtenu, il s'agit du mode  $X_5^-$  de PVO et LVO. Pour les analyses dans le plan, un fond diffus est obtenu pour les deux matériaux. Ce même fond diffus est obtenu pour le substrat où aucun déplacement de Sr n'a lieu. Cela nous permet d'affirmer que seul le variant  $V_{II}$  est présent sur ces images.

L'absence sur ces analyses de déplacements en antiphase dans le plan peut être discutée. Nous avons considéré jusqu'ici la maille  $Pbnm$  de PVO et LVO et avons principalement discuté du déplacement  $X_5^-$  des terres rares. Or nous avons vu au chapitre 1 que les PVO et

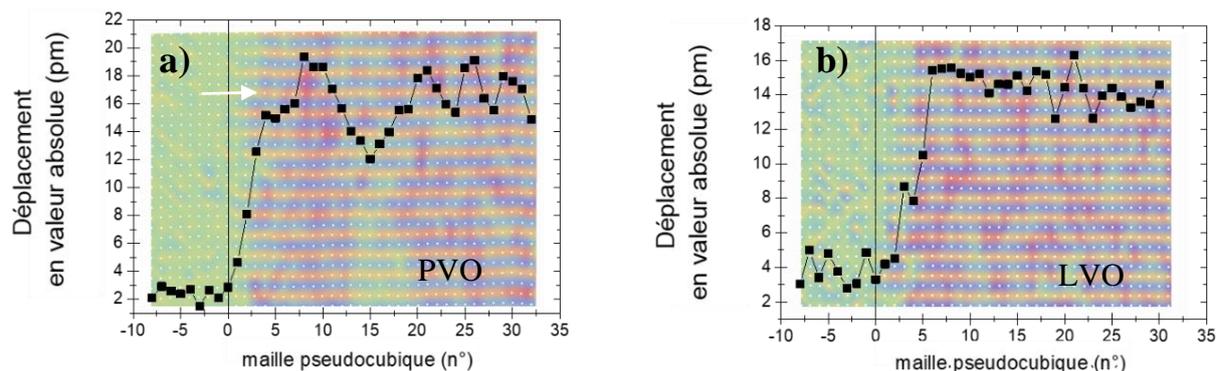


Figure 92 : Valeur absolue du déplacement moyen hors plan des terres rares en fonction de la distance à l'interface avec le substrat, pour le variant VII de PVO a) et LVO b). L'image de l'analyse correspondante est mise en arrière-plan. Le déplacement visible dans le substrat renseigne sur le bruit de fond de l'analyse.

LVO épitaxiés ne peuvent conserver une maille orthorhombique  $Pbnm$  et se déforme avec l'épitaxie. Une diminution de symétrie conduit ces matériaux à adopter une maille monoclinique  $P2_1/b$  [96] [148]. Nous rappelons que selon J. Varignon *et al.* [6] un nouveau déplacement en antiphase des terres rares, le mode  $X_3^-$ , peut apparaître à basse température dans les RVO<sub>3</sub> massifs (dans leur phase monoclinique). A l'inverse du mode  $X_5^-$ , ce déplacement  $X_3^-$  s'effectue selon l'axe long et en antiphase selon ce même axe. Pour PVO et LVO, l'amplitude de ce nouveau déplacement serait très faible : environ 10 fois plus faible que l'amplitude de  $X_5^-$  pour PVO, soit de l'ordre de 1 - 6 pm (Calcul pour PVO massif  $P2_1/b$  à 10K). Ainsi les analyses des déplacements faites ici ne peuvent pas permettre d'observer  $X_3^-$ . Notre analyse n'est pas adaptée et la résolution du STEM n'est pas suffisante pour révéler ce déplacement. Ce manque de résolution est appuyé par l'observation d'un fond diffus présent aussi sur STO sur les Figure 91 c) et f). Enfin, notons que les images STEM ne permettent pas de mesurer précisément les paramètres de mailles épitaxiés de PVO et LVO, la résolution de ces images est de l'ordre de 5 -10 pm. Nous ne pouvons donc pas conclure sur la présence ou l'absence du mode  $X_3^-$  dans ces films. Une discussion sur le déplacement  $X_5^-$  est en revanche possible.

Il apparaît que le déplacement  $X_5^-$  s'établit progressivement dans les films de PVO et LVO, à partir de la première maille déposée sur le substrat (Figure 91 b) et e)). L'amplitude du déplacement en valeur absolue, et moyennée sur 28 mailles pseudocubiques, est tracée en fonction de la distance à l'interface (en unité de maille pseudo cubique) en Figure 92 a) pour PVO et Figure 92 b) pour LVO. Les axes des ordonnées ont été tracés en prenant comme origine la dernière ligne de Sr du substrat. Les lignes noires indiquent donc les interfaces avec le substrat.

PVO présente une transition d'environ 4 mailles pseudocubiques soit  $\sim 16$  Å. Après cette transition, Pr adopte un déplacement tel que la projection selon l'axe  $[110]_{Pbnm}$  donne une valeur de déplacement de 13 - 14 pm en retranchant le bruit de fond mesuré sur le substrat ( $\sim 3 - 5$  pm). La valeur attendue dans le massif est de 24 pm.

Pour LVO, la transition est plus étalée sur environ 6 mailles pseudocubiques soit  $\sim 24$  Å. La projection du déplacement donne un déplacement de 11 -12 pm. La valeur attendue dans le massif est de 17 pm. La résolution des analyses ne permet pas de discuter davantage des valeurs de déplacements des terres rares observés pour PVO et LVO. Ces déplacements semblent néanmoins plus faibles que dans le massif.

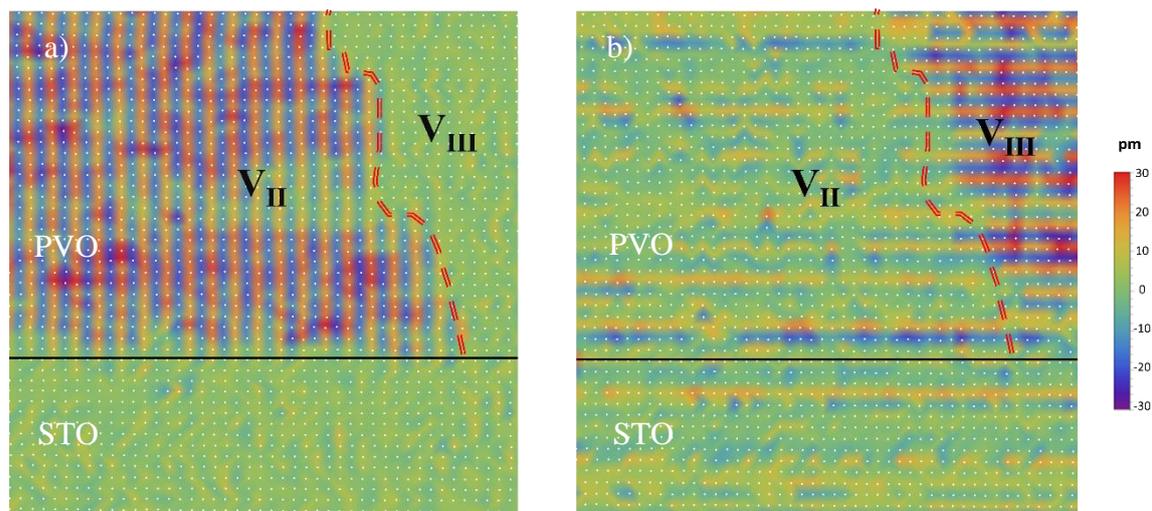


Figure 93 : Analyse des déplacements des terres rares  $X_5^-$  révélant une paroi de domaine entre un variant  $V_{II}$  et un variant  $V_{III}$  pour un film mince de PVO épitaxié sur STO(001). Cette paroi est représentée en pointillés rouges. L'interface entre le substrat et le film mince est représentée par la ligne noire.

Notons que le substrat ne présente pas de déplacements de Sr à l'interface, la transition est entièrement présente dans LVO et PVO. Le substrat semble imposer l'absence de déplacement à l'interface. Le déplacement des terres rares étant directement lié aux rotations des octaèdres d'oxygène, une transition à l'interface doit également avoir lieu pour ces rotations. De telles observations ont déjà été faites sur diverses pérovskites épitaxiées [149] [150] [151] [152]. Nous négligerons pour la suite de notre travail sur les films minces cette transition dont l'épaisseur est faible devant celle des dépôts. Une attention particulière devra y être portée pour des dépôts plus minces. Enfin, dans le cas particulier des superréseaux, ce phénomène de transition pourrait apparaître à chaque interface, modifiant ainsi drastiquement la structure et les propriétés des matériaux.

Finalement, certaines zones d'analyse ont mis en évidence la présence minoritaire du variant  $V_{III}$ . Un exemple d'analyse des déplacements des terres rares révélant une paroi de domaine entre un variant  $V_{II}$  et  $V_{III}$  est montré en Figure 93 avec en a) l'analyse des déplacements hors plan et en b) l'analyse des déplacements dans le plan.

En conclusion, les observations STEM valident l'existence du déplacement des terres rares  $X_5^-$  dans les films épitaxiés de PVO et LVO. La prédominance des variants  $V_I$  et  $V_{II}$  est encore confirmée pour les deux matériaux. Le variant  $V_{III}$  observé en XRD pour PVO a également pu être observé en petite quantité par STEM.

### 3. Propriétés magnétiques et électriques des films obtenus

L'état de l'art en chapitre 1 a permis de résumer les propriétés physiques des composés  $RVO_3$  dans leur forme massive et en film mince. Cette partie a pour objectif de présenter les propriétés physiques des films minces de PVO et LVO déposés par MBE assistée par ozone

dans le cadre de ce travail. Les études sont principalement faites sur les films optimisés (croissance 2D et excellente cristallinité). Néanmoins, une partie abordera les films de LVO et PVO déposés sous une pression de  $1.10^{-5}$  mbar et présentant une compression hors-plan. L'objectif est alors d'étudier l'effet des contraintes supplémentaires (chimiques) sur les propriétés magnétiques.

### 3.1 Température de Néel des films optimisés de PrVO<sub>3</sub> et LaVO<sub>3</sub>

Il est connu que la température de Néel ( $T_N$ ) varie fortement avec la composition des RVO<sub>3</sub>, leur cristallinité et déformations, aussi bien à l'état massif qu'en film mince. De nombreux travaux ont été publiés ces deux dernières décennies sur ces divers points : les dopages cationiques [153] [154] et les variations stœchiométriques en oxygène pour des films minces déposés en [99], les déformations sous pression hydrostatique [155] [156] et les contraintes épitaxiales pour les films minces de PVO [105]. Cette susceptibilité de la  $T_N$  vis-à-vis de la stœchiométrie et des déformations en fait un outil utile de contrôle de qualité des films minces.

L'équipement utilisé ici est un magnétomètre MPMS3 SQUID de Quantum Design. Les mesures sont faites en mode DC. La résolution du magnétomètre est de  $1.10^{-8}$  emu soit en prenant en compte les dimensions des films mesurés  $\sim 4.10^{-2}$  emu.cm<sup>-3</sup>. Les mesures sont effectuées dans le plan ( $H \parallel [100]_{\text{STO}}$ ), en chauffant le film mince de 10K jusque 300K sous un faible champ magnétique ( $H=50$  Oe). Deux procédures sont suivies :

- ◆ Zero Field Cooling (ZFC): mesures après avoir refroidi le film sans champ magnétique
- ◆ Field Cooling (FC): mesures après avoir refroidi le film sous champ magnétique de 5000 Oe

Les résultats sont présentés en Figure 94 pour les films optimisés de PVO a) et LVO b). Les procédures FC permettent de mesurer une aimantation à basse température, confirmant la phase antiferromagnétique cantée de PVO et LVO. Les procédures ZFC en revanche ne conduisent qu'à une très faible aimantation spontanée, confirmant que l'ordre dans ces matériaux n'est que faiblement canté sans champ appliqué.

Le point d'inflexion de l'aimantation sur les courbes FC permet de déterminer la température de Néel :  $T_N \sim 132 \pm 1$  K pour PVO et  $T_N \sim 150 \pm 1$  K pour LVO. Ces valeurs sont proches de celles des matériaux massifs ( $T_N \sim 130 - 135$  K pour PVO et  $T_N \sim 140 - 145$  K pour LVO), en particulier pour PVO [154] [157]. On peut en déduire que la stœchiométrie de PVO est respectée et que l'épitaxie sur le STO n'induit pas de déformation significative de la maille. Dans le cas de LVO, la faible augmentation de la  $T_N$  est en accord avec l'effet attendu d'une épitaxie compressive, comme cela a été montré par D. Kumar *et al.* [105]. Dans cette étude, les auteurs rapportent une augmentation de  $T_N$  de 25K pour PVO déposé sur LSAT (désaccord de maille de -0,85%). Rappelons que l'épitaxie de LVO sur STO correspond à désaccord de maille de -0,5%. Il est donc possible d'attribuer l'augmentation de la  $T_N$  pour le film de LVO à cette contrainte compressive.

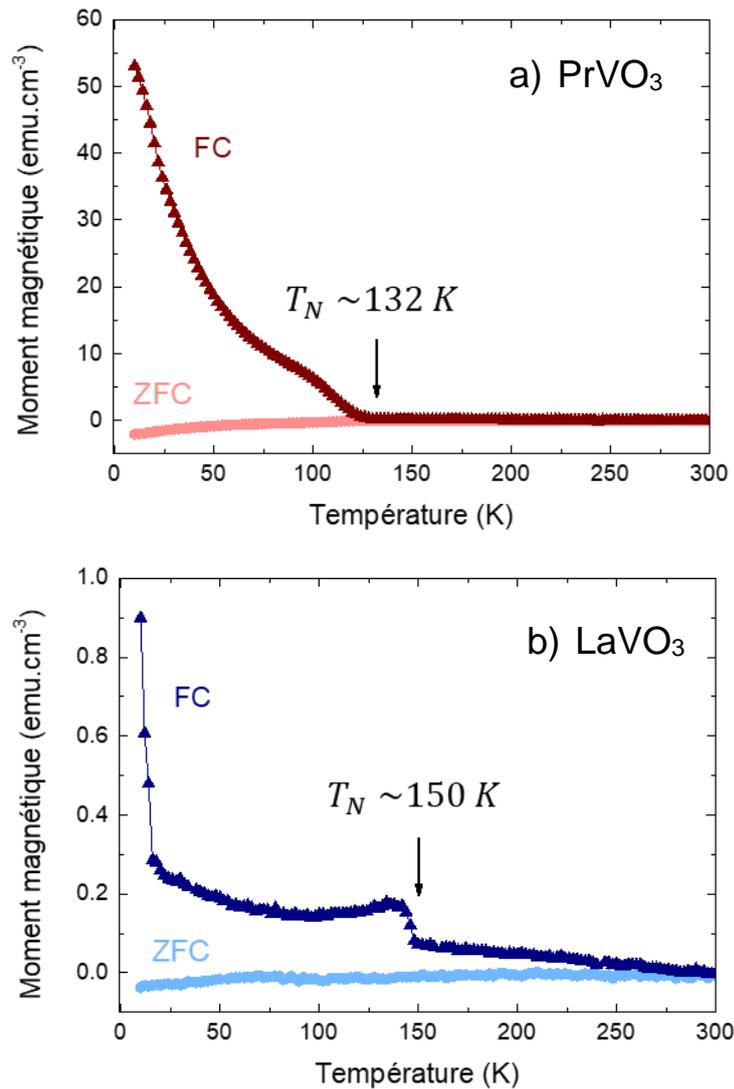


Figure 94 : Mesures de variation de l'aimantation en fonction de la température pour des films optimisés : PVO en a) et LVO en b). Les acquisitions sont effectuées en température croissante après FC et ZFC. L'augmentation de l'aimantation nous renseigne sur la  $T_N$  (flèches noires).

On peut également souligner une légère augmentation de l'aimantation pour les températures inférieures à  $T_N$ . Ce profil particulier apparaît vers 100 - 110 K pour PrVO<sub>3</sub> et 130 - 140 K pour LaVO<sub>3</sub>. Une observation similaire a été réalisée par A.V. Mahajan *et al.* sur la susceptibilité de LVO massif [154] et D. Kumar *et al.* pour PrVO<sub>3</sub> en film mince [105]]. Ce profil est couramment attribué à la cohabitation des deux ordres magnétiques du spin de  $V^{3+}$  :  $G_{SO}$  et  $G_{SO}$ .

Finalement, les mesures FC présentent une nette augmentation à basse température, en particulier pour PVO. Cette variation est attribuée à une contribution du moment magnétique de  $Pr^{3+}$  (2 électrons dans la couche électronique  $4f$  pour  $Pr^{3+}$  et aucun pour  $La^{3+}$ ).

### 3.2 Aimantation des films optimisés en fonction du champ magnétique

Les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique ont été réalisées pour les films optimisés de PVO et LVO, au laboratoire CRISMAT (CAEN) avec un magnétomètre PPMS Quantum Design permettant d'appliquer un champ magnétique jusque 14 T. Les hystérèses  $M(H)$  sont mesurées avec  $H \parallel [100]_{\text{STO}}$  (dans le plan échantillon). Elles sont données en Figure 95 après avoir soustrait le diamagnétisme du  $\text{SrTiO}_3$ .

Le cycle obtenu pour PVO (Figure 95 a)) révèle la présence de deux phases magnétiques dont les champs coercitifs sont  $H_{c-1} \approx 0,20 \text{ T}$  et  $H_{c-2} = 1,45 \text{ T}$ . Cela est cohérent avec les films minces PVO épitaxiés sur STO présentés dans la littérature, dont D. Kumar *et al.* [105] ayant obtenu  $H_{c-1} \approx 0,2 \text{ T}$  et  $H_{c-2} \approx 1,8 \text{ T}$ . La présence de la phase magnétique douce ( $H_{c-1}$ ) est discutée dans ce dernier article et l'hypothèse d'une phase de surface est avancée. Il pourrait s'agir d'une phase suroxydée en surface avec des ions  $\text{V}^{4+}$  magnétiquement inéquivalents aux  $\text{V}^{3+}$ .

Le cycle obtenu sur le film de LVO optimisé est montré en Figure 95 b). Une unique phase magnétique est observée avec  $H_{c-1} \approx 0,1 \text{ T}$ . Ce champs coercitif, comparable au champ coercitif  $H_{c-1}$  de PVO, est en accord avec les études antérieures : Des films minces de LVO épitaxiés par PLD [158] présentent une ouverture de cycle d'hystérèse  $M(H)$  de  $0,06 - 0,07 \text{ T}$ .

En conclusion, les observations faites par magnétométrie sont en accord avec la bonne cristallinité et la composition des films optimisés de PVO et LVO. La  $T_N$  mesurée pour PVO assure un film épitaxié peu contraint sur STO et à contrario, la  $T_N$  de LVO traduit la compression de la maille. Les deux valeurs de  $T_N$  sont en accord avec les valeurs des composés massifs et la littérature sur les films minces. La mesure des cycles  $M(H)$  pour ces composés antiferromagnétiques nécessite de forts champs magnétiques afin d'atteindre la saturation ( $\sim 11 \text{ T}$  pour ces films de PVO et LVO).

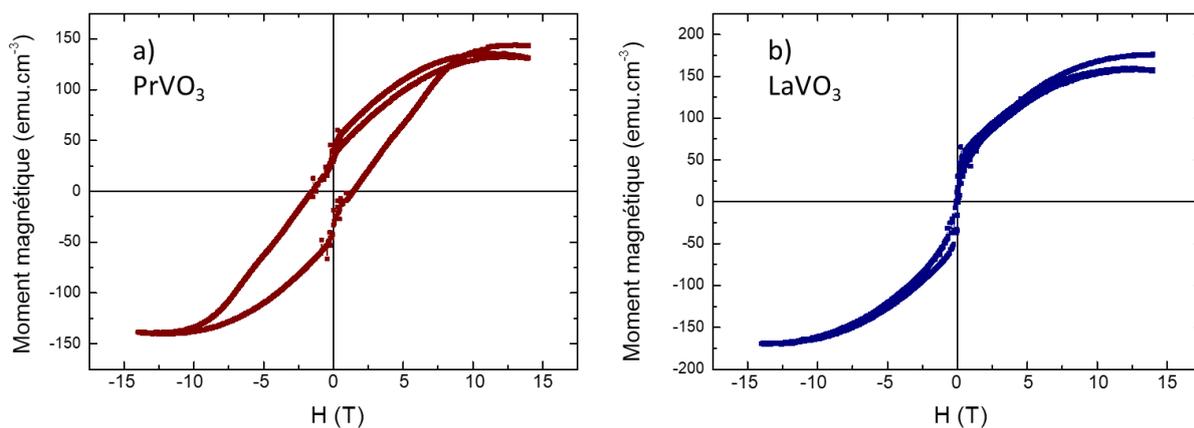


Figure 95 : Cycles d'hystérèses de l'aimantation mesurés à 10K en fonction du champ magnétique appliqué dans le plan pour  $\text{PrVO}_3$  a) et  $\text{LaVO}_3$  b) optimisés.

### 3.3 Observation sur les films déposés à haute pression d'ozone

Nous avons analysé l'évolution des  $T_N$  sur les films des deux matériaux déposés à  $1.10^{-5}$  mbar. Ces films présentent une compression de la maille hors plan potentiellement due à un écart à la stœchiométrie. Cette variation doit être visible sur la température de Néel. Les mesures en fonction de la température sont réalisées avec le même protocole que celui présenté précédemment pour les films optimisés. Les mesures Field Cooling sont présentées en Figure 96 pour les films déposés sous  $1.10^{-5}$  mbar à 850°C et 920°C pour PVO en a) et LVO en b). En comparaison, la mesure faite sur le film optimisé est donnée par la courbe noire. Les positions des  $T_N$  sont indiquées par les flèches de couleur. Les valeurs des  $T_N$  sont résumées en Tableau 11 ainsi que les paramètres de maille hors plan des films.

Deux effets similaires sont observables sur les films de PVO et LVO déposés à  $1.10^{-5}$  mbar par rapport aux films optimisés. Premièrement, on peut noter une diminution de l'aimantation, bien visible à 10K et plus importante pour les films déposés à 920°C. Cette perte d'aimantation peut être la conséquence des défauts structuraux introduits par la croissance partiellement polycristalline. Notons que, pour les films déposés à 850°C, cette diminution est faible et s'apparente davantage à un décalage des courbes vers les basses températures. Ce décalage, plus net pour LVO, se retrouve sur la  $T_N$  des films. Ce simple décalage peut traduire une qualité structurale acceptable de ces films. Nous avons vu par ailleurs que ces films déposés à 850°C présentent moins de phases parasites que ceux déposés à 920°C.

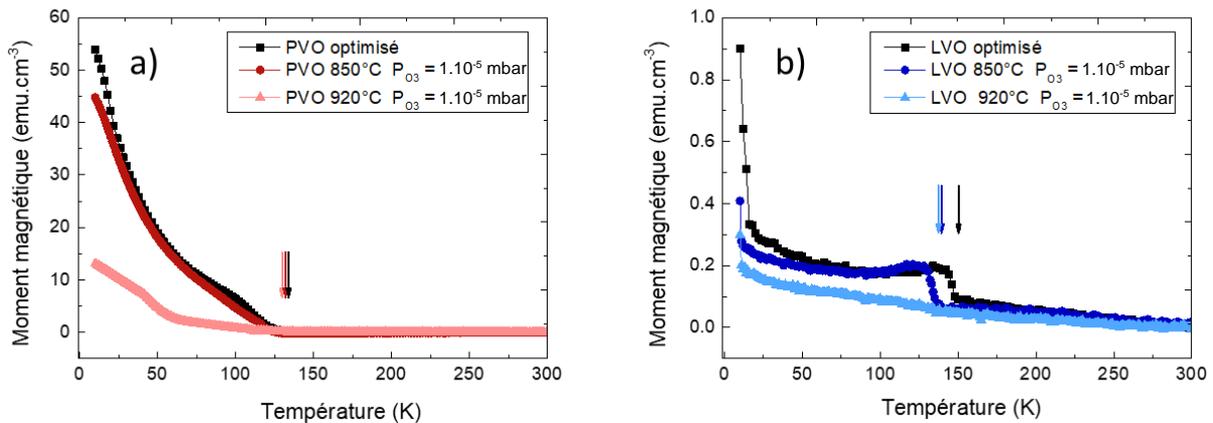


Figure 96 : Variation de l'aimantation en fonction de la température (FC) des films de PVO a) et des films de LVO b) déposés à  $1.10^{-5}$  mbar. La mesure effectuée sur le film optimisé est rappelée en noir. La position de  $T_N$  est indiquée par une flèche.

|                               | PrVO <sub>3</sub> |                |           | LaVO <sub>3</sub> |                |           |
|-------------------------------|-------------------|----------------|-----------|-------------------|----------------|-----------|
|                               | c (Å)             | $\Delta c$ (%) | $T_N$ (K) | c (Å)             | $\Delta c$ (%) | $T_N$ (K) |
| Film optimisé                 | 3,903             | 0,05           | 132 ± 1   | 3,947             | 0,5            | 150 ± 1   |
| 920°C 1.10 <sup>-5</sup> mbar | 3,892             | -0,2           | 130 ± 1   | 3,936             | 0,2            | 139 ± 1   |
| 850°C 1.10 <sup>-5</sup> mbar | 3,883             | -0,4           | 129 ± 1   | 3,927             | 0              | 137 ± 1   |

Tableau 11 : Résumé des paramètres de maille hors plan c, des écarts de ceux-ci avec les valeurs théoriques ( $\Delta c$  en %) et des températures de Néel ( $T_N$ ) mesurées pour les films de PVO et LVO optimisés et ceux déposés à haute pression d'ozone.

Les températures de Néel obtenues sont voisines pour les deux températures de dépôt (aussi bien pour PVO que LVO) et toujours inférieures à la  $T_N$  du film optimisé. Cette diminution est plus importante pour LVO. La présence de phases parasites ne peut donc être à l'origine de ce décalage comme c'est le cas pour l'amplitude de l'aimantation. Il est intéressant de tracer la variation de  $T_N$  pour chaque film ( $\Delta T_N = T_N - T_{N \text{ bulk}}$ ) en fonction du ratio d'élongation ou compression de la maille ( $\Delta c = \frac{c - a_{pc \text{ bulk}}}{a_{pc \text{ bulk}}}$ ). Ce graphique est montré en Figure 97. L'augmentation de la  $T_N$  est associée à une élongation hors plan de la maille (LVO sur STO) et la diminution de  $T_N$  est associée à la compression (les déformations peuvent être ici de nature épitaxiale et/ou chimique). Cette variation est en accord avec celle observée sur des films de PVO [105] subissant une élongation épitaxiale hors plan et présentant une augmentation de la  $T_N$ .

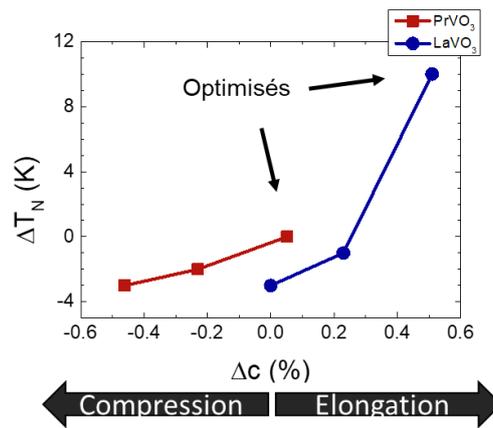


Figure 97 : Ecart de  $T_N$  par rapport au massif tracé en fonction de la déformation hors-plan de la maille pour  $\text{PrVO}_3$  (en rouge) et  $\text{LaVO}_3$  (en bleu). Les valeurs retenues pour les composés massifs sont 132K pour  $\text{PrVO}_3$  et 140K pour  $\text{LaVO}_3$ .

### 3.4 Propriétés électriques des films minces épitaxiés sur $\text{SrTiO}_3$

Nous nous sommes intéressés aux propriétés électriques des films minces de LVO et PVO optimisés. Des mesures en température ont été réalisées en géométrie 4 points, avec des contacts électriques pris en surface du film par pontage. Le pontage est réalisé avec un fil Al de diamètre  $25\mu\text{m}$ . Le schéma des connexions électriques est montré en Figure 98. La tension est appliquée aux contacts externes et l'intensité est enregistrée entre les contacts internes.

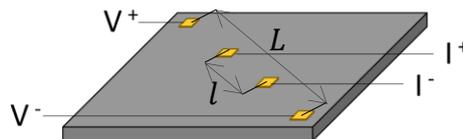


Figure 98 : Schéma des contacts électriques pris en surface des superréseaux par pontage pour les mesures de résistance en fonction de la température.

Cette géométrie de mesure 4 points utilisée nécessite de considérer la tension réelle appliquée entre les contacts  $I^+$  et  $I^-$  ( $V_I$ ) et non celle entre les contacts  $V^+$  et  $V^-$  ( $V_V$ ). Pour cela les distances entre les contacts  $I^+$  et  $I^-$  (noté  $l$ ) et  $V^+$  et  $V^-$  (noté  $L$ ) ont été mesurées. La tension  $V_I$  entre les contacts  $I^+$  et  $I^-$  est donc :

$$V_I = \frac{l}{L} \cdot V_V$$

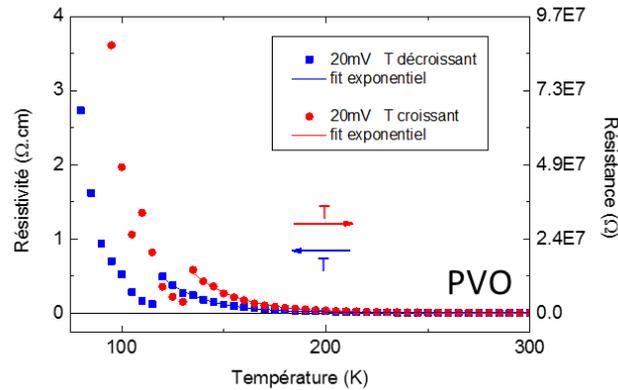


Figure 99 : Mesure de la résistivité du film de PVO en fonction de la température entre 300K et 80K. Deux acquisitions sont faites en T décroissante (points bleus) et en T croissante (points rouges). Des régressions exponentielles sont faites sur ces mesures (courbes bleu et rouge) pour les températures supérieures au décrochage à 120 – 135 K.

Les mesures sont faites avec un sourcemètre Keithley 2400. Le contrôle en température est assuré dans une enceinte magnétomètre PPMS de Quantum Design avec un refroidissement à l'hélium liquide jusqu'à 5K. Les mesures sont faites entre 300K et 10K, en température décroissante puis en température croissante.

La mesure du film de PVO déposé à 850°C et  $P_{O_3} = 5,0 \cdot 10^{-7}$  mbar est présentée en Figure 99 pour une tension  $V_V = 20$  mV. La résistivité du film mince est tracée en fonction de la température, la résistance mesurée est donnée à titre indicatif en ordonnée de droite. Les deux acquisitions ne sont pas parfaitement reproductibles, le décalage observé est attribué à une mauvaise stabilisation en température du film. En faisant abstraction de ce décalage, les deux mesures sont similaires et présentent une variation en exponentielle décroissante avec la température, typique d'un comportement isolant suivant la loi d'Arrhenius :

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k_B \cdot T}\right)$$

Avec  $E_a$  : l'énergie d'activation

$k_B$  : la constante de Boltzmann ( $8,617333 \cdot 10^{-5}$  eV. K<sup>-1</sup>)

$\rho_0$  : la résistivité résiduelle

Notons un décrochage de ces mesures vers 120 - 135K, qui peut être lié à une dilatation des contacts électriques. A  $T < 100K$  la résistance du film mince est trop élevée pour être mesurée par le Keithley 2400. Des fits exponentiels réalisés pour les températures supérieures au décrochage, on extrait l'énergie d'activation et la résistivité résiduelle du film mince de PVO :  $E_a = 179 - 196 \text{ meV}$  et  $\rho_0 = 0,5 - 10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ . L'énergie d'activation de ce film est comparable à celles rapportées dans la littérature pour PVO massif ( $E_a = 179 \text{ meV}$ ) [39] et pour un film mince de PVO déposé par PLD sur STO ( $E_a = 151,4 \text{ meV}$ ) [98]. La résistivité résiduelle mesurée est également en bon accord avec celle rapportée pour le film mince de PVO déposé par PLD ( $\rho_0 = 13 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ), plus faible que pour PVO massif ( $\rho_0 = 36 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ).

La même mesure réalisée sur un film mince de LVO optimisé, déposé à  $920^\circ\text{C}$  et à  $P_{\text{O}_3} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  (Figure 100), conduit à des résultats drastiquement différents. Entre 300K et 35K, le comportement est conducteur, avec une résistance de  $1\Omega$  à 35K tandis que la distance entre les contacts électriques est  $l \approx 2,5 \text{ mm}$ . A  $T < 35K$  ce comportement conducteur disparaît et un fort comportement isolant prend le dessus. La résistance mesurée atteint  $7,3 \cdot 10^5 \Omega$  à 10K. Ce comportement est reproductible, les deux acquisitions (en T croissantes et décroissantes) ont mis en évidence ce comportement. Ce phénomène suggère l'existence d'une faible résistance, en parallèle avec la couche de LVO. Le pontage par soudure peut en être à l'origine, s'il établit un contact électrique avec le substrat STO, rendu facilement conducteur par dopage. Le dopage de STO par réduction et introduction de lacunes d'oxygène est rapporté dans la littérature [159]. Ce dopage peut être effectif dès lors que le STO est chauffé sous ultraviolet ce qui est le cas avant croissance des films minces de LVO et PVO. Le comportement conducteur observé ici de 300K à 50K Figure 100 est attribué à cette couche de  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ . Ici, d'autres mesures sur LVO sont nécessaires pour vérifier le comportement isolant de ces films minces.

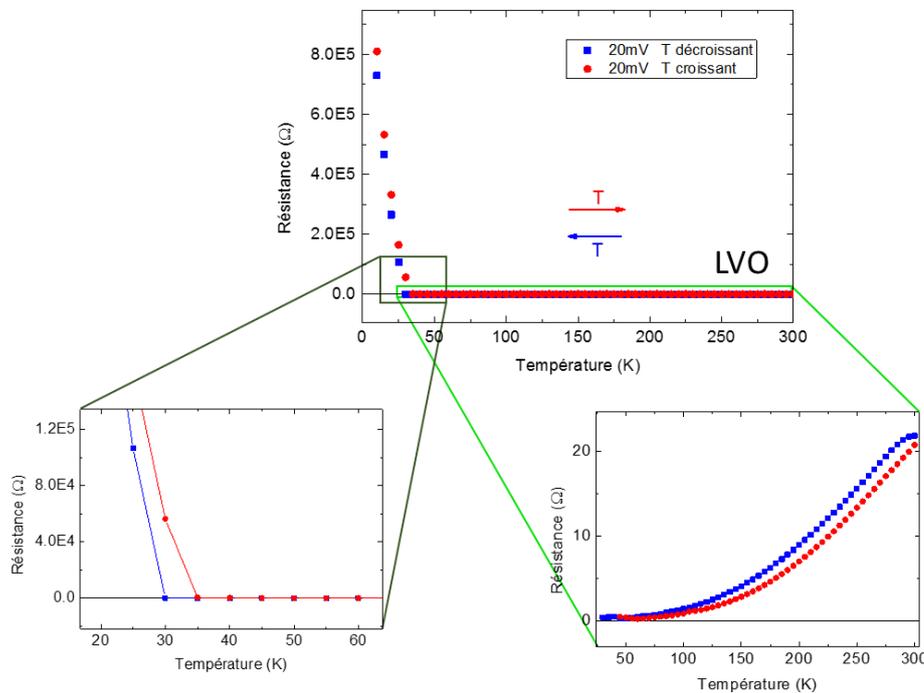


Figure 100 : Résistance du film de LVO en fonction de la température entre 300K et 10K. Deux acquisitions sont faites en T décroissantes (points bleus) et en T croissantes (points rouges). Des détails des courbes sont montrés en dessous.

## 4. Film mince de LVO épitaxié sur DyScO<sub>3</sub> (110)

Après avoir optimisé les paramètres de croissance de PVO et LVO sur STO(001), d'autres substrats ont été utilisés afin de vérifier la validité de ces paramètres de croissance optimisés. Cela nous permet également de faire varier les contraintes d'épitaxie appliquée aux matériaux. Le test a été réalisé pour la croissance de LVO sur DyScO<sub>3</sub>(110) (abrégié DSO). Ce substrat est particulièrement intéressant pour notre problématique car la croissance de LVO a déjà été rapporté en V<sub>III</sub> sur ce substrat.

### 4.1 Croissance et observations RHEED

Le substrat DSO est préparé en suivant le même protocole que pour STO, il est rincé à l'acétone, puis à l'isopropanol, séché à l'azote et enfin collé sur un porte substrat en Tantale avec de la laque d'argent. Avant la croissance, DSO est dégazé à 920°C. La croissance de LVO par co-dépôt est réalisée à 850°C et sous pression d'ozone de  $7.10^{-7}$  mbar. Le temps de dépôt est calculé pour un dépôt de 50nm.

Les 5 directions principales de diffraction de surface de DSO ( $[-110]_o$ ,  $[-221]_o$ ,  $[-111]_o$ ,  $[-112]_o$  et  $[001]_o$ ) sont observées par RHEED avant la croissance à 920°C. Les clichés de diffraction sur la surface de LVO à 850°C après dépôt sont enregistrés pour les mêmes azimut (Figure 101). Les clichés de diffraction sur LVO sont constitués de raies fines et non pointées typiques

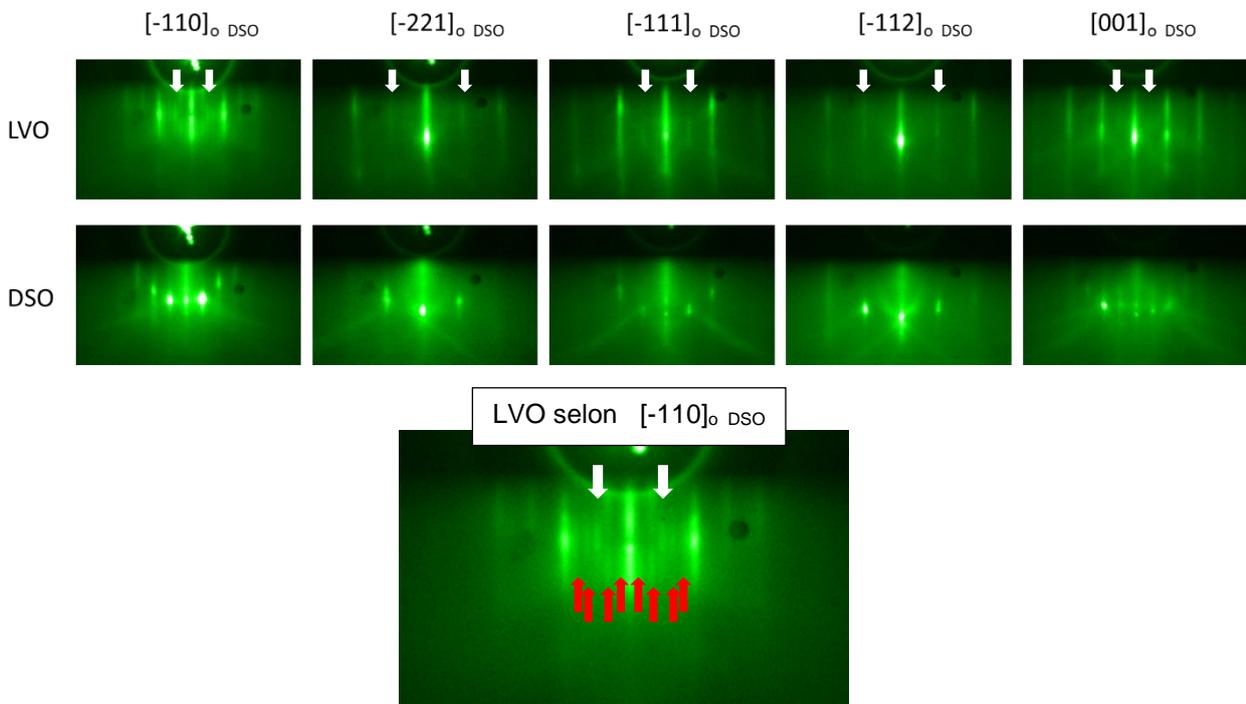


Figure 101 : Clichés de diffraction RHEED sur le substrat DSO et la surface du film de LVO selon les azimuts des directions  $[-110]$ ,  $[-221]$ ,  $[-111]$ ,  $[-112]$  et  $[001]$  de DSO. Les franges dites demi-entières dues au dédoublement de la maille pseudocubique en orthorhombique sont indiquées par les flèches blanches. En dessous, un agrandissement du cliché de diffraction selon  $[-110]_{DSO}$  sur la surface de LVO est ajouté pour mieux observer les franges supplémentaires de reconstruction de surface (flèches rouges).

d'une surface plane et cristallisée. Comme pour LVO et PVO déposés sur STO précédemment, LVO adopte ici l'orientation de DSO dans le plan : l'ensemble des directions de diffraction observées sur LVO sont équivalentes à celles du substrat. L'épitaxie de LVO sur DSO est ainsi vérifiée. DSO (110) présentant une maille orthorhombique dont l'axe long est dans le plan, les franges nommées « demi-entières » en référentiel pseudocubique font partie intégrante des clichés de diffraction de DSO. Elles sont également visibles sur les clichés de diffraction de LVO (flèches blanches) bien que moins intenses. La présence de ces raies selon les cinq directions observées est caractéristique de la présence de variants  $V_I$  et/ou  $V_{II}$  dans le film de LVO. Comme précédemment, le variant  $V_{III}$  ne donnerait ces franges demi-entières que selon la direction  $[-111]_{\text{DSO}}$  (équivalent  $[110]_{\text{pc}}$ ). La présence de  $V_{III}$  ne peut donc être discutée ici.

Sur la Figure 101, le cliché de diffraction de LVO selon la direction  $[-110]_{\text{DSO}}$  est redonné avec un grandissement plus élevé afin de permettre au lecteur de voir des franges supplémentaires peu intenses. Ces franges en  $1/3$  en référentiel orthorhombique des variants  $V_I$  et  $V_{II}$  sont indiquées par les flèches rouges. Aucune autre frange n'est visible selon les autres directions. Cette observation est caractéristique d'une reconstruction de surface  $(1 \times 3)$  ou  $(3 \times 1)$  toujours en référentiel orthorhombique des variants  $V_I$  et  $V_{II}$ . Cette reconstruction de surface sera observée à nouveau dans le chapitre 4 pour un superréseau  $[(\text{LVO})_m/(\text{PVO})_n]$  déposé sur DSO(110) et terminé par PVO.

La croissance de LVO a été suivie en temps réel en enregistrant l'intensité RHEED. L'intensité analysée est prise sur la raie (00) selon la direction  $[-110]$  (Figure 102). Le début du co-dépôt de LVO est à  $t = 0$  min.

La variation d'intensité RHEED est comparable à celle observée pour PVO et LVO épitaxiés sur STO. Le début de la croissance est caractérisé par l'absence d'oscillations durant environ 4 min soit pour la croissance d'environ 6 mailles. Une fois ce délai passé, les oscillations d'intensité RHEED apparaissent et deviennent particulièrement nettes, preuve d'une croissance couche-par-couche de LVO. La période des oscillations est de 45,3 s et correspond donc au temps de dépôt d'une maille pseudocubique de LVO. Cette vitesse de dépôt réelle permet de déterminer que 140 mailles pseudocubiques ont été déposées.

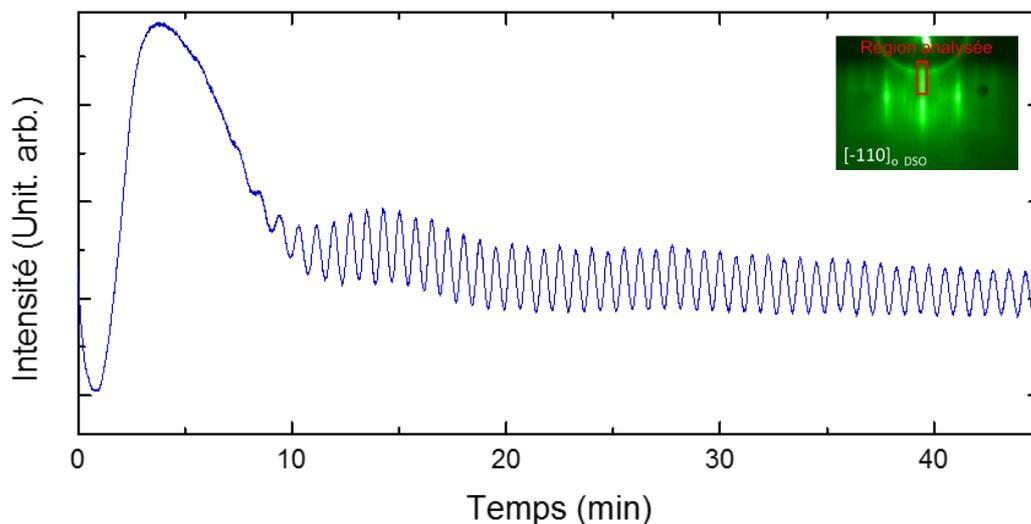


Figure 102 : Variations d'intensité RHEED enregistrée au début de la croissance du film de LVO sur DSO. Le début du dépôt correspond à  $t=0$ min. La période des oscillations est de 45,3s. L'encart en haut à droite montre la zone d'acquisition sur la frange (00) selon l'azimut de la direction  $[-110]_{\text{DSO}}$ .

## 4.2 Analyse chimique *in situ* par spectroscopie des rayons X

La composition chimique du film mince est contrôlée *in situ* par spectroscopie photoélectronique X (XPS) (Figure 103). Les mesures sont faites avec une électrode Al de raie principale K- $\alpha_1$  : 1486,7 eV. L'enceinte XPS n'est pas équipée d'un monochromateur. L'objectif est principalement de vérifier l'absence de pollution chimique. Nous discutons aussi de la valence des éléments présents.

Un spectre d'ensemble est présenté en Figure 103 a). Les pics présents sont attribués aux seuils d'énergie des éléments de LVO (La, V et O respectivement en bleu, vert et noir). Des contributions attribuées aux électrons Auger de ces éléments sont également observées. Ce spectre permet de conclure en l'absence de pollution dans le film mince. Les mesures au voisinage des seuils 3d de La (Figure 103 b)) et 2p de V (Figure 103 c)) permettent de déterminer les énergies de liaisons de La 3d, V 2p et O 1s:

$$\text{La } 3d_{5/2} \text{ cf}^0 : 835,0 \text{ eV}$$

$$\text{La } 3d_{3/2} \text{ cf}^0 : 851,5 \text{ eV}$$

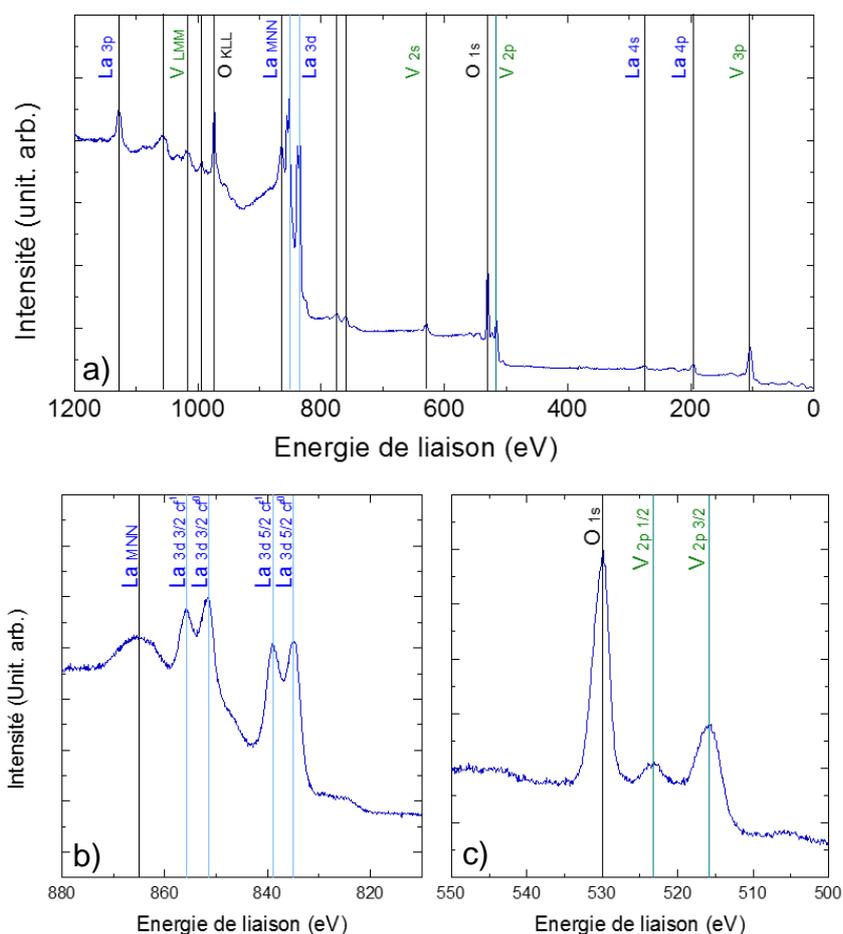


Figure 103 : Spectres XPS mesurés *in situ* sur la surface de LVO avec une électrode Al (a) un spectre général (b) spectre au voisinage du seuil 3d du La (c) spectre au voisinage des seuils 1s de O et 2p de V. Les natures des pics et leurs positions sont indiquées en bleu pour La, en vert pour V et en noir pour O.

V 2p<sub>3/2</sub> : 515,8 eV

V 2p<sub>1/2</sub> : 523,2 eV

O 1s : 529,9 eV

Les énergies de liaisons observées pour La 3d sont celles d'une valence 3+ de La (La<sup>3+</sup>). L'énergie de liaison O 1s est caractéristique des oxydes métalliques. En revanche l'énergie de liaison observée pour V 2p ne permet pas de conclure à une valence précise entre V<sup>4+</sup> et V<sup>3+</sup> [160].

### 4.3 Structure épitaxiale du film mince de LaVO<sub>3</sub> épitaxié sur DyScO<sub>3</sub>

#### 4.3.1 Mesure de réflectivité (XRR) et épaisseur du film

Nous avons jusqu'ici déterminé la vitesse de dépôt du film et le nombre de mailles déposées grâce à l'analyse des oscillations RHEED (env. 140 mailles). Une mesure de réflectivité des rayons X (XRR) est réalisée pour déterminer l'épaisseur totale (Figure 104 a)). En relevant les maximums des franges aux périodes les plus petites (Figure 104 b)) et en réalisant un fit linéaire de ceux-ci (fit rouge), nous déterminons une épaisseur du film mince de  $534 \pm 10$  Å. Notons la présence d'une oscillation supplémentaire de grande période. Cette mesure ayant été réalisée plusieurs mois après la croissance du film, cette contribution est attribuée au vieillissement du film sur environ 7 nanomètres.

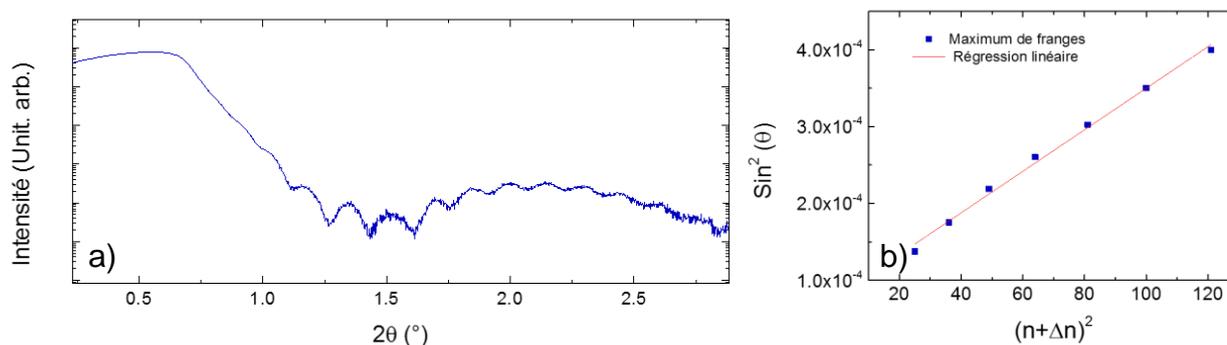


Figure 104 : Mesure XRR sur le film mince de LVO déposé sur DSO (a) et analyse des positions des franges en fonction de leur ordre (b). Une régression linéaire (en rouge) permet de déterminer une épaisseur de  $534 \pm 10$  Å.

## 4.3.2 Mesure spéculaire aux grands angles et mosaïcité

La structure du film mince est étudiée par XRD, tout d'abord en géométrie spéculaire dans la région des pics (110), (220), (330) et (440) de DSO (Figure 105). L'objectif est de vérifier la cristallinité du film mince, la présence d'une phase unique et de déterminer le paramètre de maille hors plan de LVO.

Le diffractogramme en Figure 105 a) n'est composé que des pics de substrat et, à proximité de ceux-ci, des pics équivalents de LVO. Aucun pic parasite n'est observé : une phase unique de LVO est obtenue avec les paramètres de croissance utilisés. Un grandissement sur la région du pic (220) de DSO (Figure 105 b)) permet de discerner le pic (002)<sub>pc</sub> de LVO ainsi que des franges de Laue (ou franges d'épaisseur finie) particulièrement nettes. Le paramètre de maille hors plan de LVO déterminé à partir de la position du pic (002)<sub>pc</sub> de LVO est  $c = 3,902 \text{ \AA}$ . A partir de cette valeur et du nombre de mailles obtenues par RHEED, on en déduit une épaisseur totale de  $546 \text{ \AA}$ , en bon accord avec les mesures de XRR ( $534 \pm 10 \text{ \AA}$ ).

Ce paramètre expérimental peut être aussi comparé au résultat obtenu par le calcul :

$$c = \frac{-2\nu}{1-\nu} \cdot a_{\text{substrat}} + \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot a_{pc} = 3,900 \text{ \AA}$$

avec  $a_{pc \text{ LVO}} = 3.927 \text{ \AA}$  le paramètre de maille pseudocubique du LVO massif,  $\nu_{LVO} = 0.398$  le coefficient de Poisson de LVO (utilisé précédemment pour les films sur STO), et  $c_{DSO} = 3.950 \text{ \AA}$  le paramètre de maille pseudocubique de DSO. Il y a donc un bon accord entre le paramètre de maille déterminé expérimentalement et le paramètre de maille calculé.

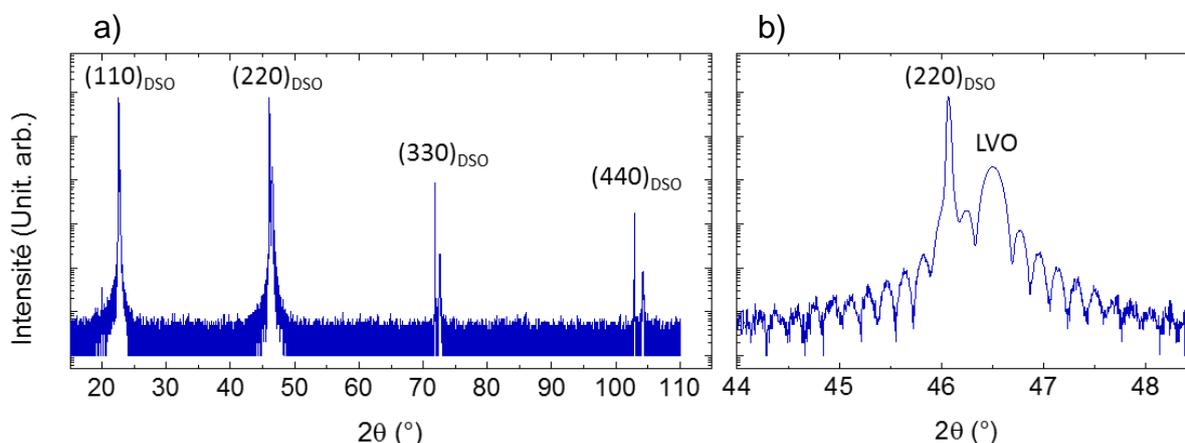


Figure 105 : Mesure XRD en géométrie spéculaire pour le film LVO sur DSO (a). Détail de la mesure dans la région du pic (220) de DSO (b).

Afin de vérifier la mosaïcité de LVO, des mesures  $\omega$  – scans ont été finalement réalisées sur le pic (002)<sub>pc</sub> de LVO et le pic (220)<sub>o</sub> du substrat (Figure 106). La largeur à mi-hauteur du pic  $\omega$  – scan sur LVO est de  $0,022^\circ$ , soit 3-4 fois plus élevée que la mesure sur DSO (FWHM DSO =  $0,006^\circ$ ). La mosaïcité dans le film de LVO reste faible et comparable à celle obtenue pour les films optimisés sur STO.

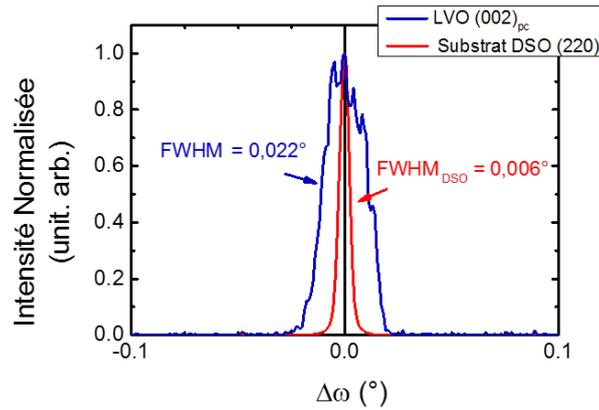


Figure 106 : Mesure  $\omega$ -scan sur le pic (002)<sub>pc</sub> de LVO (en bleu) et comparaison avec la mesure sur le pic (220) de DSO (en rouge).

### 4.3.3 Mesure de pic asymétrique et contraintes dans le plan

Comme pour les films épitaxiés sur STO, des mesures de diffraction sur les pics asymétriques ont été réalisées pour déterminer les déformations dans le plan de LVO sur DSO.

Une carte du réseau réciproque a ainsi été mesurée autour du pic (332)<sub>o</sub> de DSO (Figure 107). Notons que le pic (332)<sub>o</sub> est équivalent au pic (103)<sub>pc</sub>. Sur la Figure 107 la position du pic de substrat en  $Q_x$  est indiquée par la ligne pointillée noire. Le pic de LVO (correspondant à la diffraction (332)<sub>o</sub>, (240)<sub>o</sub> ou (116)<sub>o</sub> selon le variant) est manifestement aligné avec le pic de

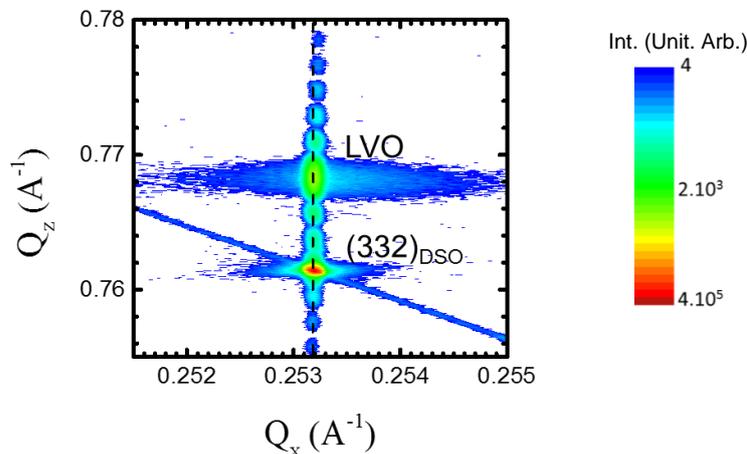


Figure 107 : Carte du réseau réciproque mesurée dans la région du pic (332) de DSO (équivalent à (103)<sub>pc</sub>). Le pic de diffraction de LVO est aligné en  $Q_x$  avec celui du substrat (pointillés noirs)

substrat, indiquant des paramètres égaux dans le plan. Le paramètre de maille dans le plan de LVO épitaxié sur DSO ainsi que celui de DSO est mesuré à 3,949 Å. La position du pic en  $Q_z$  indique que le paramètre de maille hors plan de LVO est égal à  $c = 3,904$  Å, en bon accord avec la mesure en géométrie spéculaire présentée précédemment.

## 4.4 Etude de la microstructure de LaVO<sub>3</sub> épitaxié sur DyScO<sub>3</sub>

L'étude de la microstructure (TEM et STEM) a pour objectif de déterminer l'orientation de la maille orthorhombique de LVO sur DSO, autrement dit le variant. Rappelons que sur STO (001), et en règle générale sur des substrats cubiques orientés (001), les variants V<sub>I</sub> et V<sub>II</sub> sont équivalents. Cela n'est plus le cas pour un substrat orthorhombique tel que DSO et les trois variants V<sub>I</sub>, V<sub>II</sub> et V<sub>III</sub> doivent être considérés indépendamment les uns des autres.

### 4.4.1 Détermination des variants sur les images de microscopie électronique

Une première observation du film mince est faite par TEM et permet d'observer la qualité générale du matériau épitaxié et des interfaces. Les FFTs locales sur les images TEM renseignent par ailleurs sur l'orientation des mailles orthorhombiques de LVO. Des images TEM à divers grossissements sont montrés en Figure 108. L'axe de zone est selon la direction [-110] de DSO. L'axe long de DSO est donc dans le plan image et, si nous faisons l'analogie avec les variants des RVO<sub>3</sub> épitaxiés, cela revient à observer pour DSO un variant V<sub>II</sub>.

Les matériaux et les interfaces sont facilement identifiables sur les images TEM grâce aux contrastes de gris entre les matériaux. Sur les deux images aux plus forts grossissements, ces interfaces sont indiquées par les lignes pointillées blanches. Les interfaces sont planes, la rugosité de surface du film est inférieure à 1 nm sur ces images. La structure et l'épaisseur du film semblent homogènes sur l'ensemble du film.

Deux FFTs, réalisées sur l'image TEM au grossissement le plus élevé, sont montrées sous les images TEM en Figure 108 : l'une pour DSO (entourée en blanc) et l'autre pour LVO (entourée en vert). Les spots de diffraction de la maille pseudocubique y sont indiqués par les cercles blancs, et les spots supplémentaires dus à l'axe long des mailles orthorhombiques par des cercles verts. Les FFTs sur DSO et LVO sont identiques. Le variant observé pour LVO est donc V<sub>II</sub> et c'est l'unique variant observé sur le film mince de LVO. Aucun signe laissant penser à la présence des variants V<sub>I</sub> et V<sub>III</sub>, même en faible quantité, n'est observé sur le film mince. LVO déposé sur DSO(110) a adopté l'orientation du substrat :  $[001]_{LVO} \parallel [001]_{DSO}$  et  $[110]_{LVO} \parallel [110]_{DSO}$ . Ce film mince de LVO est donc parfaitement monocristallin et monovariant. Nous sommes en présence d'un variant V<sub>II</sub> de LVO sur DSO lui-même V<sub>II</sub>.

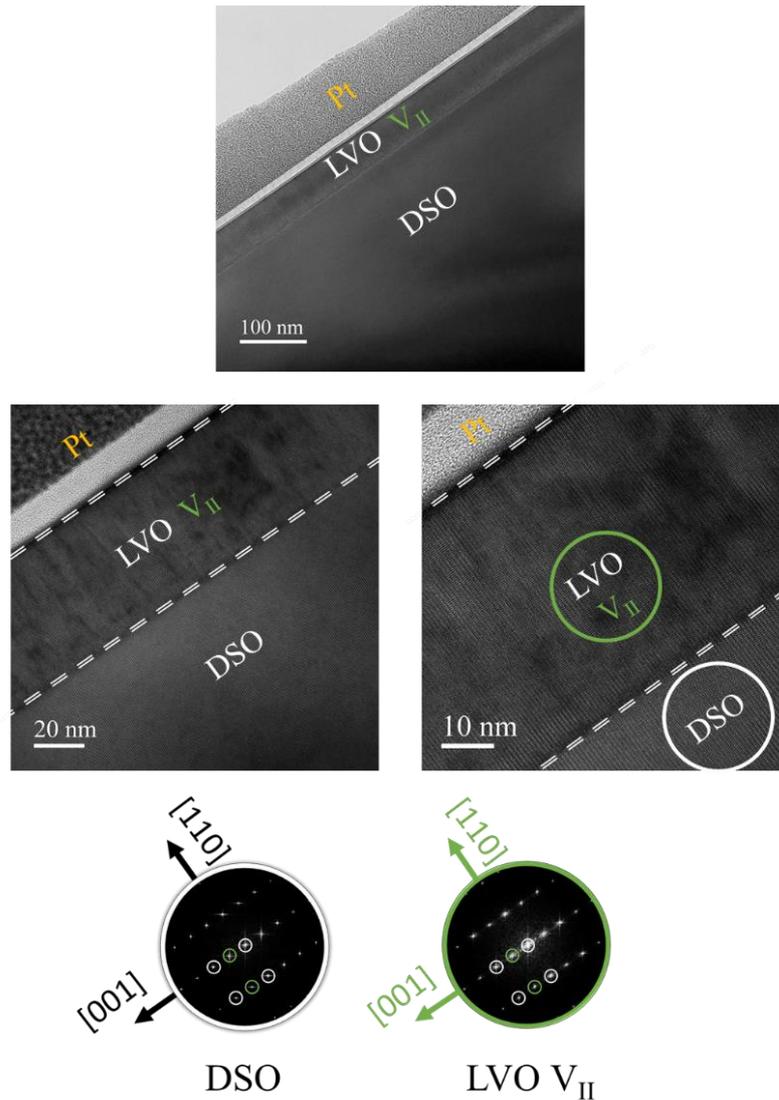


Figure 108 : Vues transverses acquises par TEM à différents grossissements. Le substrat (DSO), la couche mince de LVO et la couche de protection de Pt sont indiquées avec leurs interfaces en pointillés blancs. Le variant observé dans le film de LVO est systématiquement  $V_{II}$  (en vert). Les clichés FFT sur DSO (entouré en blanc) et LVO (entouré en vert) sont montrés en partie basse. Les taches de diffraction des mailles pseudocubiques y sont entourées en blanc et celles supplémentaires de la mailles orthorhombiques en variant  $V_{II}$  sont entourées en vert.

#### 4.4.2 Observation à l'échelle atomique en microscopie électronique

Des observations à l'échelle atomique sont faites afin d'étudier la microstructure (STEM HAADF en Figure 109). Les atomes les plus intenses sur ces images sont les terres rares (Dy et La). Dy est plus intense que La car son nuage électronique possède 9 électrons de plus. Ces deux clichés pris à des grossissements différents permettent de se rendre compte de la cristallinité du film de LVO : aucun défaut d'empilement ou dislocation n'est visible dans le matériau.

L'interface avec le substrat est nette, plane et sans aucune interdiffusion entre LVO et DSO. En revanche, une couche d'environ 4-5 mailles pseudocubiques d'épaisseur, au contraste plus sombre, est visible à l'interface dans LVO. Sa composition pourrait être légèrement

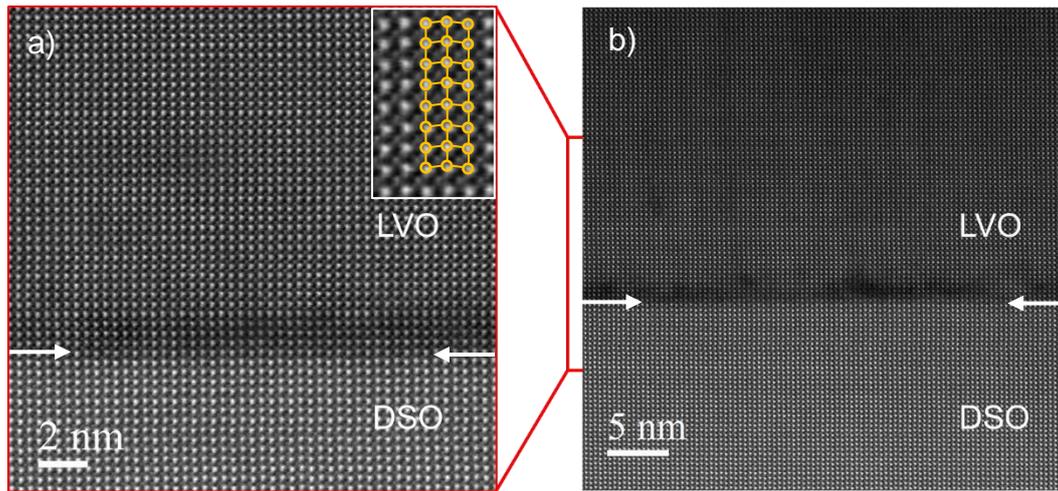


Figure 109 : Images STEM HAADF à l'échelle atomique de l'interface entre DSO et le film mince de LVO à deux grossissements différents en (a) et (b). L'interface est indiquée par les flèches blanches. Le déplacement  $X_5^-$  du La est discernable dans LVO (encart (a)).

différente de celle du reste du film, avec par exemple des lacunes d'oxygène. Nous n'avons pas d'élément permettant d'expliquer en détail cette observation. Néanmoins, comme pour les films déposés sur STO, il est intéressant de faire un lien avec les analyses *in situ* RHEED : L'épaisseur de cette couche à l'interface correspond à l'épaisseur de dépôt pour laquelle les oscillations d'intensité RHEED n'ont pas été observées (environ 6 mailles pseudocubiques).

Le déplacement des terres rares est visible sur la Figure 109 a). Ce déplacement est hors plan pour Dy et La, en accord avec une observation selon l'axe de zone  $[-110]$  de DSO et un variant  $V_{II}$  de LVO.

#### 4.4.3 Analyse des déplacements des terres rares

L'analyse du déplacement  $X_5^-$  des terres rares à partir des images STEM HAADF est montrée en Figure 110 avec en a) l'image STEM de la zone analysée, en b) le déplacement hors plan des terres rares et en c) le déplacement dans le plan. L'interface est indiquée par les lignes blanches ou noires. Les positions des colonnes atomiques de Dy et La sont indiquées par les points blancs sur les analyses en b) et c).

L'analyse des déplacements des terres rares dans le plan (Figure 110 c)) est caractérisée par un fond diffus de déplacement inférieur à 10 pm en valeur absolue. Ce fond est attribué à l'imprécision de mesure et d'analyse (balayage de l'image lors de l'acquisition). En revanche, un déplacement plus important et ordonné est observé hors plan (Figure 110 b)), en particulier pour Dy. A l'interface, ce déplacement diminue pour La dans LVO mais est toujours présent.

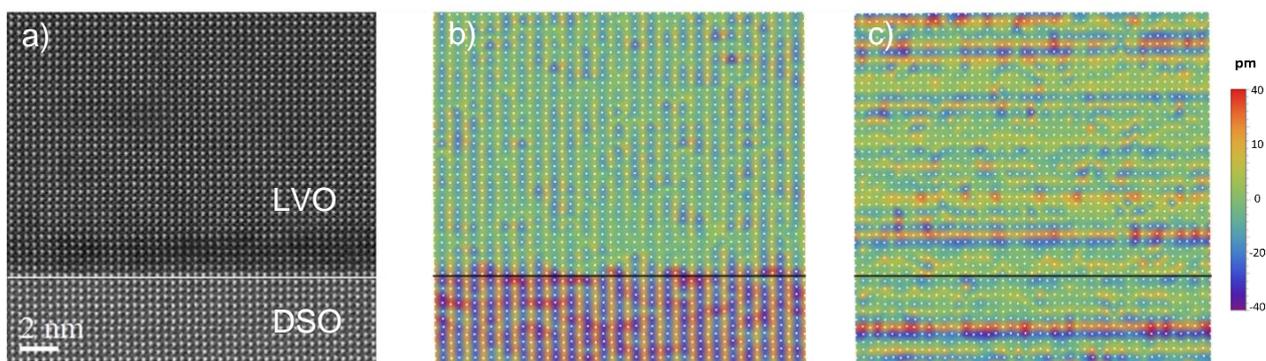


Figure 110 : Analyse du déplacement  $X_5^-$  des terres rares sur une image STEM HAADF à l'échelle atomique de l'interface entre LVO et DSO. L'image STEM HAADF brute analysée est montré en (a). L'analyse est faite sur le déplacement hors plan (b) et le déplacement dans le plan (c). L'interface est matérialisée par les lignes blanche ou noire.

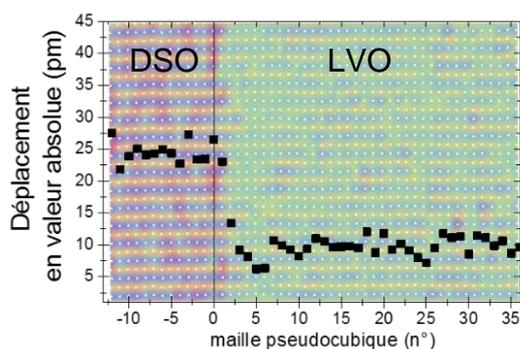


Figure 111 : Projection de l'amplitude de déplacement hors plan des terres rares (Dy et La) en fonction de leur position de l'interface. L'interface est à l'abscisse à l'origine (maille pseudocubique n°0).

Le déplacement hors plan est tracé en valeur absolue en Figure 111 en fonction de la distance à l'interface. L'origine des abscisses est fixée à la dernière couche atomique de Dy. En arrière-plan du graphique Figure 111 est ajoutée la cartographie des déplacements hors plan correspondante. Ce graphique permet de constater une amplitude du déplacement pour Dy dans DSO d'environ 23 pm, et pour La dans LVO d'environ 9 pm. A l'interface, la transition s'opère dans LVO en 3 mailles pseudocubiques. Le déplacement de Dy n'est pas impacté par l'interface, seul La dans LVO semble participer à la transition.

Cette observation confirme elle aussi que la maille orthorhombique de LVO adopte l'orientation de DSO. LVO conserve le système de déplacement des terres rares de DSO. Nous pouvons également en conclure que le système de rotation des octaèdres d'oxygène de DSO est conservé par LVO, avec vraisemblablement une transition d'amplitude à l'interface. Enfin si l'on compare ce film sur DSO(110) aux films déposés sur STO(001), la transition à l'interface est ici plus rapide (environ 3 mailles pseudocubiques d'épaisseur contre environ 6 mailles pseudocubiques sur STO). L'existence préalable de ces déplacements atomiques dans le substrat semble faciliter non seulement l'orientation de la maille orthorhombique mais aussi les déplacements atomiques dans cette maille.

### 4.5 Propriétés électriques du film de LaVO<sub>3</sub> sur DyScO<sub>3</sub>

Le comportement électrique du film de LVO épitaxié sur DSO a été caractérisé en mesurant la résistance en fonction de la température, dans la même géométrie quatre points que précédemment. Le DSO étant un très bon isolant avec une bande interdite de 5,4 à 5,7 eV, la caractérisation électrique est entièrement attribuée au film mince. Les résultats de mesure obtenus pour une tension de 40mV sont montrés en Figure 112. Notons de nouveau le décalage attribué à un délai de stabilisation de la température.

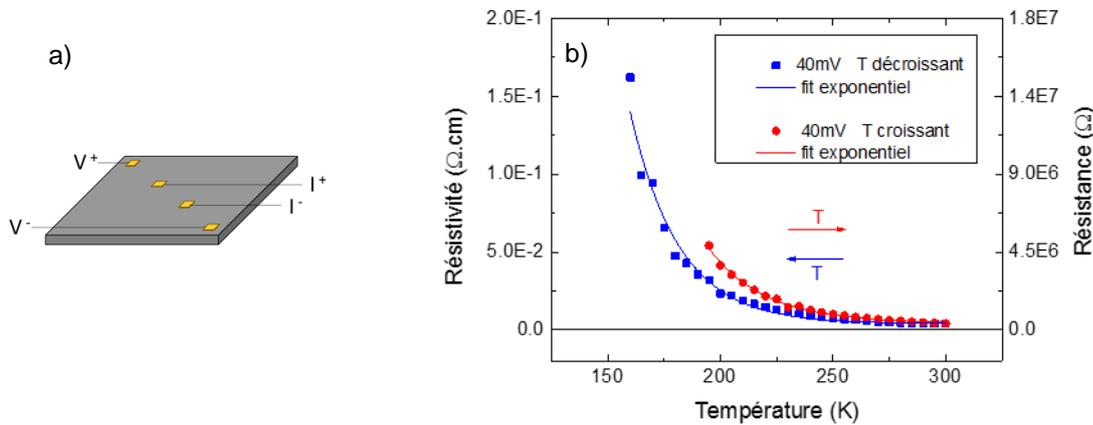


Figure 112 : Géométrie de mesure (a) pour la caractérisation électrique avec application d’une tension au borne V<sup>+</sup> et V<sup>-</sup> et acquisition de l’intensité aux bornes I<sup>+</sup> et I<sup>-</sup>. En (b) sont représentées les mesures de la résistivité du film (ordonnée de gauche) en fonction de la température à 40mV. La résistance mesurée est donnée à titre indicatif en ordonnée de droite. Deux acquisitions sont faites : en température décroissante (points bleus) et en température croissante (points rouges). Les lignes bleue et rouge correspondent aux fits exponentiels.

L’évolution de la résistivité ( $\rho$ ) est caractéristique d’un comportement isolant en accord avec la loi d’Arrhenius déjà vu précédemment :

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k_B \cdot T}\right)$$

Avec  $E_a$  : l’énergie d’activation

$k_B$  : la constante de Boltzmann ( $8,617333 \cdot 10^{-5}$  eV. K<sup>-1</sup>)

$\rho_0$  : la résistivité résiduelle

Des régressions exponentielles (lignes bleue et rouge en Figure 112 b)) permettent d’extraire l’énergie d’activation du film mince de LVO et sa résistivité résiduelle :  $E_a = 186 - 216$  meV et  $\rho_0 = 4,1 - 4,3$  mΩ.cm. Ces grandeurs sont similaires à celles déterminées pour le film de PVO épitaxié sur STO ( $E_a = 179 - 196$  meV et  $\rho_0 = 0,5 - 10$  mΩ.cm). Nous nous assurons ainsi que nos matériaux déposés sont bien diélectrique et propice à des mesures de polarisation.

## 5. Conclusion du chapitre

Nous avons présenté dans ce chapitre un ensemble de tests de croissance de ces vanadates, par MBE assistée par ozone. Ces tests de croissances ont dans un premier temps été réalisés sur STO(001) en variant la température de dépôt et la pression d'ozone. Nous avons pu constater qu'une fenêtre de croissance 2D couche par couche existe pour ces deux matériaux à  $P_{O_3} < 1.10^{-6}$  mbar. Au-delà de cette pression ( $P_{O_3} > 1.10^{-6}$  mbar) les films peuvent présenter des croissances 3D non favorables au contrôle via les oscillations d'intensité RHEED. Ces dépôts peuvent également être polycristallins. Pour ces fortes pressions d'ozone, nous avons constaté une diminution du paramètre de maille hors plan des vanadates ainsi qu'une diminution de leur  $T_N$ , ces deux phénomènes étant associés à une sur-stœchiométrie en oxygène des RVO<sub>3</sub>. En revanche, les films déposés à  $P_{O_3} < 1.10^{-6}$  mbar présentent des caractéristiques intéressantes.

À ces pressions, les croissances 2D des films minces permettent d'observer de nettes oscillations d'intensité RHEED, avec une période d'oscillation par maille pseudocubique déposée. Cela permet d'envisager le contrôle des dépôts avec une précision proche d'une demi maille pseudocubique. Les matériaux déposés sont des RVO<sub>3</sub> purs, entièrement épitaxiés dans le plan sur STO, leur paramètre de maille hors plan mesuré ( $c_{PVO} \approx 3,905$  Å ;  $c_{LVO} \approx 3,949$  Å) est proche des paramètres hors plan théoriques ( $c_{PVO} \text{ théorique} \approx 3,901$  Å ;  $c_{LVO} \text{ théorique} \approx 3,950$  Å) et leur mosaïcité est faible. L'étude de la microstructure de ces films optimisés, que ce soit par XRD (carte des pics demi-entiers) ou par observations TEM et STEM, ont révélé la présence majoritaire des variants V<sub>I</sub> et V<sub>II</sub>, en adéquation avec la littérature. Enfin, les températures de Néel  $T_N$  de ces films optimisés ( $T_{NPVO} = 132$ K ;  $T_{NLVO} = 150$ K), proches des valeurs des composés massifs, confirment la bonne stœchiométrie de ces films. Les paramètres de croissances optimisés sur STO ont été testés pour la croissance d'un film de LVO sur DSO(110). Des caractéristiques structurales similaires ont été reproduites pour les films déposés sur cet autre substrat.

Nous avons montré dans ce chapitre que les films de PVO et LVO synthétisés par MBE assistée ozone sont de grande qualité et présentent toutes les caractéristiques nécessaires pour (i) l'obtention de superréseaux [(LVO)<sub>m</sub>/(PVO)<sub>n</sub>] bien définis et (ii) l'observation de la ferroélectricité hybride impropre dans ces derniers. La croissance de ces matériaux en films minces a pu être appliquée à la synthèse de superréseaux.

---

# CHAPITRE 4 : ETUDE DES SUPERRESEAUX

---

**CHAPITRE 4 : ETUDE DES SUPERRESEAUX ..... 161**

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 1.    | Croissance de superréseaux [(LaVO <sub>3</sub> ) <sub>m</sub> /(PrVO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] .....                          | 164 |
| 1.1   | Optimisation de la croissance des superréseaux .....  | 164 |
| 1.1.1 | Observations RHEED de la croissance sur SrTiO <sub>3</sub> .....  | 166 |
| 1.1.2 | Observations RHEED de la croissance sur DyScO <sub>3</sub> .....  | 168 |
| 1.1.3 | Observations RHEED de la croissance sur LSAT .....  | 171 |
| 1.2   | Analyse chimique de surface des superréseaux sur SrTiO <sub>3</sub> .....   | 173 |
| 1.3   | Mesure des épaisseurs des superréseaux .....  | 178 |
| 1.4   | Epitaxie des superréseaux et mosaïcité .....  | 180 |
| 1.5   | Mesures spéculaires aux grands angles : paramètre de maille moyen hors plan et composition  | 182 |
| 1.6   | Déformations dans le plan d'épitaxie des superréseaux .....   | 187 |
| 1.7   | Mesures des pics demi-entier sur [(LaVO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> /(PrVO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> ] <sub>110</sub> .....     | 190 |
| 2.    | La microstructure des superréseaux [(LaVO <sub>3</sub> ) <sub>m</sub> / (PrVO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] <sub>p</sub> .....    | 191 |
| 2.1   | Observation en microscopie électronique, structure et variants .....  | 192 |
| 2.2   | Observations à l'échelle atomique en microscopie électronique.....  | 194 |
| 2.3   | Analyse des déplacements des terres-rares.....  | 198 |
| 2.4   | Observation des variants sur DyScO <sub>3</sub> avec électrode de La <sub>x</sub> Sr <sub>1-x</sub> TiO <sub>3</sub> (LSTO) ..... | 202 |
| 2.5   | Observation des variants sur LSAT avec électrode de La <sub>x</sub> Sr <sub>1-x</sub> TiO <sub>3</sub> .....                      | 204 |
| 3.    | Propriétés magnétiques des superréseaux sur SrTiO <sub>3</sub> .....  | 206 |
| 3.1   | Variation d'aimantation en température et Température de Néel.....  | 206 |
| 3.2   | Mesure d'aimantation en fonction du champ magnétique.....   | 208 |
| 4.    | Conclusion du chapitre .....  | 209 |

---

## CHAPITRE 4 :

### ETUDE DES SUPERRESEAUX

---

Comme nous l'avons vu en Chapitre 1, une ferroélectricité hybride impropre peut être induite dans les  $RVO_3$  lorsque ceux-ci prennent la forme de superréseaux  $(RVO_3)_m/(R'VO_3)_n$ . La connaissance approfondie des films minces de  $LaVO_3$  et  $PrVO_3$  que nous avons optimisés permet d'envisager la synthèse de superréseaux épitaxiés à la synthèse de superréseaux  $(LaVO_3)_m/(PrVO_3)_n$ . Comme cela a été fait pour les films minces, la synthèse des superréseaux a été testée sur  $STO(001)$ , l'objectif étant de vérifier le contrôle des motifs et la qualité des superréseaux (structures, interfaces ... etc). À ces fins, deux séries de superréseaux sont réalisées, la première en fixant  $m$  (le nombre de mailles pseudocubiques de LVO par motif) et en faisant varier  $n$  (le nombre de mailles pseudocubiques de PVO), la seconde série à l'inverse en fixant  $n$  et en faisant varier  $m$ . Ces croissances fourniront un ensemble de superréseaux pour analyser l'évolution des caractéristiques structurales et des propriétés physiques en fonction du motif, de la composition et du nombre d'interfaces. Plusieurs problématiques sont à étudier vis-à-vis de l'observation et l'étude de la ferroélectricité hybride impropre dans les superréseaux. En premier lieu, l'observation de la ferroélectricité dans ces superréseaux est conditionnée par une composition impaire des motifs ( $m$  et  $n$  impairs). Nous nous sommes donc concentrés sur la croissance de superréseaux vérifiant  $(m, n) = 1, 3, 5, 7$  ou  $9$ . D'autre part, la ferroélectricité dépend du variant ( $V_I/V_{II}$  ou  $V_{III}$ ) des  $RVO_3$  et très certainement des contraintes physiques d'épitaxie : la croissance de ces superréseaux a donc été réalisée sur d'autres substrats pérovskites que  $STO : DyScO_3 (110)$  (épitaxie en tension dans le plan) et  $LSAT(001)$  (épitaxies compressives dans le plan). En particulier, l'obtention d'un variant  $V_{III}$  majoritaire est espéré sur  $DyScO_3 (110)$ . Enfin les caractérisations électriques, dont les mesures de polarisation hors plan ( $P_z$ ), nécessitent la présence d'une électrode inférieure (entre le substrat et le superréseau). Cette électrode peut-être une couche de  $SrTiO_{3-\delta}$  ( $STO$  avec lacunes d'oxygènes) en surface de  $STO$ , ou bien un matériau dopé par des cations. Le développement d'une électrode de  $La_xSr_{1-x}TiO_3$  a donc été étudié, en particulier pour les dépôts sur  $DyScO_3$  et  $LSAT$ . Ce chapitre 4 rassemble les différents points abordés dans ce paragraphe.

Une première partie est dédiée à l'étude de la croissance des superréseaux sur  $STO$  et au contrôle des motifs par MBE. Cette étude structurale des superréseaux s'appuiera sur les observations *in situ* par RHEED et *ex situ* par XRD. Une caractérisation chimique des surfaces par XPS *in situ* est également discutée.

Une seconde partie rend compte des résultats concernant la microstructure de ces superréseaux par l'étude des pics dit demi-entiers en XRD, mais également par observations TEM et STEM à l'échelle atomique. La microstructure des superréseaux déposés sur  $DyScO_3$  et  $LSAT$  avec leur électrode inférieure de  $La_xSr_{1-x}TiO_3$  est également discutée dans cette partie.

Enfin nous nous intéresserons à l'évolution des propriétés magnétiques de ces superréseaux en fonction de leur composition. La connaissance de la structure mais aussi des propriétés physiques de ces hétérostructures est nécessaire avant d'aborder l'étude de leur ferroélectricité au chapitre suivant.

## 1. Croissance de superréseaux $[(\text{LaVO}_3)_m/(\text{PrVO}_3)_n]$

Dans le chapitre précédent, nous avons déterminé une fenêtre de croissance épitaxiale optimale pour les films simples de  $\text{PrVO}_3$  et  $\text{LaVO}_3$  sur  $\text{SrTiO}_3(001)$  (noté STO) et avons vérifié la reproductibilité pour LVO sur DSO(110). Cette fenêtre de croissance étant similaire pour les deux composés individuels (PVO et LVO), il semble envisageable de l'appliquer directement aux superréseaux.

Plusieurs questions persistent pour la croissance des superréseaux : qu'en est-il du dépôt de  $\text{LaVO}_3$  sur  $\text{PrVO}_3$  et inversement ? Quelle importance à porter au choix du premier matériau déposé sur le substrat ? Quel est notre degré de contrôle des motifs des superréseaux ?

Choisir le premier matériau déposé revient à choisir entre les superréseaux  $[(\text{LVO})_m/(\text{PVO})_n]_p$  ou  $[(\text{PVO})_n/(\text{LVO})_m]_p$ . Du point de vue des propriétés ferroélectriques, ces deux superréseaux sont en principe identiques, et le choix pourrait être fait arbitrairement. Nous avons souhaité cependant vérifier l'impact du premier matériau choisi sur la croissance en faisant croître en tout premier lieu deux superréseaux,  $[(\text{LVO})_{10}/(\text{PVO})_{10}]_{10}$  et  $[(\text{PVO})_{10}/(\text{LVO})_{10}]_{10}$ . Cette étude faite *in situ* par comparaison des oscillations d'intensité RHEED est présentée en Annexe E. Nous avons pu constater que les deux superréseaux présentent des croissances 2D couche-par-couche de PVO sur LVO (et inversement). Le choix du premier matériau ne semble pas impacter ce mode de croissance avec dans les deux cas l'obtention de nettes oscillations RHEED permettant le contrôle des motifs. Ces oscillations nous ont permis de constater des erreurs d'épaisseur de dépôts de PVO et LVO sur ces deux superréseaux, +5% pour PVO et +10% pour LVO. Ces erreurs sur l'épaisseur, et donc sur les vitesses de dépôt, ne sont pas négligeables. Le contrôle des motifs souhaités, à la maille pseudocubique prêt, a nécessité pour les superréseaux suivants, de contrôler et de corriger les vitesses de dépôt dès le début des croissances. Des ajustements des temps de dépôts de PVO et LVO seront fait lors des 3-4 premiers motifs de chacun des superréseaux.

### 1.1 Optimisation de la croissance des superréseaux

Comme nous l'avons dit précédemment les paramètres de croissances pour les superréseaux ont été choisis à partir des observations faites sur les films minces de PVO et LVO. La pression d'ozone est fixée à  $P_{\text{O}_3}=7.10^{-7}$  mbar pour l'ensemble des superréseaux. La température est quant à elle fixée à  $T=850^\circ\text{C}$  pour les dépôts sur STO et à  $920^\circ\text{C}$  pour les dépôts sur DSO et LSAT. Le protocole de préparation des substrats et de croissance est en tout point similaire à celui établi pour les films minces, la méthode de co-dépôt est conservée. Pour l'ensemble des superréseaux, le temps de pause après chaque séquence de LVO ou PVO est fixé à 10s. Seule une différence est à noter dans le choix du substrat de STO.

Les tests de croissances sur STO ont été faits jusqu'ici sur des substrats  $\text{STO}(001)$  sans terminaison spécifique ( $\text{TiO}_2$  ou  $\text{SrO}$ ). Pour les superréseaux et l'étude de leur ferroélectricité, la nécessité d'interfaces nettes et le besoin de contrôler les motifs nous conduit à privilégier

l'utilisation de substrats STO(001) terminé TiO<sub>2</sub> pour lesquels la maille de départ est connue. Le dépôt d'une maille pseudocubique de RVO<sub>3</sub> sur ces substrats correspondra donc au dépôt d'une couche atomique RO puis d'une couche atomique VO<sub>2</sub>. Un meilleur contrôle des dépôts est ainsi théoriquement possible.

Afin de vérifier le contrôle des croissances des superréseaux par MBE assistée par ozone, plusieurs superréseaux ont été synthétisés sur STO-TiO<sub>2</sub>. Le but est de faire varier de l'un à l'autre la composition des motifs. Neuf superréseaux [(LVO)<sub>m</sub>/(PVO)<sub>n</sub>]<sub>p</sub> ont été déposés pour former deux séries. Dans chacune des séries, le nombre de mailles pseudocubiques d'un composé (PVO ou LVO) est fixé à 5 et le nombre de mailles pseudocubiques du second composé varie entre 1 et 9 :

- ◆ [(LVO)<sub>m</sub>/(PVO)<sub>5</sub>]<sub>p</sub> avec m=1, 3, 5, 7, et 9.
- ◆ [(LVO)<sub>5</sub>/(PVO)<sub>n</sub>]<sub>p</sub> avec n=1, 3, 5, 7, et 9.<sup>3</sup>

Pour chaque superréseau de ces séries, le nombre de répétitions du motif, noté *p*, est choisi de manière à obtenir une épaisseur totale de superréseau comprise entre 80nm et 85nm. L'objectif est d'avoir une épaisseur suffisante pour la caractérisation structurale par XRD. En plus de ces deux séries, cinq autre superréseaux sont faits :

- ◆ 1 superréseau [(LVO)<sub>7</sub>/(PVO)<sub>5</sub>]<sub>18</sub> sur STO non terminé TiO<sub>2</sub> pour comparer avec une croissance sur STO-TiO<sub>2</sub>.
- ◆ 1 superréseau [(LVO)<sub>1</sub>/(PVO)<sub>1</sub>]<sub>110</sub> sur STO-TiO<sub>2</sub>, le superréseau au motif optimal pour la ferroélectricité hybride impropre.
- ◆ 2 superréseaux [(LVO)<sub>5</sub>/(PVO)<sub>5</sub>]<sub>22</sub> sur DSO(110), l'un avec une électrode inférieure de La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> de 150Å d'épaisseur, l'autre sans. Ces deux superréseaux ont pour but de vérifier l'impact de l'électrode de La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> sur l'épitaxie et la structure des RVO<sub>3</sub> sur DSO.
- ◆ 1 superréseau [(LVO)<sub>5</sub>/(PVO)<sub>5</sub>]<sub>6</sub> déposé sur LSAT(001) avec une électrode inférieure de La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> de 150Å d'épaisseur.

Un résumé des superréseaux est donné en Tableau 12. La croissance de l'électrode de La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> (noté LSTO) a été développée pendant cette thèse avec l'emploi de la MBE assistée par ozone. Ce travail et les caractérisations structurales et électriques de cette électrode sont présentés en Annexe B. De la même façon, nous ne pouvons montrer dans ce Chapitre l'ensemble des caractérisations faites sur les superréseaux ; l'étude des superréseaux déposés sur DSO et LSAT est donc présentée en détails en Annexes C et D.

Nous nous limiterons dans ce Chapitre à présenter les observations RHEED sur ces superréseaux pour discuter de leur épitaxie ainsi que leur caractérisation microstructurale dans la deuxième partie.

---

<sup>3</sup> Le superréseau [(LVO)<sub>5</sub> / (PVO)<sub>5</sub>] est commun aux 2 séries.

| N° | Substrat             | Electrode inférieure   | Superréseau  | m | n | p   |
|----|----------------------|--|--|---|---|-----|
| 1  | STO-TiO <sub>2</sub> | SrTiO <sub>3-δ</sub>   | [(LVO) <sub>1</sub> /(PVO) <sub>5</sub> ] <sub>36</sub>  | 1 | 5 | 36  |
| 2  | STO-TiO <sub>2</sub> | SrTiO <sub>3-δ</sub>   | [(LVO) <sub>3</sub> /(PVO) <sub>5</sub> ] <sub>27</sub>  | 3 | 5 | 27  |
| 3  | STO-TiO <sub>2</sub> | SrTiO <sub>3-δ</sub>   | [(LVO) <sub>5</sub> /(PVO) <sub>5</sub> ] <sub>22</sub>  | 5 | 5 | 22  |
| 4  | STO-TiO <sub>2</sub> | SrTiO <sub>3-δ</sub>   | [(LVO) <sub>7</sub> /(PVO) <sub>5</sub> ] <sub>18</sub>  | 7 | 5 | 18  |
| 5  | STO-TiO <sub>2</sub> | SrTiO <sub>3-δ</sub>   | [(LVO) <sub>9</sub> /(PVO) <sub>5</sub> ] <sub>16</sub>  | 9 | 5 | 16  |
| 6  | STO-TiO <sub>2</sub> | SrTiO <sub>3-δ</sub>   | [(LVO) <sub>5</sub> /(PVO) <sub>1</sub> ] <sub>36</sub>  | 5 | 1 | 36  |
| 7  | STO-TiO <sub>2</sub> | SrTiO <sub>3-δ</sub>   | [(LVO) <sub>5</sub> /(PVO) <sub>3</sub> ] <sub>27</sub>  | 5 | 3 | 27  |
| 8  | STO-TiO <sub>2</sub> | SrTiO <sub>3-δ</sub>   | [(LVO) <sub>5</sub> /(PVO) <sub>7</sub> ] <sub>18</sub>  | 5 | 7 | 18  |
| 9  | STO-TiO <sub>2</sub> | SrTiO <sub>3-δ</sub>   | [(LVO) <sub>5</sub> /(PVO) <sub>9</sub> ] <sub>16</sub>  | 5 | 9 | 16  |
| 10 | STO                  | SrTiO <sub>3-δ</sub>   | [(LVO) <sub>7</sub> /(PVO) <sub>5</sub> ] <sub>18</sub>  | 7 | 5 | 18  |
| 11 | STO-TiO <sub>2</sub> | SrTiO <sub>3-δ</sub>   | [(LVO) <sub>1</sub> /(PVO) <sub>1</sub> ] <sub>110</sub> | 1 | 1 | 110 |
| 12 | DSO(110)             | \  | [(LVO) <sub>5</sub> /(PVO) <sub>5</sub> ] <sub>22</sub>  | 5 | 5 | 22  |
| 13 | DSO(110)             | La <sub>x</sub> Sr <sub>1-x</sub> TiO <sub>3</sub><br>(150Å) | [(LVO) <sub>5</sub> /(PVO) <sub>5</sub> ] <sub>22</sub>  | 5 | 5 | 22  |
| 14 | LSAT(001)            | La <sub>x</sub> Sr <sub>1-x</sub> TiO <sub>3</sub><br>(150Å) | [(LVO) <sub>5</sub> /(PVO) <sub>5</sub> ] <sub>6</sub>   | 5 | 5 | 6   |

Tableau 12 : Résumé des superréseaux synthétisés

### 1.1.1 Observations RHEED de la croissance sur SrTiO<sub>3</sub>

L'ensemble des croissances est suivi par RHEED avec l'observation des oscillations d'intensités RHEED pendant les dépôts et des clichés de diffraction selon les principales directions après dépôt. Nous comparons en Figure 113 les variations d'intensité RHEED en début de croissance pour les deux superréseaux [(LVO)<sub>7</sub>/(PVO)<sub>5</sub>]<sub>18</sub> synthétisés sur STO non terminé TiO<sub>2</sub> (profil en vert clair) et STO terminé TiO<sub>2</sub> (profil vert foncé). Les intensités sont enregistrées sur la raie centrale (00) de la direction [100]<sub>STO</sub>. Les séquences de dépôt sont représentées en bleu et en rouge respectivement pour LVO et PVO.

Deux améliorations sont observées avec le STO terminé TiO<sub>2</sub> (Figure 113) :

- ◆ Les oscillations d'intensité RHEED sont nettes dès le début du dépôt avec STO terminé TiO<sub>2</sub>. Le dépôt sur substrat non terminé TiO<sub>2</sub> est caractérisé par des oscillations d'amplitude faible et/ou indiscernables durant le premier motif.
- ◆ La fin des séquences de dépôt (LVO ou PVO) correspond à un maximum d'intensité RHEED. Le maximum d'intensité étant obtenu pour une terminaison TiO<sub>2</sub> ou VO<sub>2</sub>, et chaque séquence ayant pour objectif de déposer un nombre entier de mailles pseudocubiques, la position du maximum en fin de séquence est un bon indicateur de l'objectif recherché. Sur substrat non terminé TiO<sub>2</sub> cette information est biaisée et les ajustements des temps de séquences ne peuvent être optimaux.

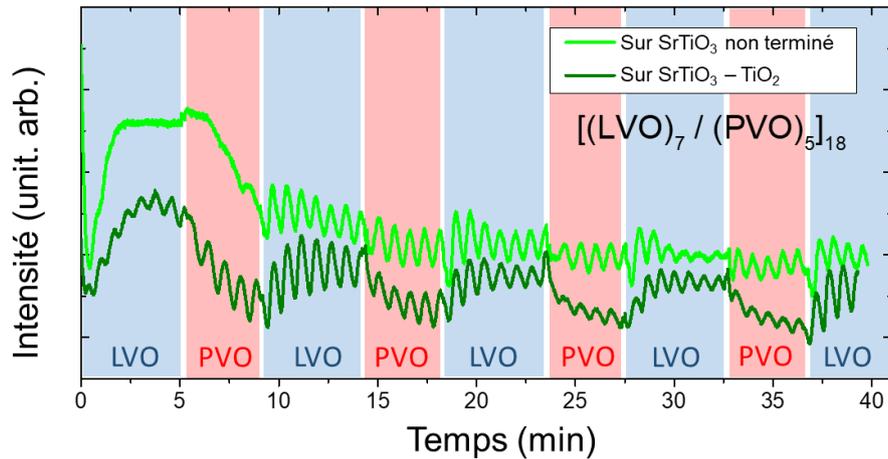


Figure 113 : Comparaison des oscillations d'intensité RHEED enregistrées pendant la croissance de superreseau  $[(LVO)_7 / (PVO)_5]_{18}$  sur des substrats STO non terminés  $TiO_2$  (vert clair) et STO terminés  $TiO_2$  (vert foncé).

Enfin, en comptant le nombre d'oscillations par séquence de LVO et PVO, nous constatons que le premier motif déposé sur STO- $TiO_2$  est composé d'environ 7,5 mailles de LVO et 4,5 mailles de PVO. Cette erreur de composition est corrigée pendant les dépôts des deux motifs suivants de sorte que le quatrième motif soit bien constitué de  $m=7$  et  $n=5$ . Cette observation revient à notre discussion précédente concernant l'erreur sur les vitesses de dépôt en début de croissance et l'ajustement des temps de dépôts des séquences lors des 3-4 premiers motifs. Ces ajustements sont nécessaires pour l'ensemble des superreseaux.

La présence des oscillations d'intensité RHEED valide la croissance couche-par-couche des superreseaux comme cela était le cas pour LVO et PVO en films minces sur STO. Pour vérifier *in situ* l'épitaxie des superreseaux, les clichés RHEED sont observés selon les directions principales. Les clichés de diffraction RHEED selon les directions  $[100]$ ,  $[110]$  et  $[210]$  du STO- $TiO_2$  sont donnés en Figure 114, avec ceux obtenus après dépôt du superreseau  $[(LVO)_7 / (PVO)_5]_{18}$  (noté SL). Les azimuts des directions de diffraction sont conservés entre l'acquisition sur le substrat et sur le superreseau. Notons que ces observations sont représentatives de celles effectuées sur l'ensemble des superreseaux déposés sur STO- $TiO_2$ . Les directions de diffractions sont conservées entre le substrat et le superreseau, ce qui confirme l'épitaxie dit cube-sur-cube de LVO et de PVO du superreseau sur STO. Comme pour les films, on note également l'apparition des raies dites demi-entières (flèches blanches) selon les trois directions principales de diffraction. Ces franges en  $1/2$  sont attribuées aux mailles orthorhombiques de LVO et PVO comme cela a été discuté au chapitre précédent. La présence de ces franges  $1/2$  selon les 3 directions  $[100]$ ,  $[110]$ , et  $[210]$  est due à l'existence de variants  $V_I$  et/ou  $V_{II}$ . La présence du variant  $V_{III}$  ne peut être discutée. Enfin, aucune reconstruction de surface n'est constatée à la surface du superreseau (PVO), ce qui rejoint l'observation faite sur les films minces de PVO.

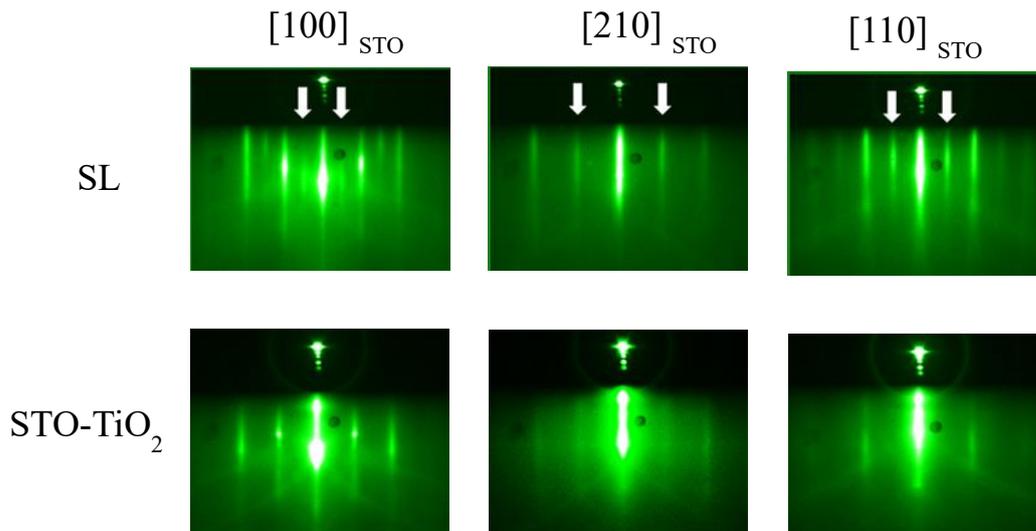


Figure 114 : Clichés de diffraction RHEED du substrat STO-TiO<sub>2</sub> avant dépôt et du superréseau [(LVO)<sub>7</sub>/(PVO)<sub>5</sub>]<sub>18</sub> (noté SL) après dépôt selon les directions [100],[210] et [110]. Des raies demi-entières dues à la maille orthorhombique de PVO sont visibles selon les 3 directions (flèches blanches).

En résumé, la croissance et l'épitaxie des superréseaux sur STO-TiO<sub>2</sub> est en tout point similaire à celles observée pour les films minces de LVO et PVO sur STO. La même qualité de croissance 2D couche-par-couche a pu être obtenue, cette qualité est même accrue grâce à l'emploi des substrats terminés TiO<sub>2</sub> permettant d'identifier l'avancement des dépôts à une terminaison précise.

### 1.1.2 Observations RHEED de la croissance sur DyScO<sub>3</sub>

Vérifions ce qu'il en est des croissances des superréseaux [(LVO)<sub>5</sub>/(PVO)<sub>5</sub>]<sub>22</sub> déposés sur DSO avec et sans électrode à 920°C et P<sub>O<sub>3</sub></sub>=7.10<sup>-7</sup> mbar. Les variations d'intensités RHEED lors de la croissance de ces deux systèmes sont montrées en Figure 115. Les intensités sont mesurées sur la raie centrale (00) de la direction [001]<sub>DSO</sub>. Les origines de temps correspondent au début des dépôts. Les oscillations d'intensités RHEED enregistrées durant la totalité de la croissance de l'électrode de 150Å de LSTO sont montrés en Figure 115 a). En Figure 115 b) sont montrées les oscillations RHEED enregistrées en début de croissance des deux superréseaux, sans l'électrode et sur l'électrode respectivement en noir et bleu. Les séquences de dépôt de LVO et PVO sont représentées en bleu et rouge respectivement en arrière-plan. Le positionnement de ces séquences a été réalisé à partir des séquences de la courbe bleue, les positions diffèrent donc légèrement des séquences réelles de la courbe noire.

Les oscillations d'intensité RHEED sont observées durant la totalité de la croissance de l'électrode. Sa croissance, 2D couche-par-couche, est stoppée sur un maximum d'intensité afin d'optimiser la surface avant le dépôt du superréseau. 39 oscillations sont observées sur le profil d'intensités RHEED de l'électrode, chacune correspondant à la croissance d'une maille cubique (ou pseudocubique). L'épaisseur du dépôt correspondant est de 152 Å en considérant le paramètre de maille de STO non dopé (3,905 Å).

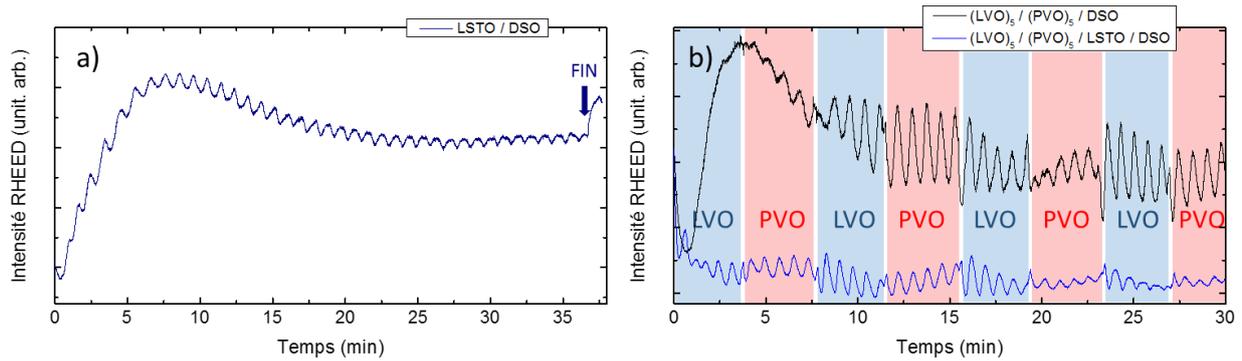


Figure 115 : Variations d'intensité RHEED pendant la croissance de l'électrode LSTO a) et des superréseaux b) sans électrode et avec électrode respectivement en noir et bleu. L'origine du temps correspond au début des croissances. La fin du dépôt de LSTO est indiquée par une flèche. En b) les séquences de dépôts de LVO et PVO sont indiquées en arrière-plan en bleu et rouge respectivement.

Que ce soit pour le superréseau déposé sans électrode (sur DSO directement) ou pour le superréseau déposé sur l'électrode, les oscillations d'intensité RHEED sont nettement visibles pour les séquences de PVO et LVO : la présence de l'électrode n'impacte pas la croissance 2D couche par couche du superréseau.

Les clichés RHEED sur les deux superréseaux sont données en Figure 116 et Figure 117 respectivement pour le superréseau sans et avec électrode. DSO étant orthorhombique et non cubique comme STO, les directions principales observées sont  $[001]_o$ ,  $[-112]_o$ ,  $[-111]_o$ ,  $[-221]_o$  et  $[-110]_o$ . Ces 5 directions de diffraction ont été observées sur la surface de DSO avant dépôt et sur la surface des superréseaux après dépôt (notés SL). Dans le cas du superréseau avec électrode, la surface du LSTO est caractérisée de la même façon.

Les clichés de diffraction sur les substrats de DSO en Figure 116 et Figure 117 sont caractéristiques du maillage d'un orthorhombique orienté (110) avec l'axe long dans le plan. Ce maillage est théoriquement rectangulaire ( $7,886 \text{ \AA} \times 7,890 \text{ \AA}$ ), mais les paramètres sont trop proches l'un de l'autre pour observer une différence de distances interréticulaires sur les clichés de diffraction RHEED  $[001]_o$  et  $[-110]_o$ . Néanmoins, ces deux clichés de diffraction ne sont pas exactement identiques, les raies doublant la maille pseudocubique étant plus intenses selon  $[001]_o$ . En revanche, aucune différence n'est visible entre les clichés de diffractions selon les directions  $[-112]_o$  et  $[-221]_o$ . Notons également qu'aucune reconstruction de surface n'est détectée sur DSO.

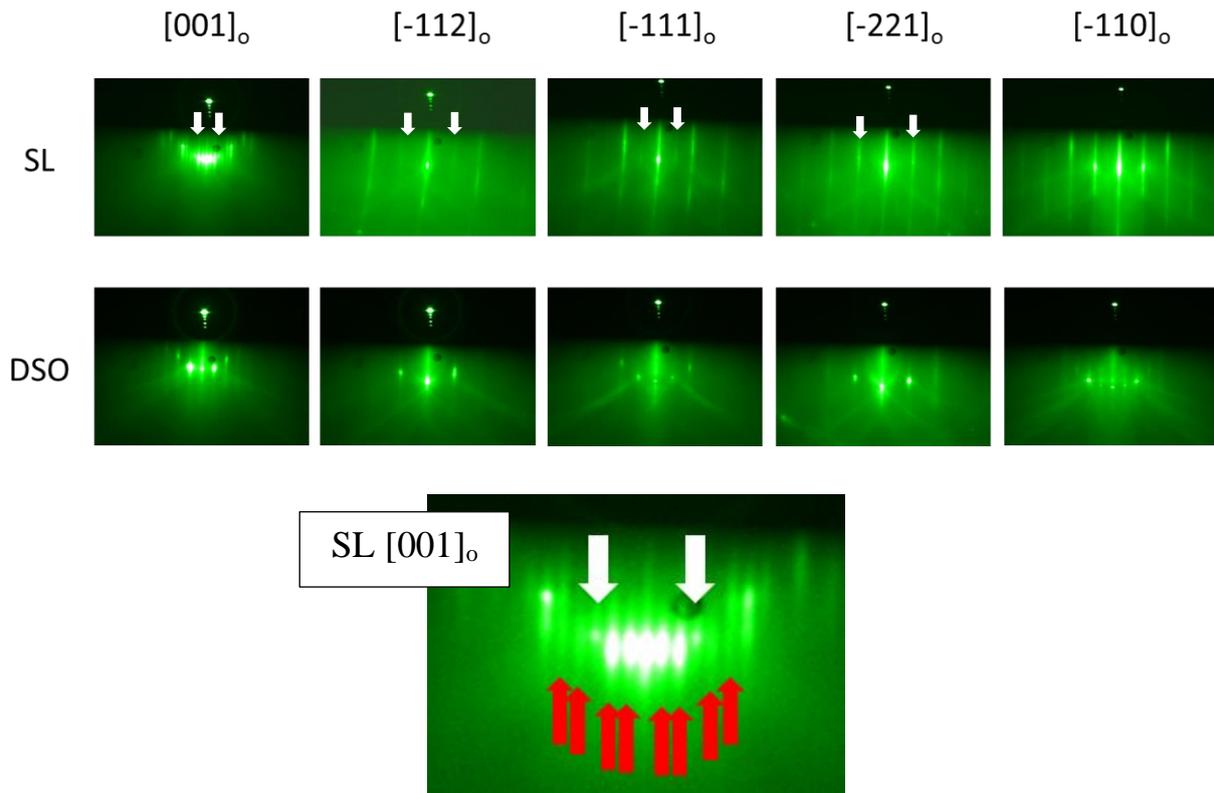


Figure 116 : Clichés de diffraction RHEED selon les directions  $[001]_o$ ,  $[-112]_o$ ,  $[-111]_o$ ,  $[-221]_o$  et  $[-110]_o$  de DSO. Les mêmes directions sont observées sur la surface du superréseau (SL) déposé. Les raies du doublement de la maille orthorhombique par rapport à la maille pseudocubique sont présentes sur DSO. Sur SL elles sont visibles sur les 4 premières directions (flèches blanches) mais absentes selon  $[-110]_o$ . Le cliché de diffraction selon  $[001]_o$  est montré en grandissement supérieur, en dessous des clichés DSO, pour permettre de visualiser les raies du doublement de la maille par rapport au pseudocubique (flèches blanches) et les raies supplémentaires 1/3 (flèches rouges).

Sur les clichés de diffraction du superréseau sans électrode (Figure 116) des raies fines sont visibles. La correspondance avec les directions du substrat caractérise l'épitaxie des matériaux du superréseau sur le DSO. Notons que le cliché selon la direction  $[-110]_o$  ne présente pas les raies de doublement de la symétrie par la maille orthorhombique, tandis qu'elles sont visibles selon toutes les autres directions (flèches blanches). De plus, selon la direction  $[001]_o$  des raies supplémentaires sont visibles en 1/3 en référentiel orthorhombique (flèches rouges). Ces observations sont semblables à celles réalisées sur le film mince de LVO déposé sur DSO et présentées au chapitre précédent. Elles sont en accord avec la présence d'une reconstruction de surface ( $1 \times 3$ ). Enfin les franges de diffractions sont incurvées (principalement visible selon  $[-112]_o$  et  $[-111]_o$ ) ce qui traduit l'existence d'un ordre 1D en surface [161].

Sur la Figure 117 on note que les directions de diffraction de LSTO et SL correspondent à celles de DSO, ce qui confirme leur épitaxie sur le substrat. Les raies de diffraction sont fines aussi bien pour LSTO que pour SL. Les raies dues à la maille orthorhombique, bien visibles sur DSO, sont moins intenses sur les clichés de LSTO et SL (flèches blanches). Selon la direction  $[001]_o$ , ces raies sont très peu intenses pour LSTO et indiscernables pour SL. Aucune raie supplémentaire n'est observée sur LSTO et SL, ce qui indique l'absence de la reconstruction de surface ( $1 \times 3$ ) pour ce superréseau déposé sur l'électrode. De même nous relevons l'absence d'un ordre 1D en surface. Ainsi si l'électrode n'impacte pas le mode de croissance 2D couche-par-couche, un effet sur l'épitaxie et la structure du superréseau, au moins en surface, apparaît avec cette comparaison des clichés RHEED après dépôt.

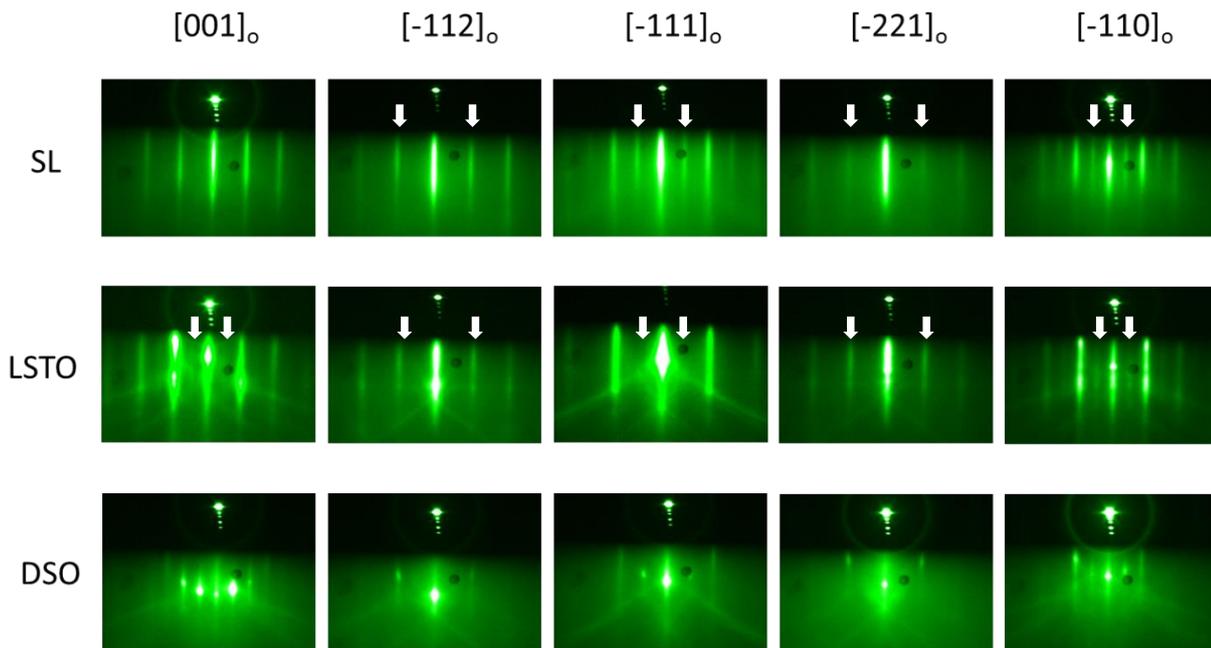


Figure 117 : Clichés de diffraction RHEED selon les directions  $[001]_o$ ,  $[-112]_o$ ,  $[-111]_o$ ,  $[-221]_o$  et  $[-110]_o$  de DSO. Les mêmes directions sont observées sur la surface de l'électrode LSTO et le superréseau (SL) déposé. Les raies du doublement par la maille orthorhombique de la maille pseudocubique sont présentes sur DSO. Elles sont également observées sur LSTO et SL (flèches blanches). Ces raies ne sont pas discernables selon la direction  $[001]_o$  de SL.

### 1.1.3 Observations RHEED de la croissance sur LSAT

De la même façon, les croissances de LSTO et du superréseau  $[(LVO)_5/(PVO)_5]_6$ , à  $920^\circ\text{C}$  et  $P_{O_3}=7.10^{-7}$  mbar, sont suivies par RHEED. Les variations d'intensité RHEED obtenus sont montrées en Figure 118. L'origine de temps correspond au début des dépôts et l'arrêt des dépôts est marqué par les flèches bleues. Pour la croissance de LSTO (Figure 118 a)), les oscillations en début de croissance disparaissent peu à peu. La période étant de 52,0 s et le temps de dépôt total de l'électrode étant de 1970 s ( $\sim 32,8$  min), nous pouvons calculer qu'environ 38 mailles ont été déposées. En considérant le paramètre de maille du STO massif (3,905 Å), on peut estimer l'épaisseur à  $\sim 148$  Å, proche des 150 Å visés. La croissance couche-par-couche de LSTO sur LSAT semble se dégrader au cours du dépôt. Des améliorations peuvent sans doute être apportées pour maintenir les oscillations pendant la totalité du dépôt (température de dépôt, pression). Par ailleurs nous ne connaissons pas la terminaison de la surface de LSTO après dépôt.

Le profil d'intensité RHEED enregistré pendant la croissance du superréseau  $[(LVO)_5/(PVO)_5]_6$  (Figure 118 b)) est marqué par l'absence d'oscillations lors de la croissance du premier motif. Les oscillations apparaissent peu à peu à partir du second motif jusqu'à finalement permettre de contrôler le nombre de mailles déposées. L'absence d'oscillations au début du dépôt peut être la conséquence d'une surface imparfaite de LSTO. En revanche, une croissance couche-par-couche est ensuite stabilisée pour PVO et LVO. 5 oscillations sont

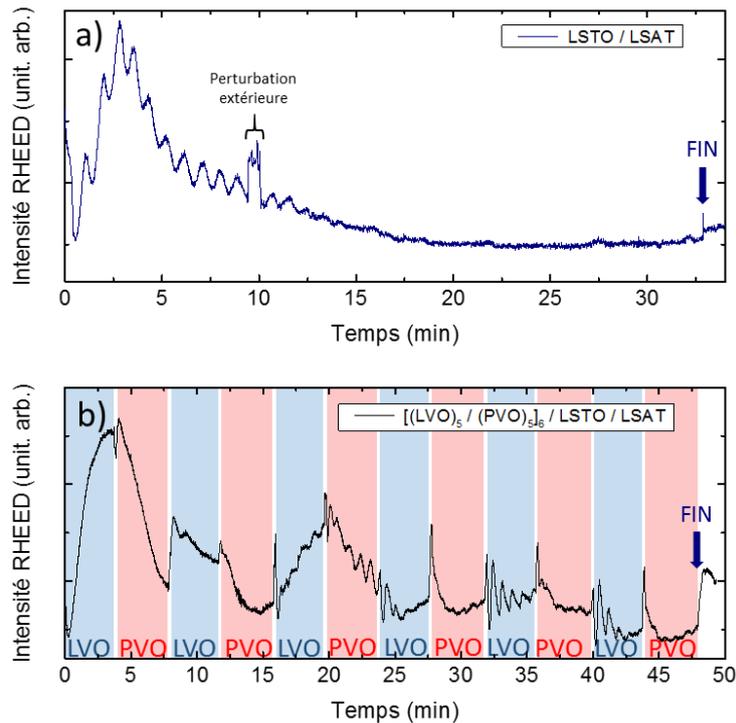


Figure 118 : Variations d'intensité RHEED enregistrées pendant la croissance de LSTO sur LSAT (a) et pendant la croissance du superréseau [(LVO)<sub>5</sub>/(PVO)<sub>5</sub>]<sub>6</sub> sur LSTO. Le début des croissances correspond à  $t = 0$  min. Les fins de dépôt sont indiquées par les flèches bleues. Pour le superréseau, les séquences de dépôt de LVO et PVO sont indiquées en bleu et rouge respectivement.

visibles sur les séquences de dépôt de LVO et de PVO, le motif visé semble donc respecté. En se fiant aux observations RHEED, l'épaisseur totale du superréseau est d'environ 236 Å.

Les clichés RHEED selon les différents azimuts à la surface du substrat et du superréseau sont montrés en Figure 119. Les azimuts observés correspondent aux directions [100], [210], [110], [120] et [010] du LSAT. La surface du LSTO n'est ici observée que selon la direction [100], les clichés RHEED de LSTO épitaxiés sur LSAT sont rapportés et commentés en Annexe B. Les clichés obtenus sur LSAT sont identiques selon les directions [100] et [010], ainsi que selon les directions [210] et [120]. Cela est en accord avec la maille cubique orientée (001). Notons que des franges en 1/2 sont visibles selon la direction [110] (flèches blanches). La présence de ces franges est attribuable à une reconstruction de surface  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  du LSAT [162]. Le cliché de diffraction sur LSTO selon l'azimut [100] LSAT est composé de franges fines alignées sur les franges du LSAT pour le même azimut. Les autres azimuts ont été étudiés plus en détails en annexe B. L'information ici obtenue sur la direction [100] est cohérente avec une épitaxie du LSTO sur LSAT.

Les clichés RHEED enregistrés sur la surface du superréseau (SL) présentent des franges en 1/2 sur chacune des directions (flèches blanches), ce qui indique la présence de variants  $V_I$  et/ou  $V_{II}$  à la surface du superréseau. Des franges supplémentaires en 1/3 (référentiel pseudocubique) sont visibles uniquement selon la direction [100] (flèches rouges). Ces franges peuvent correspondre à des reconstructions de surface  $(1 \times 3)$  ou  $(2 \times 3)$ .

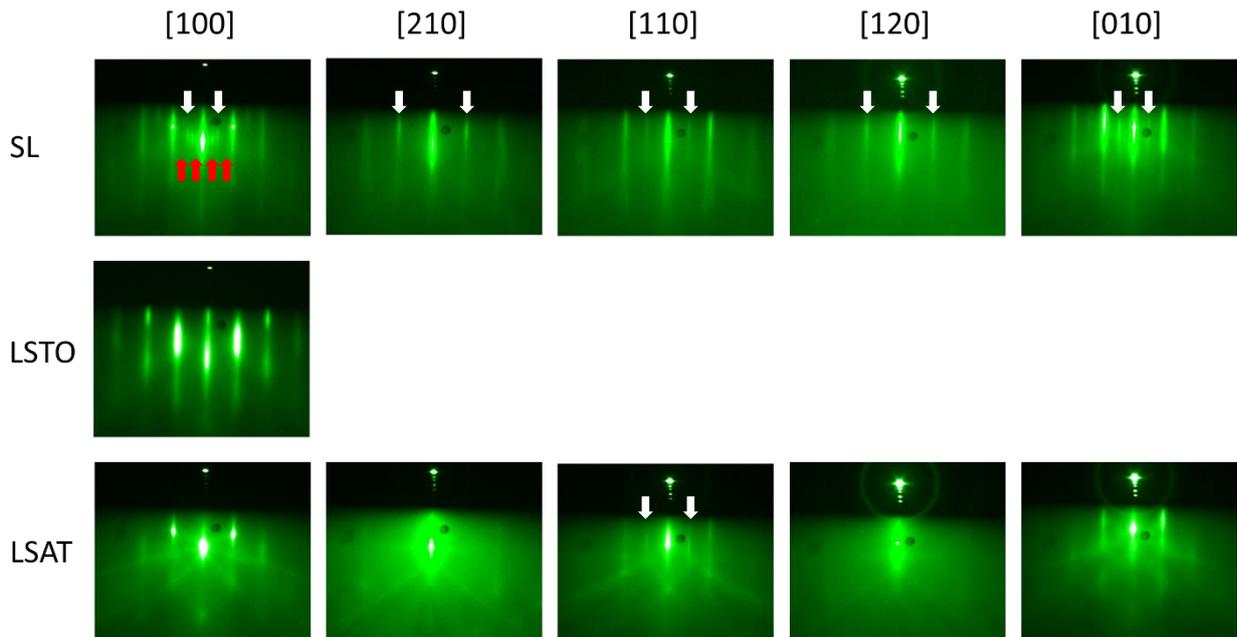


Figure 119 : Clichés de diffraction RHEED pris à 920°C selon les azimuts des directions [100], [210], [110], [120] et [010] de LSAT avant dépôt et sur la surface du superréseau (noté SL)  $[(LVO)_5 / (PVO)_5]_6$  après dépôt. Le cliché de diffraction sur l'électrode de LSTO selon [100] est également donné. Les franges dites demi-entières sont indiquées par les flèches blanches. Elles sont dues à la maille orthorhombique de LVO et PVO pour SL. Selon la direction [110] de LSAT, leur présence est due à une reconstruction de surface. Des franges supplémentaires dues à une reconstruction de surface (1×3) du superréseau sont visibles selon [100] (flèches rouges).

Pour conclure sur les observations *in situ* des croissances des superréseaux sur STO, DSO et LSAT, des croissances 2D couche-par-couche sont systématiquement observées avec les paramètres de croissances sélectionnés. Les oscillations d'intensité RHEED nous permettent de contrôler les compositions des motifs à la maille pseudocubique prêt. Des erreurs de compositions sont néanmoins observés sur les premiers motifs déposés, ce qui nécessite des corrections des temps de dépôts de LVO et PVO. Après ces corrections, il est possible de contrôler les motifs, les fins de séquence de LVO et PVO sont ajustées autant que possible sur un maximum d'intensité RHEED, c'est-à-dire pour une terminaison  $VO_2$ . L'objectif est d'obtenir des interfaces LVO/PVO les plus nettes possible. Enfin, dans l'ensemble des cas étudiés, l'épitaxie cube-sur-cube des superréseaux est manifeste. Ces premières observations sont encourageantes pour l'obtention de superréseaux adaptés à l'émergence de la ferroélectricité hybride impropre.

## 1.2 Analyse chimique de surface des superréseaux sur $SrTiO_3$

Au delà du contrôle des structures des superréseaux, il est primordial d'éviter toute pollution chimique. Structure épitaxiale et composition chimique (polluants, dopages et lacunes) peuvent en effet considérablement modifier les propriétés électriques et magnétiques des oxydes complexes. Après dépôt, des mesures de spectroscopie de photoémission des rayons-X (XPS) *in situ* sont réalisées sur les superréseaux. L'analyse est effectuée dans une enceinte dédiée aux mesures XPS à une pression de base de  $1.10^{-9}$  mbar. Ces mesures sont faites dans

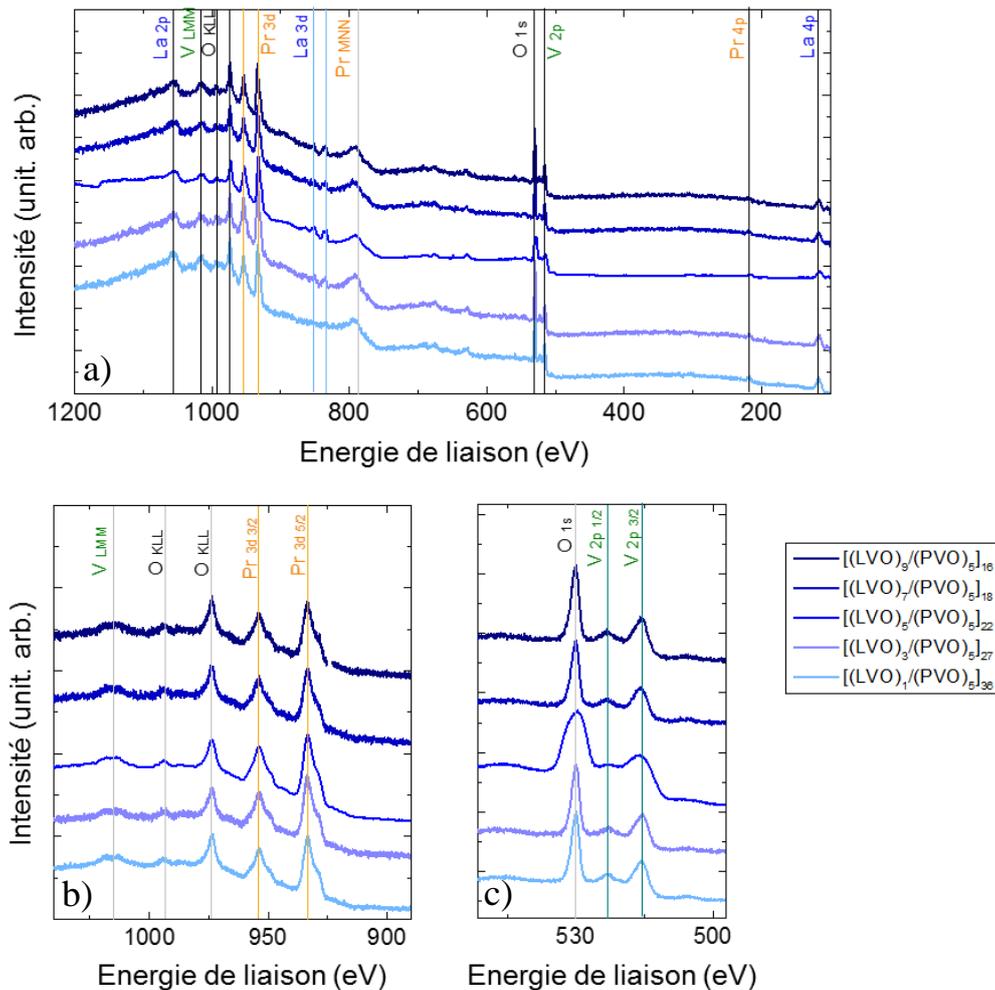


Figure 120 : Profils XPS des superréseaux  $[(LVO)_m/(PVO)_5]$  *in situ*. Mesures faites avec une électrode Al non monochromatique de raie principale  $K\alpha-1 = 1486,7$  eV. L'angle d'incidence est d'environ  $45^\circ$ . Les mesures sont faites avec un détecteur linéaire sauf pour  $(LVO)_5 / (PVO)_5$  pour lequel un détecteur hémisphérique a été utilisé. Spectres d'ensemble en a) et spectres autour des seuils de Pr 3d et V2p respectivement en b) et c)

les mêmes conditions expérimentales que celles décrite au chapitre 3 pour la mesure du film de LVO déposé sur DSO. Les mesures sont faites avec une électrode  $Al^4$  de raie principale  $K\alpha_1 = 1486,7$  eV avec un angle d'incidence du faisceau d'environ  $45^\circ$ . Aucun monochromateur n'est utilisé.

Les spectres XPS en Figure 120 sont réalisés sur les superréseaux  $[(LVO)_m/(PVO)_5]$  (intensités normalisées sur le pic Pr 3d  $_{5/2}$  pour les figures a) et b) et sur le pic O 1s pour la figure c)). L'ensemble de ces superréseaux se termine théoriquement en surface par 5 mailles pseudocubiques de  $PrVO_3$ . Les profils ont été décalés en intensité pour plus de lisibilité. Les mêmes analyses sont réalisées sur les superréseaux  $[(LVO)_5/(PVO)_n]$  en Figure 121.

<sup>4</sup> Notons que l'électrode Mg n'a pas été retenue pour les mesures afin d'éviter la superposition de pics de spectroscopie Auger avec les seuils XPS.

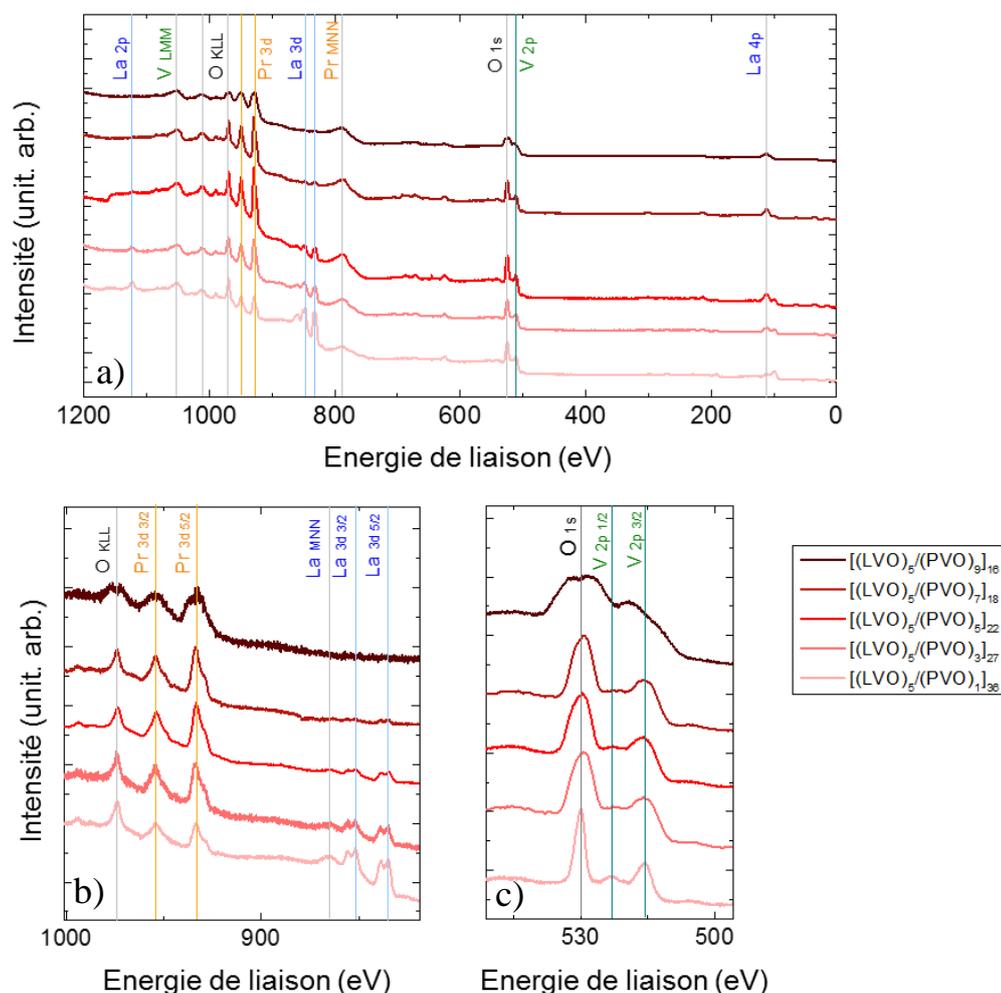


Figure 121 : Profils XPS des superréseaux  $[(LVO)_5/(PVO)_n]$  *in situ*. Mesures faites avec une électrode Al non monochromatique de raie principale  $K\alpha-1 = 1486,7$  eV. L'angle d'incidence est d'environ  $45^\circ$ . Les mesures sont faites avec un détecteur hémisphérique. Spectres d'ensemble en a) et spectres autour des seuils de Pr 3d et V2p respectivement en b) et c). L'évolution de l'intensité des pics de La 3d est également visible en b) avec le changement de motif.

Les pics observés correspondent aux contributions XPS ou Auger de V, O, Pr et La, on vérifie ici l'absence de pollution.

Comme attendu pour une surface de PVO, les éléments chimiques principalement observés sur les superréseaux sont Pr, V et O. De faibles pics La 3d  $_{3/2}$  et La 3d  $_{5/2}$  sont cependant visibles sur les cinq superréseaux de la Figure 120 a), à 852,9 eV et 835,8 eV respectivement. Les intensités de ces pics de La sont similaires d'un superréseau à l'autre sauf pour  $(LVO)_1/(PVO)_5$  où les pics de La sont faiblement discernables. Cette observation est un indice sur la profondeur d'analyse. Si les motifs sont respectés pendant la croissance, la profondeur d'analyse peut être comprise entre 6 et 8 mailles pseudocubiques soit entre 2,4 nm et 3,2 nm. De la même façon sur la Figure 121 b), nous voyons que les pics de La 3d diminuent d'intensité avec l'augmentation du nombre de mailles pseudocubiques de PVO en surface. Ces pics sont encore visibles pour  $n = 7$  mais disparaissent totalement pour  $n = 9$ . La profondeur d'analyse dans notre géométrie semble donc être de 8 mailles pseudocubiques, soit environ 3,2 nm.

Ces observations sont cohérentes avec un respect des motifs visés dans les superréseaux et si une interdiffusion entre Pr et La existe celle-ci est limitée à un petit nombre de maille. L'observation de La en XPS est cohérente avec les motifs et la profondeur d'analyse. Cette information sera utile pour détecter d'éventuelles anomalies de motif et de composition sur de nouveaux superréseaux.

Les mesures plus fines autour des seuils Pr 3d (b) et V 2p (c) Figure 120 et Figure 121 permettent de rendre compte d'une très bonne reproductibilité des spectres. Les pics d'un superréseau à l'autre sont positionnés aux mêmes énergies indiquant des valences identiques de Pr et V. Seul le superréseau  $[(LVO)_5/(PVO)_9]$  Figure 121) présente des énergies de liaisons V 2p différentes des autres sans que l'origine de cette différence ait pu être déterminée. Nous verrons plus loin que ce superréseau présente également des défauts structuraux, potentiellement liés à une dérive des flux atomiques en cours de croissance.

Les autres superréseaux ont pour énergies de liaisons :

|                                     |          |
|-------------------------------------|----------|
| Pr 3d $_{3/2}$ :                    | 954,1 eV |
| Pr 3d $_{5/2}$ :                    | 933,3 eV |
| La 3d $_{3/2}$ , c4f <sup>0</sup> : | 851,9 eV |
| La 3d $_{5/2}$ , c4f <sup>0</sup> : | 835,0 eV |
| O 1s :                              | 530,0 eV |
| V 2p $_{1/2}$ :                     | 523,0 eV |
| V 2p $_{3/2}$ :                     | 515,5 eV |

|                     | Valence   | Liaison                              | Energie de liaison (eV) |
|---------------------|---|--------------------------------------|-------------------------|
| Pr<br>D'après [163] | Métal   | 3d <sub>3/2</sub>                    |                         |
|                     |   | 3d <sub>5/2</sub>                    | 932                     |
|                     | Pr <sup>3+</sup>                                      | 3d <sub>3/2</sub>                    | 940 – 955               |
|                     |   | 3d <sub>5/2</sub>                    | 929 – 935               |
|                     | Pr <sup>4+</sup>                                      | 3d <sub>3/2</sub>                    | 966 - 967               |
|                     |   | 3d <sub>5/2</sub>                    | 929 – 945               |
| La<br>D'après [164] | Métal   | 3d <sub>3/2</sub>                    | 850 – 855               |
|                     |   | 3d <sub>5/2</sub>                    | 834 – 835               |
|                     | La <sup>3+</sup><br>(La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 3d <sub>3/2</sub> , c4f <sup>0</sup> | 851,7                   |
|                     |   | 3d <sub>5/2</sub> , c4f <sup>0</sup> | 834,9                   |
|                     | La <sup>3+</sup><br>(La(OH) <sub>3</sub> )            | 3d <sub>3/2</sub> , c4f <sup>0</sup> | 851,9                   |
|                     |   | 3d <sub>5/2</sub> , c4f <sup>0</sup> | 835,1                   |
| V<br>D'après [160]  | Métal   | 2p <sub>1/2</sub>                    |                         |
|                     |   | 2p <sub>3/2</sub>                    | 512,3                   |
|                     | V <sup>2+/1+</sup>                                    | 2p <sub>1/2</sub>                    |                         |
|                     |   | 2p <sub>3/2</sub>                    | 513,6 - 513,7           |
|                     | V <sup>3+</sup>                                       | 2p <sub>1/2</sub>                    |                         |
|                     |   | 2p <sub>3/2</sub>                    | 515,3                   |
|                     | V <sup>4+</sup>                                       | 2p <sub>1/2</sub>                    |                         |
|                     |   | 2p <sub>3/2</sub>                    | 515,8 -516              |
|                     | V <sup>5+</sup>                                       | 2p <sub>1/2</sub>                    |                         |
|                     |   | 2p <sub>3/2</sub>                    | 517,2                   |
| O                   | Oxyde<br>Métallique                                   | 1s                                   | 528 -531                |

Tableau 13 : Résumé des énergies de liaisons des principales valences de Pr, La et V ainsi que pour O

Discutons de la valence des éléments en comparant les énergies de liaisons mesurées, aux énergies de liaisons connues des éléments chimiques et de leur valence (résumées dans le Tableau 13). L'énergie de liaison O 1s observée (530,0 eV) correspond à une énergie d'un oxyde métallique en accord avec l'oxydation de V et des terres rares dans les RVO<sub>3</sub>. La valence Pr<sup>3+</sup> semble être majoritaire dans ces matériaux puisque le pic associé à Pr 3d<sub>3/2</sub> est situé à 954,1 eV. Dans le cas de Pr<sup>4+</sup>, ce pic serait attendu avec une énergie de liaison décalée d'au moins 10eV (~966 eV). Les énergies de liaisons des pics La 3d sont en très bon accord également avec une valence La<sup>3+</sup>. Les valeurs de référence sont prises dans [164]. Notons que les énergies relevées sont celles des pics La 3d<sub>3/2</sub> et La 3d<sub>5/2</sub> référencées c4f<sup>0</sup>, cette notation fait référence à l'hybridation du niveau électronique 4f.

Il est plus difficile de déterminer la valence de V. Les valences V<sup>3+</sup> et V<sup>4+</sup> ne sont pas discriminables sur nos mesures, les valeurs d'énergie de liaisons rapportées dans la littérature et données dans le Tableau 13 étant proches : 515,3 eV et 515,8 eV respectivement pour V<sup>3+</sup> et V<sup>4+</sup> 2p<sub>3/2</sub>. Le pic mesuré à 515,5 eV ne permet pas de conclure à une possible prédominance d'une des valences. Néanmoins les valences V<sup>1+</sup>, V<sup>2+</sup> et V<sup>5+</sup> sont écartées car leurs énergies de liaisons sont éloignées des énergies mesurées.

Pour le superréseau [(LVO)<sub>5</sub>/(PVO)<sub>9</sub>], les pics V 2p<sub>1/2</sub> et V 2p<sub>3/2</sub> apparaissent respectivement à 527,9 eV et 519,0 eV, des énergies bien supérieures à celles attendues pour des valences de V, même pour V<sup>5+</sup> (V<sup>5+</sup> 2p<sub>3/2</sub> : 517,2 eV). L'hypothèse d'une couche de vanadium oxydée en surface est donc écartée. L'origine de ce décalage reste indéterminée et pourrait provenir d'une erreur de mesure (faisceau mal aligné sur l'échantillon).

Pour conclure, nous avons pu montrer que les superréseaux ont une composition chimique contrôlée, aucune pollution n'a été observée *in situ*. De plus, les intensités des pics de La sont cohérentes avec les motifs des superréseaux et une profondeur d'analyse de 8 mailles pseudocubiques. Cela est un premier indice du respect des motifs et de l'absence d'interdiffusion entre La et Pr dans les superréseaux. Enfin, la valence des éléments présents a pu être discutée. Aucun doute n'existe sur la dominance de La<sup>3+</sup> et Pr<sup>3+</sup>. En revanche la proximité des énergies de liaisons du seuil 2p des valences V<sup>3+</sup> et V<sup>4+</sup> rend complexe la détermination de la valence de V.

### 1.3 Mesure des épaisseurs des superréseaux

Comme pour les films minces, des mesures de réflectivité des rayons X (XRR) permettent de déterminer l'épaisseur totale des superréseaux. Des pics supplémentaires dus à la périodicité du motif sont aussi observés. Ces mesures sont montrées en Figure 122 pour les séries de superréseaux [(LVO)<sub>m</sub>/(PVO)<sub>5</sub>] en a) et [(LVO)<sub>5</sub>/(PVO)<sub>n</sub>] en b). Les premières franges dues aux motifs des superréseaux sont notées SL. L'ordre croissant de l'épaisseur de motif de bas en haut permet de voir un resserrement de ces franges sur les deux séries de superréseaux.

Les épaisseurs totales sont déterminées en appliquant la même analyse sur les positions des franges que pour les films minces.  $\sin^2(\theta)$  a été tracé en fonction de  $(n + \Delta n)^2$  avec  $n$  l'ordre de la frange,  $\Delta n = 0$  pour l'analyse des sommets des franges et  $\Delta n = 1/2$  pour les ventres.

La relation utilisée est :

$$(\sin\theta)^2 \propto (n + \Delta n)^2 \cdot \left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2$$

Les épaisseurs théoriques des superréseaux peuvent aussi être calculées en considérant les paramètres de mailles hors plan déterminés au chapitre précédent pour LVO et PVO épitaxiés sur STO. Ces paramètres de maille sont, à P<sub>O3</sub>=7.10<sup>-7</sup> mbar,  $c_{LVO} \approx 3,950 \text{ \AA}$  et  $c_{PVO} \approx 3,903 \text{ \AA}$ . L'épaisseur totale théorique d'un superréseau [(LVO)<sub>m</sub>/(PVO)<sub>n</sub>]<sub>p</sub> s'exprime :

$$t_{théorique} = [m \cdot c_{LVO} + n \cdot c_{PVO}] \cdot p$$

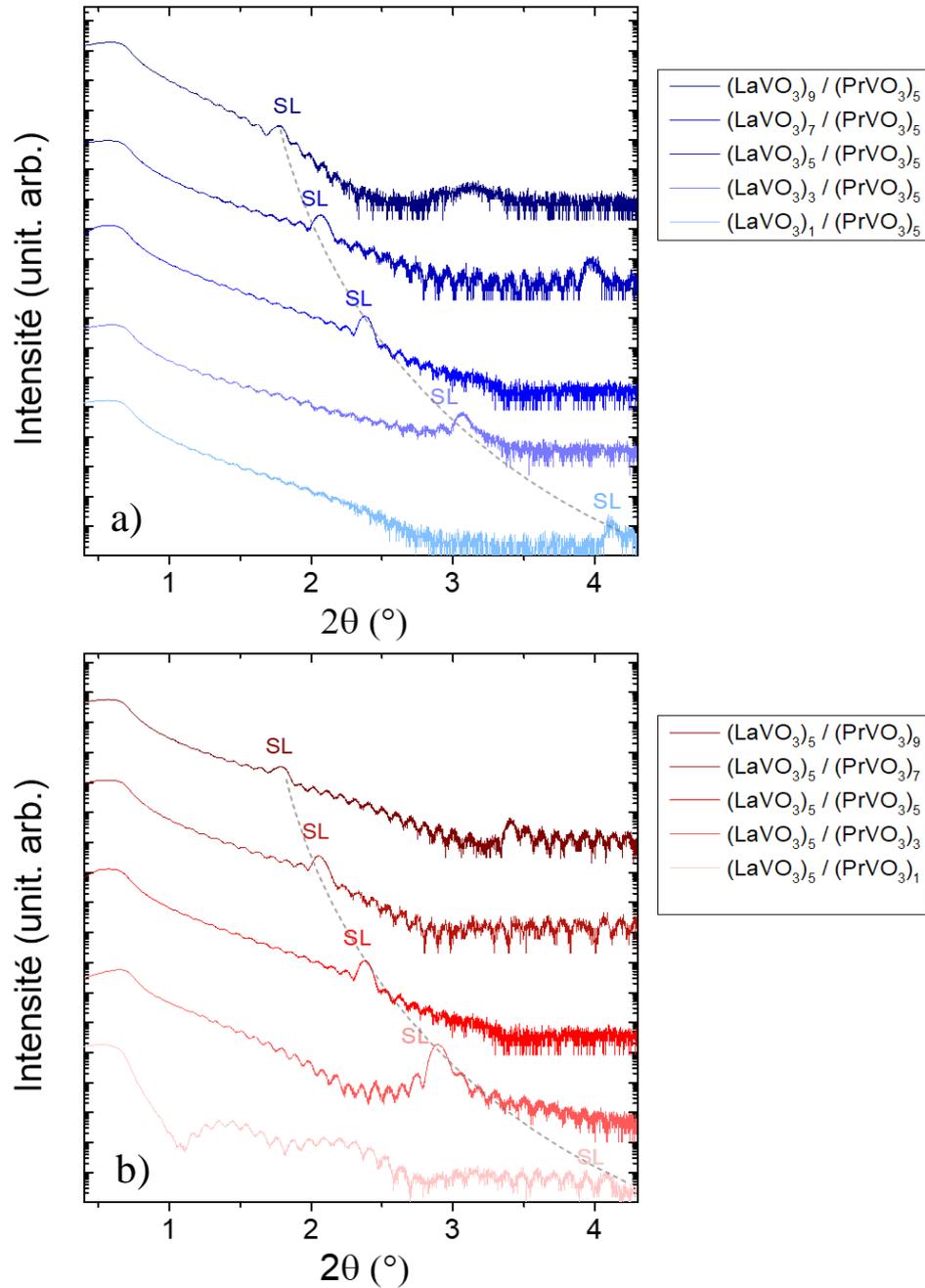


Figure 122 : Mesures de réflectivité des rayons X sur les superréseaux  $(\text{LVO})_m / (\text{PVO})_5$  a) et  $(\text{LVO})_5 / (\text{PVO})_n$  b). Aux franges de Kiessig dues à l'épaisseur totale s'ajoutent des franges plus intenses dues à la période du superréseau. La première frange de motif est ainsi notée SL et un guide pour les yeux en pointillé gris permet de voir l'évolution de sa position avec l'épaisseur du motif.

Les analyses des épaisseurs sont montrées en Figure 123. Ces épaisseurs théoriques et mesurées sont résumées dans le Tableau 14. Notons tout d'abord le cas du superréseau  $(\text{LVO})_5 / (\text{PVO})_1$  en rose Figure 122 b). Ce superréseau présente deux régimes d'oscillations et la frange de motif (SL) est très peu intense. Les deux épaisseurs déterminées sont 77,2 nm et 9,0 nm. Les 9,0 nm peuvent être liés à une forte variation des flux ayant impacté la vitesse de dépôt d'au moins un matériau.

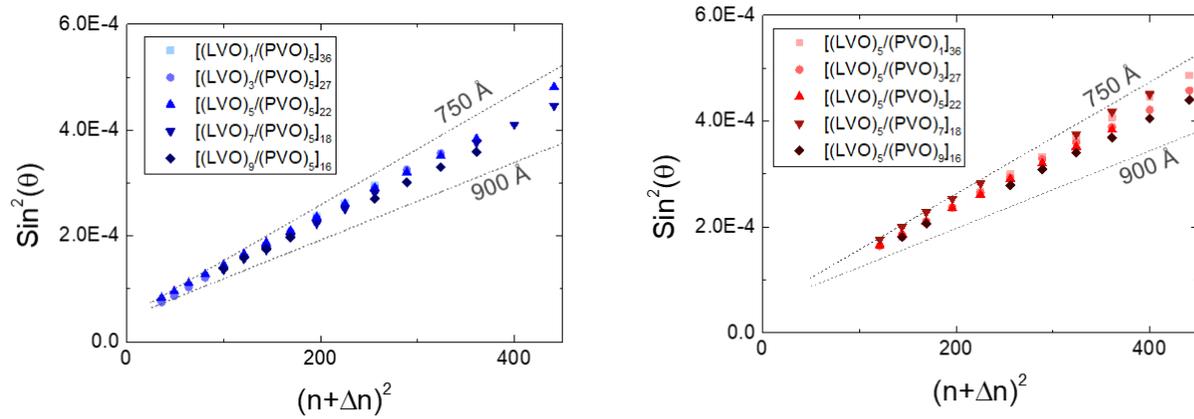


Figure 123 : Analyse des épaisseurs totales des superréseaux  $[(LVO)_m/(PVO)_5]$  (a) et  $[(LVO)_5/(PVO)_n]$  (b). Les positions des franges XRR sont tracées en fonction de leur rang. Les pentes correspondantes aux épaisseurs de 750 Å et 900 Å sont représentées.

Les autres superréseaux ne présentent pas plusieurs périodes de frange, ce qui assure une homogénéité en épaisseur des matériaux. Les épaisseurs mesurées par XRR sont proches des épaisseurs théoriques visées. L'erreur est d'environ 10 Å sur les films minces soit environ 1,2% de l'épaisseur de nos superréseaux. Les écarts entre épaisseur théorique et épaisseur mesurée vont jusqu'à 8,4% pour les superréseaux.

|  | Superréseau                | m | n | p  | Epaisseur théorique (nm) | Epaisseur expérimentale (nm) | Ecart (%) |
|--|----------------------------|---|---|----|--------------------------|------------------------------|-----------|
|  | $[(LVO)_9 / (PVO)_5]_{16}$ | 9 | 5 | 16 | 87,5                     | 83,6                         | -4,3      |
|  | $[(LVO)_7 / (PVO)_5]_{18}$ | 7 | 5 | 18 | 84,4                     | 80,7                         | -4,3      |
|  | $[(LVO)_5 / (PVO)_5]_{22}$ | 5 | 5 | 22 | 86,4                     | 80,3                         | -7,0      |
|  | $[(LVO)_3 / (PVO)_5]_{27}$ | 3 | 5 | 27 | 84,4                     | 79,0                         | -6,3      |
|  | $[(LVO)_1 / (PVO)_5]_{36}$ | 1 | 5 | 36 | 84,4                     | 78,1                         | -7,8      |
|  |                            |   |   |    |                          |                              |           |
|  | $[(LVO)_5 / (PVO)_9]_{16}$ | 5 | 9 | 16 | 87,5                     | 83,4                         | -4,6      |
|  | $[(LVO)_5 / (PVO)_7]_{18}$ | 5 | 7 | 18 | 84,4                     | 77,2                         | -8,4      |
|  | $[(LVO)_5 / (PVO)_5]_{22}$ | 5 | 5 | 22 | 86,4                     | 80,3                         | -7,0      |
|  | $[(LVO)_5 / (PVO)_3]_{27}$ | 5 | 3 | 27 | 84,4                     | 83,8                         | -0,5      |
|  | $[(LVO)_5 / (PVO)_1]_{36}$ | 5 | 1 | 36 | 84,4                     | 77,2 (9,0)                   | -8,4      |

Tableau 14 : Epaisseurs théoriques totales et épaisseurs déterminées par XRR pour les superréseaux déposés sur STO.

#### 1.4 Epitaxie des superréseaux et mosaïcité

Afin de contrôler la dispersion de direction de croissance, ou mosaïcité, des superréseaux, des mesures  $\omega$ -scan ont été réalisées sur les pics (002) du substrat et (002)<sub>pc</sub> des superréseaux. Ces mesures sont présentées en Figure 124 pour les 9 superréseaux des deux séries sur STO-TiO<sub>2</sub>. La même mesure est faite pour le superréseau  $[(LVO)_1/(PVO)_1]_{110}$  déposé sur STO-TiO<sub>2</sub> (Figure 125). Les mesures faites sur le pic de STO sont en vert et celles sur le

pic de superréseau en bleu ou rouge, suivant le code couleur. Les intensités sont normalisées et tracées en fonction de l'angle relatif  $\omega$ . Les largeurs à mi-hauteur des pics sont précisées pour chaque superréseau et substrat. La première observation porte sur la nette différence de la mesure  $\omega$ -scan faite sur le superréseau [(LVO)<sub>5</sub>/(PVO)<sub>1</sub>] et les mesures sur les autres superréseaux. Celui-ci est caractérisé par une forte mosaïcité avec une largeur à mi-hauteur du pic mesuré valant 0,32° soit environ dix fois plus grande que pour le substrat. Ce superréseau est le même ayant été caractérisé en XRR avec deux couches distinctes, un défaut de croissance a sans aucun doute eu lieu lors de son dépôt. Nous écarterons par la suite ce superréseau des analyses. Les autres superréseaux ont tous des largeurs à mi-hauteur mesurées dans l'intervalle :

0,008° - 0,035° pour STO

0,030° - 0,060° pour les superréseaux

Les largeurs à mi-hauteur des pics des superréseaux sont 2 à 3 fois supérieures à celles de STO, mais néanmoins remarquablement faibles au vu de la complexité structurale de ces systèmes. Les superréseaux présentent ainsi une faible mosaïcité, équivalente à celle observée sur les films minces optimisés. Les superpositions de matériaux (LVO et PVO) ne semblent pas amplifier la dispersion de direction de croissance.

Ainsi, hormis pour le superréseau [(LVO)<sub>5</sub>/(PVO)<sub>1</sub>], la mosaïcité des superréseaux est reproductible et reste du même ordre de grandeur que celle du substrat.

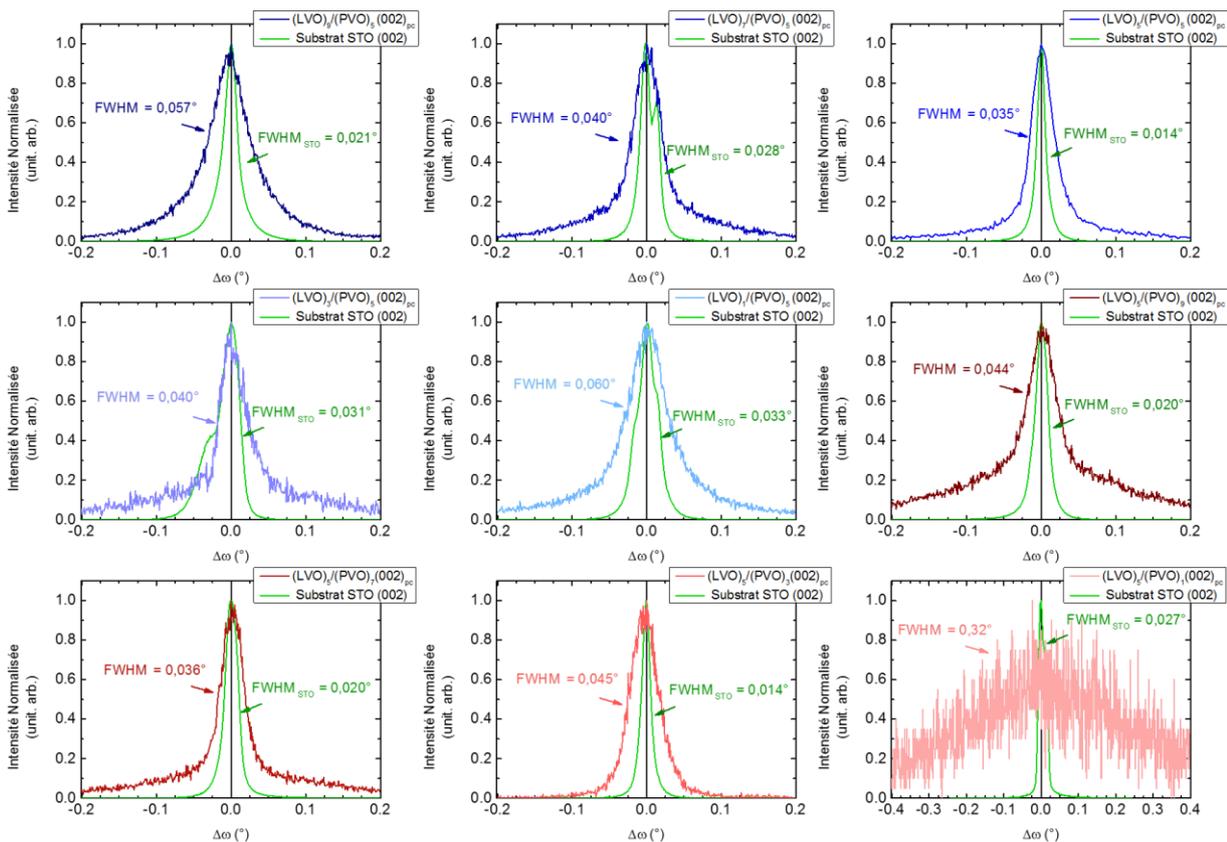


Figure 124 : Mesures  $\omega$ -scan en fonction de l'angle relatif ( $\Delta\omega$ ) sur les pics spéculaires (002) du substrat (en vert) et (002)<sub>pc</sub> (en bleu ou rouge) pour les superréseaux des 2 séries étudiées (LVO)<sub>m</sub>/ (PVO)<sub>n</sub>. Les intensités des pics sont normalisées.

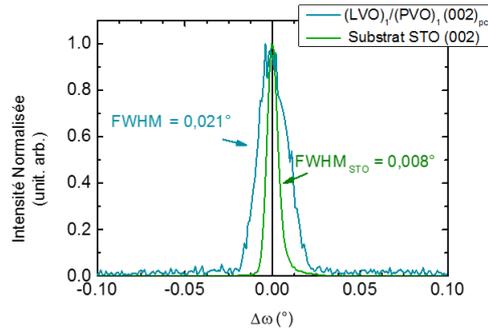


Figure 125 : Mesures  $\omega$ -scan sur les pics spéculaires (002) du substrat (en vert) et (002)<sub>pc</sub> (en bleu) du superréseau [(LVO)<sub>1</sub>/(PVO)<sub>1</sub>]<sub>110</sub>. Les intensités des pics sont normalisées.

## 1.5 Mesures spéculaires aux grands angles : paramètre de maille moyen hors plan et composition

Afin d'étudier la structure des superréseaux, des analyses par XRD aux grands angles ont été réalisées. La première étude a porté sur la détermination des paramètres de maille hors plan des superréseaux. Les mesures sont effectuées, comme pour les films minces, par mesure XRD en géométrie spéculaire aux grands angles. Les diffractogrammes montrés en Figure 126 sont obtenus dans la région du pic (002) du STO (noté (002)\*). Les deux séries de superréseaux sont présentées, en a) pour  $m = 5$  (LVO fixé) et en b) pour  $n = 5$  (PVO fixé). Avant de décrire les observations faites sur ces diffractogrammes, quelques précisions sont nécessaires sur la diffraction par un superréseau.

La mesure de diffraction sur un superréseau idéal ne correspond pas à une superposition simple de la diffraction sur PVO et de celle sur LVO. L'intensité diffractée est constituée d'un peigne de Dirac de période égale à celle du motif, multipliée par le facteur de structure du motif du superréseau. S'il y a cohérence d'une couche du motif à l'autre, ce qui est le cas en épitaxie, l'information obtenue n'est pas celle des matériaux individuels du motif. Considérons un superréseau dont le motif est constitué de deux matériaux A et B de paramètres de maille respectifs  $d_A$  et  $d_B$ . La diffraction par ce superréseau idéal renseigne sur le paramètre de maille moyen dans le motif  $\bar{c}$ <sup>5</sup>, et l'épaisseur du motif  $\Gamma$  :

$$\bar{c} = \frac{n_A d_A + n_B d_B}{n_A + n_B}$$

<sup>5</sup> Les diffractions simples de A et B sont théoriquement visibles, de part et d'autre du pic moyen ( $\bar{c}$ ), si  $d_A$  et  $d_B$  sont très différents l'un de l'autre. Cela n'est pas le cas avec PVO et LVO.

$$\Gamma = n_A d_A + n_B d_B$$

Avec  $n_A$  et  $n_B$  les nombres de mailles de A et B respectivement par motif,

Chacune de ces grandeurs donnent une fonction d'interférence en peigne de Dirac (cas idéal d'un superréseau infini). Les distance, dans l'espace réciproque, entre les pics de Dirac sont respectivement  $\frac{1}{c}$  et  $\frac{1}{\Gamma}$ . Et puisque  $\Gamma > \bar{c}$  l'écart entre pics est plus faible pour le motif du superréseau que pour le paramètre de maille moyen ( $\frac{1}{\Gamma} < \frac{1}{\bar{c}}$ ). Cette diffraction par le motif est à l'origine de pics de diffraction satellites s'ajoutant aux pics de diffraction liés au paramètre de maille moyen. Pour plus de précisions, la théorie de la diffraction par un superréseau idéal est détaillée en annexe A.

Sur les spectres de diffraction aux grands angles en géométrie spéculaire pour les superréseaux (Figure 126), les pics moyens (002) pseudocubiques sont nettement visibles à proximité directe du pic de substrat (noté \*). Le pic moyen du superréseau [(LVO)<sub>1</sub> / (PVO)<sub>5</sub>] (bleu clair) est superposé avec le pic (002) du substrat, comme cela est le cas pour les films minces de PVO. De manière générale, nous constatons que ce pic moyen se rapproche du pic

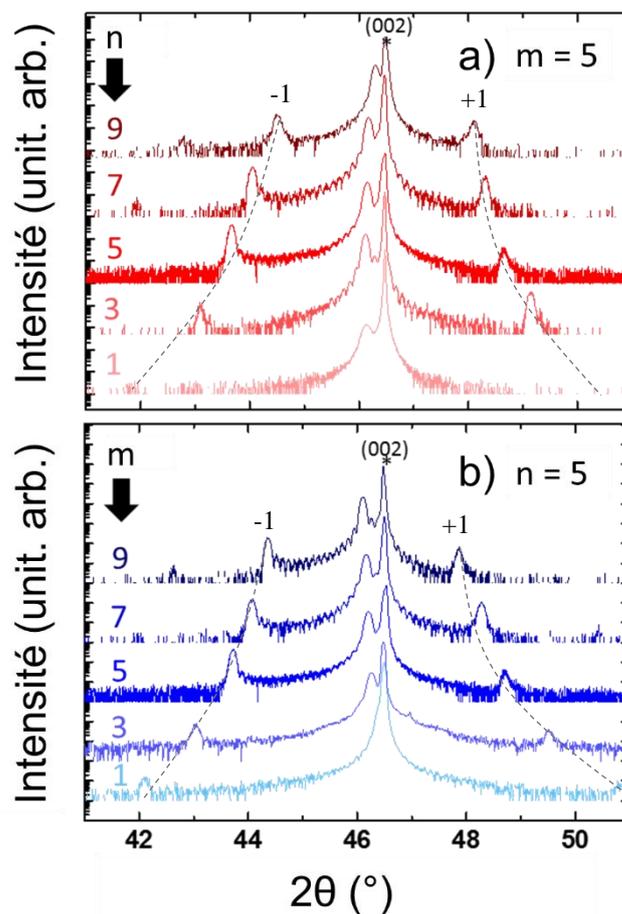


Figure 126 : Diffractogrammes XRD en géométrie spéculaire au voisinage du pic (002) du STO (noté \*) pour les superréseaux de la série (LVO)<sub>m</sub> / (PVO)<sub>5</sub> m = 5 en a) et de la série (LVO)<sub>m</sub> / (PVO)<sub>5</sub> n = 5 en b). Pour les 2 séries, les superréseaux sont présentés de haut en bas par ordre décroissant d'épaisseur du motif. Hormis le pic principal des superréseaux et les franges d'épaisseur finie, des pics satellites notés -1 et +1 sont visibles pour chaque superréseaux. Ces pics sont associés à la période des superréseaux, i.e. à l'épaisseur du motif.

de substrat lorsque la proportion de PVO augmente dans le motif (et celle de LVO diminue). À l'inverse, le pic moyen s'écarte de celui du substrat lorsque la proportion de PVO par motif diminue (et celle de LVO augmente). Nous reviendrons plus loin sur l'évolution de  $\bar{c}$  avec la composition des motifs.

Les diffractogrammes des superréseaux aux motifs les plus épais ( $m, n = 5, 7, 9$ ) présentent des franges de Kiessig, le signe d'une surface peu rugueuse. L'absence de ces franges pour les superréseaux aux motifs plus fins ( $m, n = 1, 3$ ) peut être due à la multiplication des interfaces entraînant possiblement une augmentation de la rugosité en surface. En effet les superréseaux  $[(LVO)_1/(PVO)_5]_{36}$  et  $[(LVO)_5/(PVO)_1]_{36}$  ont un nombre d'interfaces plus de deux fois supérieur aux superréseaux  $[(LVO)_9/(PVO)_5]_{16}$  et  $[(LVO)_5/(PVO)_9]_{16}$ .

Sur cette même Figure 126, les pics satellites d'indices -1 et +1 sont visibles pour chaque superréseau hormis pour  $[(LVO)_5/(PVO)_1]_{36}$  (rose clair). Ces pics satellites nous renseignent directement sur l'épaisseur réelle des motifs  $\Gamma$  que l'on détermine avec la relation :

$$\Gamma = \lambda \cdot \frac{1}{\sin(\theta_{n+1}) - \sin(\theta_{n-1})}$$

Avec  $\theta_i$  l'angle de Bragg du pic satellite d'ordre  $i$ .

L'épaisseur théorique des motifs s'écrit :

$$\Gamma_{théorique} = [m \cdot c_{LVO} + n \cdot c_{PVO}]$$

Avec  $c_{LVO} \approx 3,950 \text{ \AA}$  et  $c_{PVO} \approx 3,903 \text{ \AA}$ .

En résumé, ces mesures de diffractions permettent d'obtenir une mesure réelle de  $\bar{c}$  et  $\Gamma$  pour les comparer aux valeurs théoriques visées lors de la croissance. Il est possible d'aller plus loin et d'obtenir une estimation de  $m$  et  $n$ , et donc de la composition des motifs. Pour cela considérons la relation :

$$\bar{c} = \frac{m \cdot c_{LVO} + n \cdot c_{PVO}}{m + n} = \frac{\Gamma}{m + n}$$

Nous mesurons et connaissons  $\bar{c}$  et  $\Gamma$ , nous pouvons donc déterminer le nombre total  $M$  de mailles par motif :  $M = m + n = \frac{\Gamma}{\bar{c}}$ . Nous extrayons  $n$  et  $m$ , en reprenant l'expression théorique de  $\Gamma$  :

$$\begin{aligned} \Gamma &= (M - n) \cdot c_{LVO} + n \cdot c_{PVO} \\ &= M \cdot c_{LVO} + n \cdot (c_{PVO} - c_{LVO}) \end{aligned}$$

$$\text{Donc} \quad n = \frac{\Gamma - (M \cdot c_{LVO})}{(c_{PVO} - c_{LVO})} \quad \text{et} \quad m = M - n$$

Une telle analyse n'est possible que si l'on connaît les paramètres de maille hors plan de LVO et PVO épitaxiés et si l'on suppose qu'ils sont identiques dans les superréseaux, nous les avons déterminés au Chapitre 3. Pour les deux séries de superréseaux les valeurs théoriques et expérimentales de  $\bar{c}$  et  $\Gamma$  sont résumées en Tableau 15. Les résultats de l'analyse de  $M$ ,  $m$  et  $n$  y sont également ajoutés.

| Superréseau  | m | n | p  | théorique                     |                              | expérimental                      |                                 | Composition      |             |             |
|--|---|---|----|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|------------------|-------------|-------------|
|  |   |   |    | $\bar{c}$<br>théorique<br>(Å) | $\Gamma$<br>théorique<br>(Å) | $\bar{c}$ (Å)<br>$\pm 0,005$<br>Å | $\Gamma$ (Å)<br>$\pm 0,01$<br>Å | $M = m +$<br>$n$ | $m$<br>exp. | $n$<br>exp. |
| [(LVO) <sub>1</sub> / (PVO) <sub>5</sub> ] <sub>36</sub> | 1 | 5 | 36 | 3,911                         | 23,47                        | 3,913                             | 22,06                           | 5,6 (6)          | 1,2         | 4,4         |
| [(LVO) <sub>3</sub> / (PVO) <sub>5</sub> ] <sub>27</sub> | 3 | 5 | 27 | 3,921                         | 31,37                        | 3,922                             | 29,72                           | 7,6 (8)          | 3,0         | 4,7         |
| [(LVO) <sub>5</sub> / (PVO) <sub>5</sub> ] <sub>22</sub> | 5 | 5 | 22 | 3,927                         | 39,27                        | 3,930                             | 38,48                           | 9,8 (10)         | 5,7         | 4,1         |
| [(LVO) <sub>7</sub> / (PVO) <sub>5</sub> ] <sub>18</sub> | 7 | 5 | 18 | 3,930                         | 47,16                        | 3,932                             | 45,58                           | 11,6 (12)        | 7,0         | 4,6         |
| [(LVO) <sub>9</sub> / (PVO) <sub>5</sub> ] <sub>16</sub> | 9 | 5 | 16 | 3,933                         | 55,06                        | 3,935                             | 54,66                           | 13,9 (14)        | 9,4         | 4,5         |
|  |   |   |    |                               |                              |                                   |                                 |                  |             |             |
| [(LVO) <sub>5</sub> / (PVO) <sub>1</sub> ] <sub>36</sub> | 5 | 1 | 36 | 3,942                         | 23,65                        | 3,934                             | -                               | - (6)            | -           | -           |
| [(LVO) <sub>5</sub> / (PVO) <sub>3</sub> ] <sub>27</sub> | 5 | 3 | 27 | 3,932                         | 31,46                        | 3,933                             | 31,72                           | 8,1 (8)          | 5,1         | 3,3         |
| [(LVO) <sub>5</sub> / (PVO) <sub>5</sub> ] <sub>22</sub> | 5 | 5 | 22 | 3,927                         | 39,27                        | 3,930                             | 38,48                           | 9,8 (10)         | 5,7         | 4,1         |
| [(LVO) <sub>5</sub> / (PVO) <sub>7</sub> ] <sub>18</sub> | 5 | 7 | 18 | 3,923                         | 47,07                        | 3,929                             | 44,94                           | 11,4 (12)        | 6,2         | 5,2         |
| [(LVO) <sub>5</sub> / (PVO) <sub>9</sub> ] <sub>16</sub> | 5 | 9 | 16 | 3,920                         | 54,88                        | 3,919                             | 53,35                           | 13,6 (14)        | 4,7         | 8,9         |

Tableau 15 : Résumé des compositions théoriques des motifs des superréseaux et des compositions déterminées expérimentalement par XRD. Le nombre de maille pseudocubique par motif, déterminé expérimentalement, est comparé avec le nombre de maille théorique attendu (en rouge).

Les valeurs théoriques et expérimentales de  $\bar{c}$  et  $\Gamma$  des superréseaux sont en bon accord, en particulier les paramètres de maille moyens dont les écarts aux valeurs théoriques sont inférieurs à 0,008 Å. Cet écart maximal est observé sur le superréseau [(LVO)<sub>5</sub>/(PVO)<sub>1</sub>]<sub>36</sub>, dont la caractérisation XRR a dévoilé la présence de deux couches distinctes et dont les mesures XRD grands angles n'ont pas permis d'observer des pics satellites intenses.

L'analyse de la composition nous permet de vérifier que nous avons le nombre espéré de mailles pseudocubiques par motif,  $M$ , avec une erreur inférieure à 0,6 maille. Nous pouvons également faire cette analyse d'erreur en considérant l'erreur pondérée par la taille du motif (en %), l'erreur maximale ainsi calculée est de 6%. Cette erreur est de l'ordre de grandeur des erreurs de flux (dérive des flux). La détermination de  $m$  et  $n$  dépend fortement des paramètres de mailles choisis pour PVO et LVO et de forts écarts avec la composition attendue sont observés, en particulier sur la série  $m=5$  (Tableau 15).

Une autre approche consiste à considérer  $m$  et  $n$  fixes pour déterminer les paramètres de mailles  $c_{LVO}$  et  $c_{PVO}$  pour les superréseaux. Cette étude est faite en exprimant  $\bar{c}$  en fonction de la composition théorique des superréseaux en LVO<sup>6</sup> notée  $x_{LVO}$  :

<sup>6</sup> La même analyse peut être faite en fonction de la composition en PVO.

$$x_{LVO} = 1 - x_{PVO} = \frac{m}{n + m}$$

Le paramètre de maille moyen  $\bar{c}$  du superréseau s'écrit alors :

$$\begin{aligned}\bar{c} &= x_{LVO} \cdot c_{LVO} + (1 - x_{LVO}) \cdot c_{PVO} \\ &= c_{PVO} + (c_{LVO} - c_{PVO}) \cdot x_{LVO}\end{aligned}$$

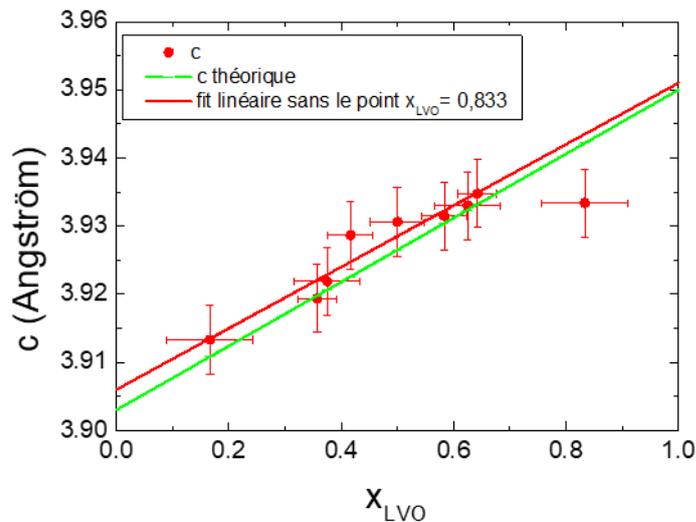


Figure 127 : Paramètre de maille pseudocubique moyen hors plan en fonction de la proportion de LVO dans les superréseaux ( $x_{LVO}$ ). La droite verte correspond au  $c$  déterminé avec les paramètres de maille des films minces de PVO et LVO. Le fit linéaire en rouge, fait abstraction du superréseau  $[(LVO)_5/(PVO)_1]_{36}$   $x_{LVO}=8,333$ .

La détermination de  $c_{LVO}$  et  $c_{PVO}$  pour les superréseaux est faite en traçant  $\bar{c}$  en fonction de  $x_{LVO}$  et en appliquant une régression linéaire (Figure 127). Les paramètres de maille mesurés expérimentalement par XRD sont représentés par les points rouges. Les barres d'erreurs représentées correspondent, en ordonnée, à l'erreur de mesure de  $\bar{c}$  en XRD ( $\pm 0,005$  Å) et, en abscisse, à une erreur de composition de 0,5 mailles par matériau et par motif. Cette dernière précision est la limite de notre contrôle des dépôts par RHEED. L'évolution de  $\bar{c}$  théorique déterminé avec les paramètres de mailles de PVO et LVO en film mince est donnée par la ligne verte. La régression linéaire en excluant le superréseau  $[(LVO)_5/(PVO)_1]_{36}$   $x_{LVO}=8,333$ , permet d'obtenir l'équation :

$$\bar{c} = 3,906 + 0,045 \cdot x_{LVO}$$

Soit pour PVO,  $x_{LVO} = 0$  et  $c_{PVO} = 3,906$  Å et pour LVO,  $x_{LVO} = 1$  et  $c_{LVO} = 3,951$  Å. Ces valeurs sont en bon accord avec l'évolution théorique (en vert clair sur le graphique) et les paramètres de mailles des films minces  $c_{PVO} = 3,903$  Å et  $c_{LVO} = 3,950$  Å. Non seulement la présence des interfaces des superréseaux n'amplifie pas de manière significative la mosaïcité

des superréseaux par rapport aux films minces, mais nous voyons ici que les paramètres de mailles de LVO et de PVO dans ces superréseaux sont similaires à ceux des films minces. Au final la structure de PVO et LVO dans les superréseaux semble comparable à celle des matériaux seuls en film mince.

Notons que la différence de paramètres de maille mesurée entre les films minces et les superréseaux peut engendrer des différences sur l'analyse de  $m$  et  $n$  des superréseaux. Ces différences sont inerrantes à cette analyse. La précision que l'on semble avoir est de l'ordre de 1 maille pseudocubique par séquence de dépôt. Une telle erreur de composition peut provenir d'une dérive des flux durant les croissances et peut entraîner des interfaces mal définies. De plus, une erreur d'une maille pseudocubique sur un motif génère un changement de nature du superréseau, sa composition n'est plus impair-impair mais pair-impair. De tels superréseaux (pair) ne peuvent être ferroélectrique hybride impropre comme nous l'avons vu en Chapitre 1. Des études à l'échelle atomiques par STEM et EELS sur ces superréseaux seront discutées plus loin dans ce chapitre et permettront de préciser leur réelle composition.

De manière générale, les mesures XRD aux grands angles et leurs analyses ont permis de vérifier que l'utilisation d'une enceinte MBE assistée par ozone pour la croissance de superréseaux était pertinente. Les matériaux LVO et PVO en superréseau présentent des paramètres de mailles et une mosaïcité proches de ceux déterminés pour les films minces. La qualité structurale des matériaux dans le superréseau semble satisfaisante. Pour terminer cette analyse structurale, des mesures de pics asymétriques ont été réalisées pour vérifier l'épitaxie des superréseaux dans le plan.

## 1.6 Déformations dans le plan d'épitaxie des superréseaux

Pour compléter les observations sur l'épitaxie et les déformations dans le plan, des cartes du réseau réciproque ont été réalisées autour du pic asymétrique  $(103)_{pc}$  de l'ensemble des superréseaux des deux séries  $[(LVO)_m/(PVO)_5]$  et  $[(LVO)_5/(PVO)_n]$ . Ces cartes sont mesurées de la même manière que pour les films minces, en géométrie coplanaire, en modifiant  $2\theta$  et  $\omega$ .

Ces cartes du réseau réciproque sont montrées en Figure 128 pour les deux séries:  $[(LVO)_m/(PVO)_5]$  en a), b) c) d) et e), et  $[(LVO)_5/(PVO)_n]$  en f), g) h), i) et j). Elles sont classées de manière à avoir une augmentation de  $x_{LVO}$  de gauche à droite. Cela permet d'observer l'éloignement progressif du pic  $(103)_{pc}$  du superréseau (noté SL) du pic  $(103)$  du STO. Cet éloignement s'effectuant selon  $Q_{\perp}$  est particulièrement visible pour la série  $[(LVO)_m/(PVO)_5]$ , des guides pour les yeux sont ajoutés en pointillés rouges pour l'évolution du pic de SL selon  $Q_{\perp}$  et en noir pour la position du pic de substrat en  $Q_{\perp}$ . En revanche, selon  $Q_{\parallel}$ , ces deux pics restent alignés. Des lignes pointillées noires indiquent la position du pic du substrat dans le plan (en  $Q_{\parallel}$ ). L'alignement de ces pics dans le plan indique l'adoption du paramètre de maille de STO par LVO et PVO dans le plan. Notons que l'échelle d'intensité, en échelle logarithmique, est la même pour l'ensemble des cartographies. Ces cartographies ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales. La différence d'étalement des pics de diffraction  $(103)_{pc}$  des superréseaux d'une mesure à une autre peut être attribuée à une diminution de longueur de cohérence structurale, aussi bien selon la direction de croissance que dans le plan. Ce phénomène peut être en partie attribuée à la rugosité des interfaces et à la variation de leur

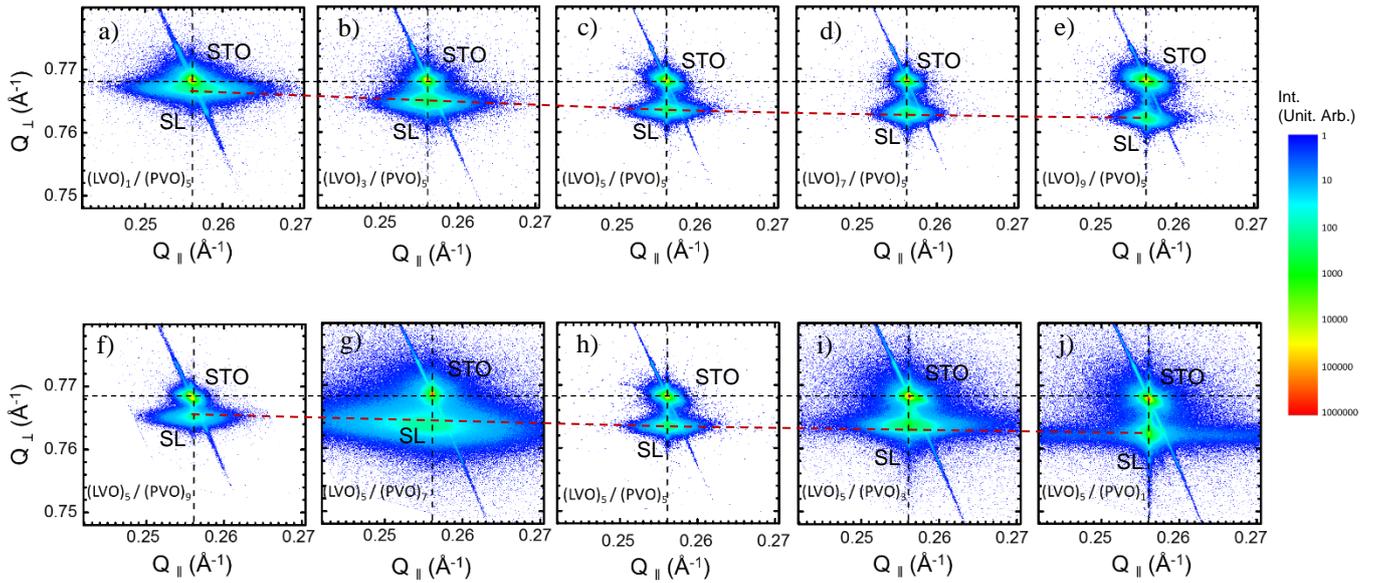


Figure 128 : Cartes du réseau réciproque sur les pics asymétriques (103) du STO et (103)<sub>pc</sub> des superréseaux. Les deux séries de superréseaux sont ordonnées afin de voir un éloignement progressif du pic des superréseaux (noté SL) vis-à-vis du pic du substrat.  $n=5$ ,  $m = 1, 3, 5, 7, 9$  respectivement a) b), c), d) et e), et dans le sens inverse  $m = 5$   $n = 9, 7, 5, 3, 1$  respectivement f), g), h), i) et j). L'échelle d'intensité est unique pour l'ensemble des cartes. Les positions dans le plan et hors plan du pic de substrat sont indiquées par les lignes pointillées noires.

nombre dans les superréseaux. Ce phénomène reste toutefois limité, l'échelle d'intensité logarithmique des cartes en amplifiant l'aspect.

L'un des intérêts de ces cartes du réseau réciproque sur pics asymétriques est d'avoir accès au paramètre de maille dans le plan en plus du paramètre de maille hors plan afin de vérifier l'épitaxie des matériaux dans le plan. Ces paramètres pseudocubiques sont tracés en Figure 129 en fonction de  $x_{LVO}$  théorique pour les superréseaux des 2 séries. Les points rouges sont les mesures des paramètres pseudocubiques hors plan  $a_{\perp}$  et les points verts les mesures des paramètres pseudocubiques dans le plan  $a_{\parallel}$ . L'erreur de composition est fixée à 0,5 mailles pseudocubiques par matériau et par motif. Les valeurs théoriques de ces paramètres de maille  $a_{\parallel}$  et  $a_{\perp}$  sont représentés par les lignes vertes : en vert foncé  $a_{STO}$  le paramètre de maille de STO, et en vert clair l'évolution de  $a_{\perp}$  considérant les paramètres de maille de PVO et LVO épitaxié en film mince sur STO. Une régression linéaire des paramètres de mailles  $a_{\perp}$  est faite en excluant le superréseau [(LVO)<sub>5</sub>/PVO]<sub>1</sub><sub>36</sub> de l'analyse (en rouge).

En première observation, le paramètre de maille dans le plan des superréseaux correspond à celui du substrat (3,905 Å). Les mesures sur les superréseaux vont de 3,902 Å à 3,909 Å tout en présentant une imprécision de mesure recoupant la valeur théorique de 3,905 Å. Cela valide l'épitaxie et l'adoption du paramètre du STO par les deux matériaux composant les superréseaux, aucune relaxation dans le plan n'est ici détectée.

La seconde observation concerne l'évolution des paramètres de maille hors-plan  $a_{\perp}$  avec  $x_{LVO}$ , déjà discutée dans la partie précédente pour les mesures spéculaire. Les mesures

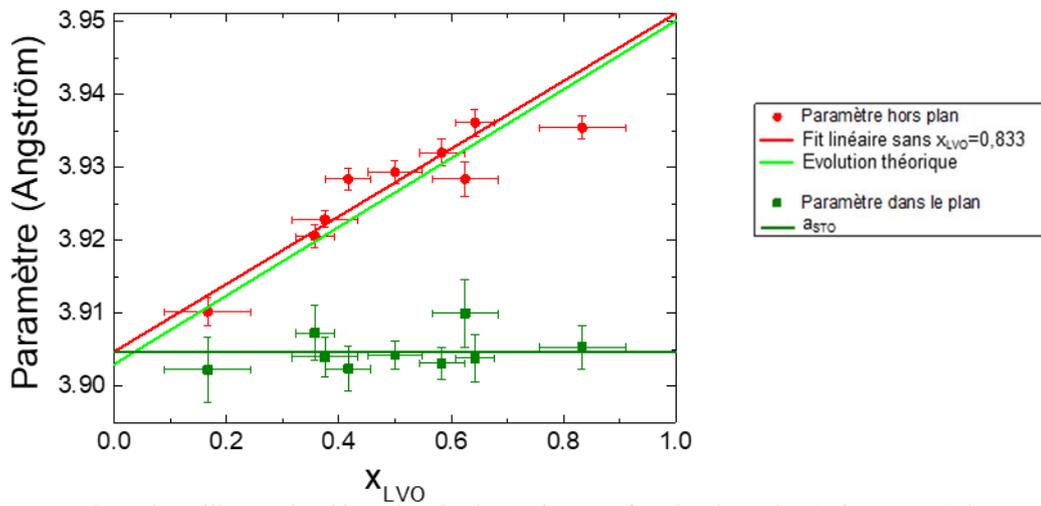


Figure 129 : Paramètres de maille pseudocubique dans le plan (points vert foncé) et hors plan (points rouges) des superréseaux en fonction de la proportion relative théorique en  $\text{LaVO}_3$  :  $x_{\text{LVO}}$ . La ligne vert foncé indique le paramètre de maille du substrat de STO. La ligne vert clair est l'évolution théorique du paramètre hors plan. Le fit linéaire en rouge exclut le point  $x_{\text{LVO}} = 0,833$  de l'étude.

présentées ici sur le pic asymétrique  $(103)_{\text{pc}}$  permettent de confirmer les observations précédentes. Une évolution linéaire du paramètre de maille est observée avec la composition relative en LVO. Ce fit réalisé (en rouge) est en très bon accord avec l'évolution théorique en vert clair. Son équation est :

$$\bar{c} = 3,905 + 0,046 \cdot x_{\text{LVO}}$$

Soit  $c_{\text{PVO}} = 3,905 \text{ \AA}$  et  $c_{\text{LVO}} = 3,951 \text{ \AA}$ . Pour conclure sur les paramètres de mailles hors plan nous regroupons en Tableau 16 ceux de PVO et LVO obtenus pour l'épitaxie des films minces et ceux déduits des fits linéaires de la Figure 127 et de la Figure 129. On note le bon accord et la reproductibilité des paramètres de maille hors plan des deux matériaux  $\text{PrVO}_3$  et  $\text{LaVO}_3$  épitaxiés en films minces et en superréseaux.

|                             |                                     | PVO<br>$c_{\text{PVO}}$ mesuré | LVO<br>$c_{\text{LVO}}$ mesuré |
|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Film mince optimisé         | Pic symétrique $(002)_{\text{pc}}$  | 3,903 Å - 3,907 Å              | 3,947 Å - 3,952 Å              |
|                             | Pic asymétrique $(103)_{\text{pc}}$ | 3,902 Å - 3,908 Å              | 3,951 Å                        |
| Superréseaux (Fit linéaire) | Pic symétrique $(002)_{\text{pc}}$  | 3,906 Å                        | 3,951 Å                        |
|                             | Pic asymétrique $(103)_{\text{pc}}$ | 3,905 Å                        | 3,951 Å                        |

Tableau 16 : Comparaison des paramètres de maille hors plan, pour PVO et LVO épitaxiés sur STO et les superréseaux, déterminés sur pic symétrique et pic asymétrique.

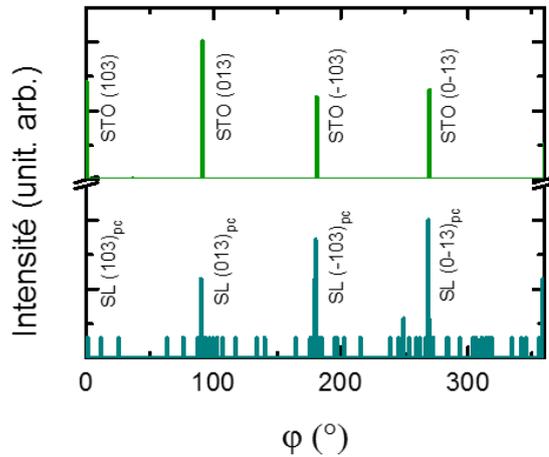


Figure 130 : Comparaison des  $\phi$ -scans pour le superréseau  $(LVO)_1/(PVO)_1$  noté SL (en bleu) et le substrat STO (en vert) sur les pics asymétriques (103), (013), (-103) et (0-13) (pseudocubique pour le superréseau). L'observation d'un angle de  $90^\circ$  entre les pics du superréseau et l'alignement de ceux-ci avec les pics de STO confirment l'axe de symétrie 4 du substrat et du superréseau.

Une mesure  $\phi$ -scan sur le pic  $(103)_{pc}$  du superréseau  $[(LVO)_1/(PVO)_1]_{110}$  déposé sur STO-TiO<sub>2</sub> a été réalisée pour confirmer la présence dans le superréseau de l'axe de symétrie 4 du substrat et l'alignement des directions dans le plan avec ceux du substrat. La mesure est donnée en Figure 130 avec en bleu la mesure sur le superréseau et en vert la mesure sur le substrat. Les 4 pics équivalents  $\{103\}_{pc}$  sont visibles et alignés sur les 4 pics  $\{103\}$  du substrat. Chaque pic est séparé de  $90^\circ$  confirmant la présence de la symétrie d'ordre 4.

La synthèse des superréseaux semble en conclusion parfaitement contrôlée. Sur l'ensembles des superréseaux déposés sur STO un seul a présenté un défaut sévère de composition et structure.

## 1.7 Mesures des pics demi-entier sur $[(LaVO_3)_1/(PrVO_3)_1]_{110}$

Pour l'étude de la microstructure et la détermination des variants, une étude par XRD est possible. Nous proposons ici des mesures de cartes du réseau réciproque effectuées sur les pics dit « demi-entiers » du superréseau  $[(LVO)_1/(PVO)_1]_{110}$  (Figure 131). Les mesures sont faites en géométrie coplanaire. Les observations des variants dans ce superréseau peuvent être sans aucun doute généralisées à l'ensemble des superréseaux déposés sur STO dans les mêmes conditions. Les pics  $(0, \frac{1}{2}, 1)_{pc}$  et  $(\frac{1}{2}, 0, 1)_{pc}$ , respectivement en Figure 131 a) et b), sont dus à la présence dans le superréseau des variants  $V_{II}$  et  $V_I$  respectivement. Les pics  $(0, 1, \frac{1}{2})_{pc}$  et  $(1, 0, \frac{1}{2})_{pc}$ , respectivement en c) et d), sont tous deux liés au variant  $V_{III}$ .

L'échelle de couleur des intensités (logarithmique) est commune aux 4 cartographies. Les contributions  $(0, \frac{1}{2}, 1)_{pc}$  et  $(\frac{1}{2}, 0, 1)_{pc}$  sont nettement plus intenses que les contributions  $(0, 1, \frac{1}{2})_{pc}$  et  $(1, 0, \frac{1}{2})_{pc}$  : une majorité de variants  $V_I$  et  $V_{II}$  est donc présente dans le superréseau. L'analyse des intensités des pics permet d'évaluer les proportions de chaque variant dans le superréseau.

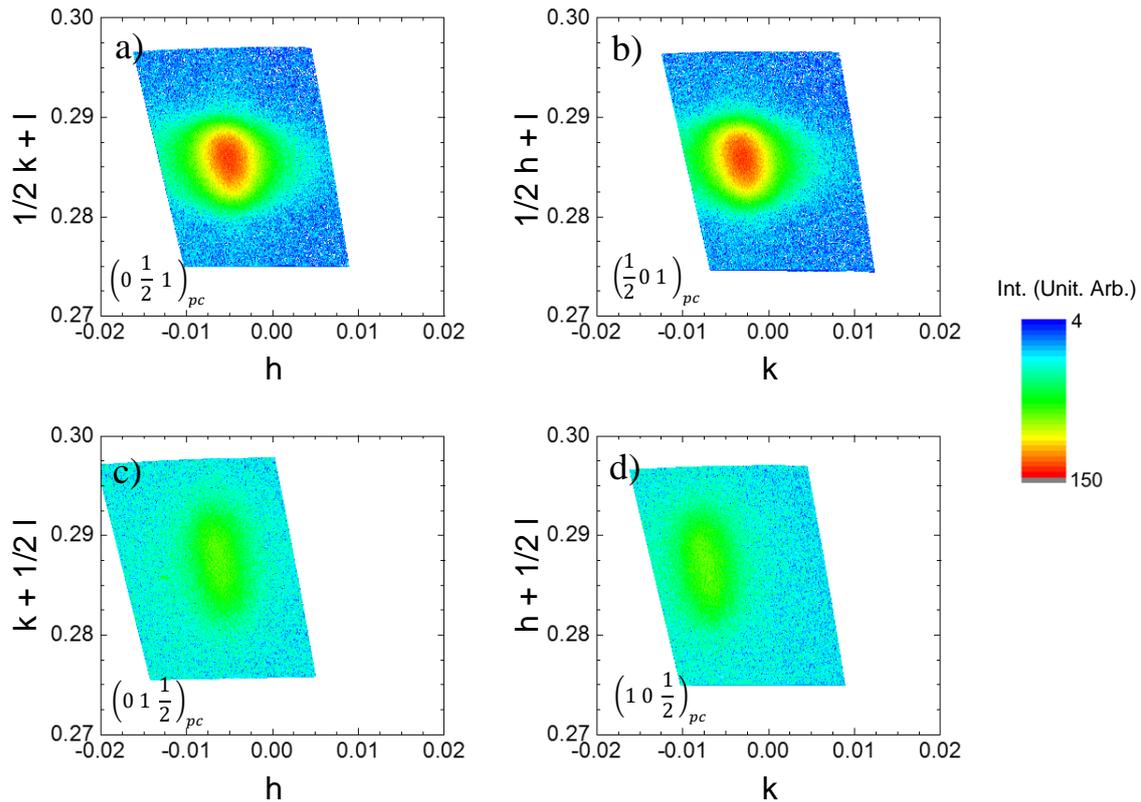


Figure 131 : Cartes du réseau réciproque sur les pics dits 1/2 entier du superréseau  $(LVO)_1 / (PVO)_1$ . Les pics  $(0, 1/2, 1)$  (a) et  $(1/2, 0, 1)$  (b) traduisent la présence de variants  $V_{II}$  et  $V_I$  respectivement. Les pics  $(0, 1, 1/2)$  et  $(1, 0, 1/2)$  traduisent tous deux la présence de variant  $V_{III}$ . L'échelle d'intensité est logarithmique et commune aux 4 cartographies. ( $\lambda=1,540598\text{\AA}$ )

Pour cela l'intensité est intégrée sur l'ensemble de la zone de mesure et le fond diffus d'arrière-plan est soustrait. Cette analyse conduit à environ 47% de  $V_I$ , 42% de  $V_{II}$  et 11% de  $V_{III}$ . Le ratio entre  $V_I$  et  $V_{II}$  sur STO est théoriquement de 50%/50%, nous obtenons ici un ratio proche de 53%/47%. De manière générale, ces observations sont en accord avec celles faites en RHEED sur les surfaces des superréseaux après dépôt, où des franges demi-entières attribuées aux variants  $V_I$  et  $V_{II}$  sont observées. Cette caractérisation est similaire à celles faites sur les films minces de LVO et PVO déposés sur STO, en particulier la proportion de  $V_{III}$  dans le superréseau est comparable à celle déterminée dans PVO optimisé en film mince.

## 2. La microstructure des superréseaux $[(LaVO_3)_m / (PrVO_3)_n]_p$

Pour poursuivre l'étude de la structure et de la microstructure des superréseaux, des observations par TEM et STEM ont été réalisées. L'objectif est de reproduire les analyses faites sur les films minces optimisés de PVO et LVO et de vérifier l'existence du déplacement  $X_5^-$  des terres rares dans les superréseaux et son orientation. L'effet des interfaces entre PVO et LVO sur la microstructure peut également être étudié. Cette étude par microscopie électronique peut également permettre d'appuyer nos caractérisations structurales faites en XRD et RHEED.

Les observations TEM et STEM ont été réalisées sur 3 superréseaux de nos 2 séries de superréseaux déposés sur STO :

- ◆ [(LVO)<sub>5</sub>/(PVO)<sub>5</sub>]<sub>22</sub>
- ◆ [(LVO)<sub>9</sub>/(PVO)<sub>5</sub>]<sub>16</sub>
- ◆ [(LVO)<sub>5</sub>/(PVO)<sub>9</sub>]<sub>16</sub>

Ces observations constitueront la base de discussions de cette partie mais elles seront complétées ponctuellement par des expériences réalisées sur le superréseau [(LVO)<sub>1</sub>/(PVO)<sub>1</sub>]<sub>110</sub> déposé sur STO. Ce dernier étant le superréseau au motif le plus fin, son étude présente un intérêt non seulement du point de vue de la ferroélectricité hybride impropre mais aussi de sa conception. Nous présenterons des analyses chimiques par EELS pour contrôler l'absence d'interdiffusion des éléments et la structure des superréseaux.

## 2.1 Observation en microscopie électronique, structure et variants

Les observations HRTEM sont réalisées selon l'axe de zone [010] du STO avec une énergie de faisceau de 200keV. Les images TEM des 3 superréseaux sont données en Figure 132, a) et b) pour le superréseau [(LVO)<sub>9</sub>/(PVO)<sub>5</sub>]<sub>16</sub>, c) et d) pour [(LVO)<sub>5</sub>/(PVO)<sub>5</sub>]<sub>22</sub>, et e) et f) pour [(LVO)<sub>5</sub>/(PVO)<sub>9</sub>]<sub>16</sub>. Les substrats (STO), superréseaux (SL) et couche protectrice de Pt sont indiqués sur ces clichés. Les images a), c) et e), à plus faible grandissement, permettent de vérifier la continuité de l'épaisseur des superréseaux sur plusieurs centaines de nm et la netteté de leurs interfaces avec STO et Pt.

Les images b), d) et f) de la Figure 132, prises à grandissement plus élevé, permettent de discerner l'alternance de LVO et PVO en nuances de gris. Notons que les traces dans la direction de croissance sont attribuées à la préparation FIB des lames minces, aucun défaut de croissance n'est observé à cette échelle sur les zones observées. En particulier, les interfaces avec STO et Pt, indiquées en pointillés blancs, sont nettes et ne laissent pas présager de rugosité en surface ou avec le substrat. Les observations sont très similaires à celles effectuées sur les films minces des matériaux au chapitre précédent. Des FFTs locales faites sur ces images TEM permettent d'identifier les variants présents, et permettent d'identifier des domaines. Les limites entre les variants sont indiquées en pointillés rouges et la nature des variants est indiquée sur les figures. Ces variants sont sans surprise majoritairement les variants V<sub>I</sub> et V<sub>II</sub> dans les 3 superréseaux. Cette observation corrobore les mesures XRD présentées précédemment sur [(LVO)<sub>1</sub>/(PVO)<sub>1</sub>]<sub>110</sub>. Des exemples des FFTs obtenues pour ces variants V<sub>I</sub> et V<sub>II</sub> sont représentées en Figure 132 g) et comparés à une FFT faite sur le STO. Sur ces FFTs, les spots de diffractions de la maille cubique/pseudocubique sont entourés en blanc. Les spots de diffraction supplémentaires attribués aux variants V<sub>I</sub> et V<sub>II</sub> de la maille orthorhombique sur STO sont respectivement entourés en orange et vert. Ces trois FFTs locales données en exemple sont obtenues sur le clichés TEM du superréseau [(LVO)<sub>9</sub> / (PVO)<sub>5</sub>]<sub>16</sub>. Ces deux variants occupent des régions de largeur (dans le plan) supérieure à 10 nm et sont conservés sur toute l'épaisseur du superréseau (~85 nm). La présence d'interfaces PVO/LVO dans les superréseaux ne semble donc pas influencer sur ces variants.

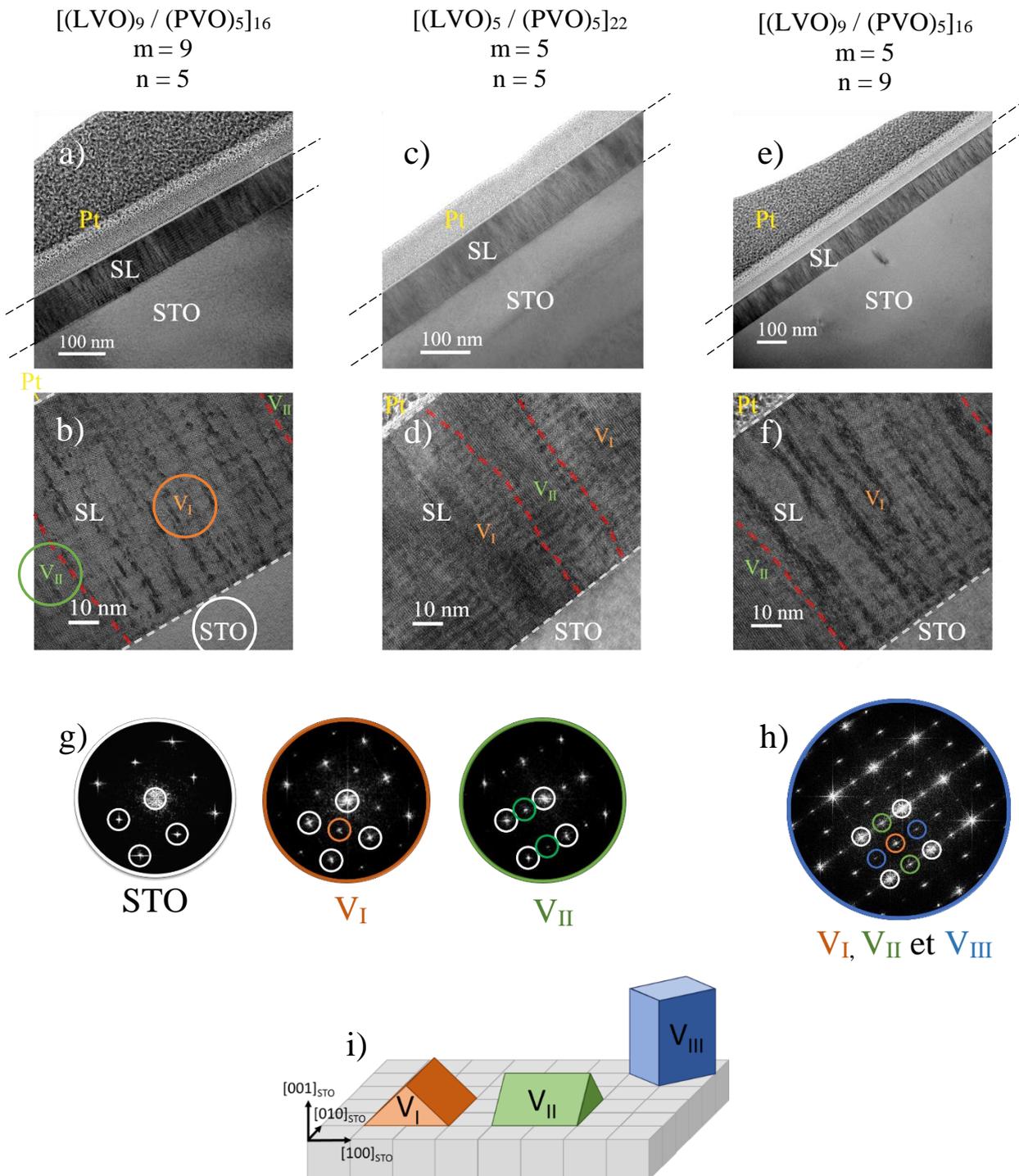


Figure 132 : Vues transverses TEM des superréseaux  $(LVO)_9 / (PVO)_5$  a) et b),  $(LVO)_5 / (PVO)_5$  c) et d), et  $(LVO)_9 / (PVO)_5$  e) et f). L'axe de zone est la direction  $[010]$  du substrat. Les images a), c) et e) sont prises à un grandissement  $\times 4.10^5$ . Les superréseaux, notés SL, y sont nettement visibles entre le STO et le Pt. Les images b), d) et f) sont prises à un grandissement  $\times 4.10^6$ . Les interfaces du superréseaux sont marquées en pointillés rouges. Les pointillés rouges délimitent les variants au sein des superréseaux. Des FFTs des variants  $V_I$  et  $V_{II}$  de  $(LVO)_9 / (PVO)_5$  sont donnés en exemple en g), et comparé à la FFT sur STO. Les spots de diffractions cubiques/pseudocubiques sont entourés en blanc, les spots supplémentaires de la maille orthorhombique sont entourés en orange pour  $V_I$  et en vert pour  $V_{II}$ . En h) un exemple de FFT comportant les spots des trois variants, ceux du variant  $V_{III}$  sont entourés en bleu. Une représentation des variants est montrés en i).

Malgré la prédominance de  $V_I$  et  $V_{II}$  nous relevons aussi la présence de  $V_{III}$  dans ces superréseaux. Pour la correspondance de ces variants, il est possible de se référer au schéma i).

Le variant  $V_{III}$  est détecté par FFT sur ces 3 images mais il ne constitue pas de région complète comme les deux autres variants. Un exemple de FFT caractéristique est montré en Figure 132 h), cette FFT est faite sur le cliché Figure 132 b) de  $[(LVO)_9 / (PVO)_5]_{16}$ . On détecte sur cette analyse non seulement les signatures des variants  $V_I$  et  $V_{II}$  (entourés en orange et vert) mais aussi celui de  $V_{III}$  (diffractions entourées en bleu). Sa présence semble néanmoins sporadique et laisse penser à une proportion moindre que  $V_I$  et  $V_{II}$  comme cela est le cas dans les films minces de PVO et LVO optimisés.

## 2.2 Observations à l'échelle atomique en microscopie électronique

L'observation à l'échelle atomique permet de vérifier, en mesure locale, un certain nombre d'informations obtenues précédemment en diffraction (RHEED, XRD). Nous commençons l'étude à l'échelle atomique par une simple observation de la structure (observations STEM).

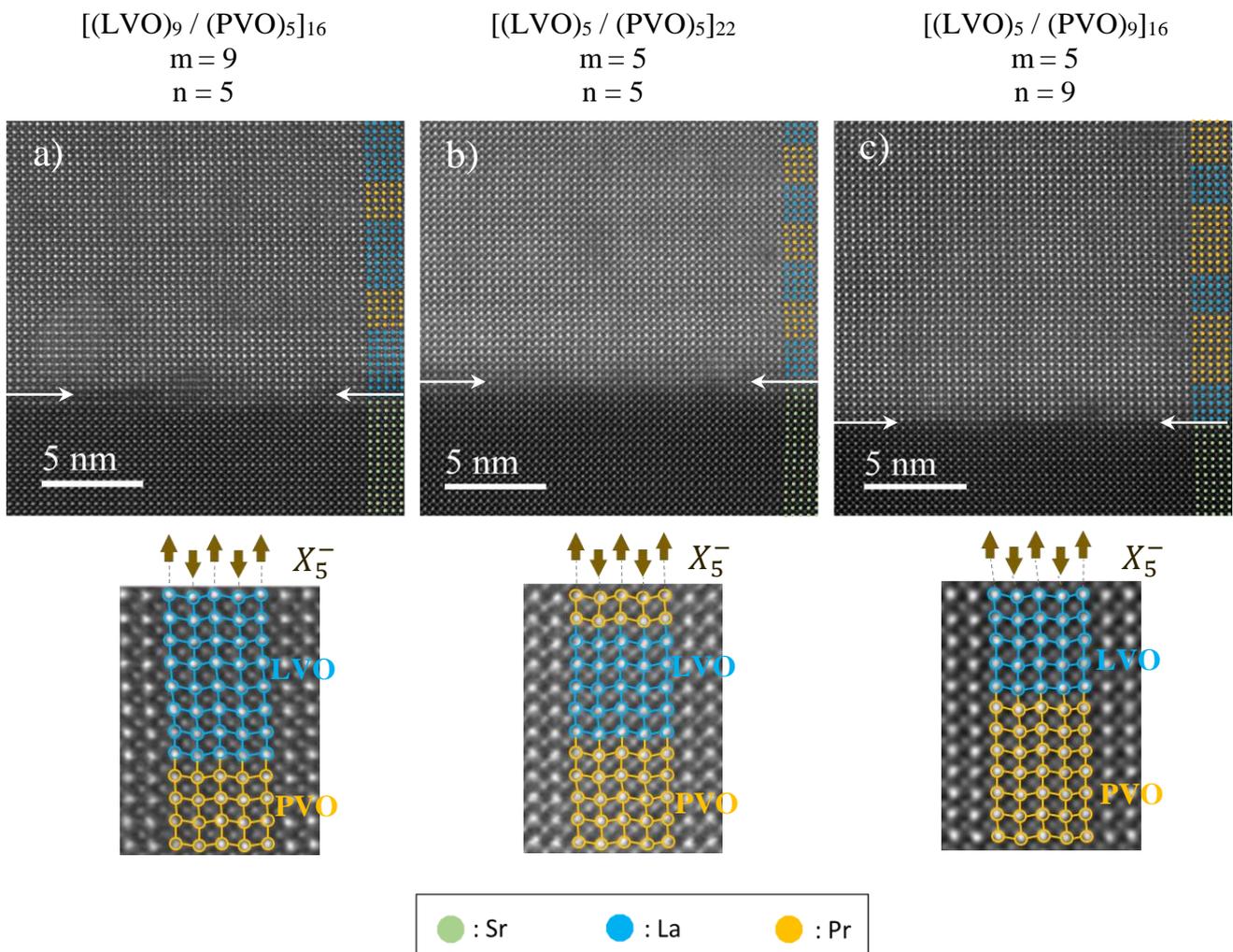


Figure 133 : Images STEM HAADF selon l'axe de zone [010] du STO. L'observation est faite à l'interface avec le substrat. Le substrat est en partie basse des images. Les espèces chimiques, Sr, La et Pr, sont représentées en vert, bleu et orange respectivement, suivant le motif souhaité des superréseaux. Des zooms sur les superréseaux montrent l'existence du déplacement  $X_5^-$  dans LVO et PVO (variant  $V_{II}$ ).

La Figure 133 montre des images STEM HAADF des trois superréseaux [(LVO)<sub>9</sub>/(PVO)<sub>5</sub>]<sub>16</sub>, (a), [(LVO)<sub>5</sub>/(PVO)<sub>5</sub>]<sub>22</sub>, (b) et [(LVO)<sub>5</sub>/(PVO)<sub>9</sub>]<sub>16</sub> (c) à l'interface avec le substrat. L'axe de zone est [010] de STO. Le substrat est en partie basse des images (matériau sombre) et les superréseaux en partie haute (matériaux clairs). Il n'est pas possible de différencier sur ces images les deux matériaux LVO et PVO, la différence de 2 électrons entre La et Pr n'est pas suffisante pour générer un bon contraste. Les motifs théoriques ont donc été ajoutés à droite des images en insérant la nature des terres-rares, Sr, La ou Pr. Des zooms sur les trois superréseaux sont montrés, et permettent de détecter un déplacement des terres rares hors plan pour LVO et pour PVO. Ce déplacement est identifié comme le déplacement en antiphase  $X_5^-$ . Les natures des cations sur ces zooms sont données à titre indicatif et correspondent également aux motifs souhaités pour ces superréseaux. Une première observation du déplacement de Pr et La est ainsi possible à l'œil sur ces clichés STEM pour des variants V<sub>II</sub>. Cela constitue une première approche, des analyses de ces déplacements seront abordées plus loin dans ce Chapitre.

Pour les trois superréseaux, les interfaces avec les substrats (LVO/STO) sont relativement nettes (flèches blanches). Cela exclut l'interdiffusion entre espèces chimiques lourdes entre LVO et STO (V, Ti, Sr et La). L'impossibilité de distinguer les deux matériaux LVO et PVO est notable. Elle est non seulement due à la proximité électronique de La et Pr mais elle peut aussi être attribuée à une très bonne épitaxie des deux matériaux l'un sur l'autre. Les superréseaux en eux-mêmes présentent un excellent ordre cristallin et une excellente épitaxie. Comme sur les images TEM, aucun défaut d'empilement n'est observé à l'échelle atomique. La structure des superréseaux est parfaitement conforme aux observations faites sur les films minces optimisés. Il est cependant nécessaire de vérifier l'absence d'interdiffusion entre La et Pr dans ces superréseaux et de manière générale de vérifier la composition de ceux-ci.

|    | Seuil n°1      | Seuil n°2      | Seuil n°3        |
|----|----------------|----------------|------------------|
|    | Energie (eV)   | Energie (eV)   | Energie (eV)     |
| O  | K              |                |                  |
|    | 532            |                |                  |
| V  | L <sub>2</sub> | L <sub>3</sub> | M <sub>2,3</sub> |
|    | 521            | 513            | 38               |
| Ti | L <sub>2</sub> | L <sub>3</sub> | M <sub>2,3</sub> |
|    | 462            | 456            | 35               |
| Pr | M <sub>4</sub> | M <sub>5</sub> | N <sub>4,5</sub> |
|    | 951            | 931            | 113              |
| La | M <sub>4</sub> | M <sub>5</sub> | N <sub>4,5</sub> |
|    | 849            | 832            | 99               |
| Sr | L <sub>2</sub> | L <sub>3</sub> | M <sub>4,5</sub> |
|    | 2007           | 1940           | 133              |

Tableau 17 : Seuils principaux des éléments composants STO, LVO et PVO.

Pour caractériser chimiquement les superréseaux et vérifier leurs interfaces et motifs des analyses chimiques par spectroscopie par perte d'énergie des électrons (EELS) ont été réalisées. Rappelons qu'il est important pour notre problématique de pouvoir faire croître des superréseaux aux interfaces idéales, bien définies, aussi planes que possible et sans interdiffusion. L'EELS permet de réaliser des analyses chimiques à l'échelle atomique. La

résolution énergétique en EELS est de 1 à 0,5 eV, suffisante pour différencier les signatures spectrales des différents éléments chimiques. A titre d'information, les seuils principaux sont résumés en Tableau 17. Dans l'étude qui suit nous nous sommes concentrés sur Sr, La et Pr.

Des cartes d'analyses chimiques EELS de ces 3 éléments chimiques ont donc été réalisées sur le superréseau  $[(LVO)_5 / (PVO)_9]_{16}$ . L'énergie du faisceau incident est  $E_0 = 200$  keV et la largeur à mi-hauteur du faisceau direct  $FWHM_0 = 3 - 4$  eV. L'axe de zone est toujours  $[010]$  du STO. Ces cartes chimiques sont présentées en Figure 134, avec en a), b) et c) une

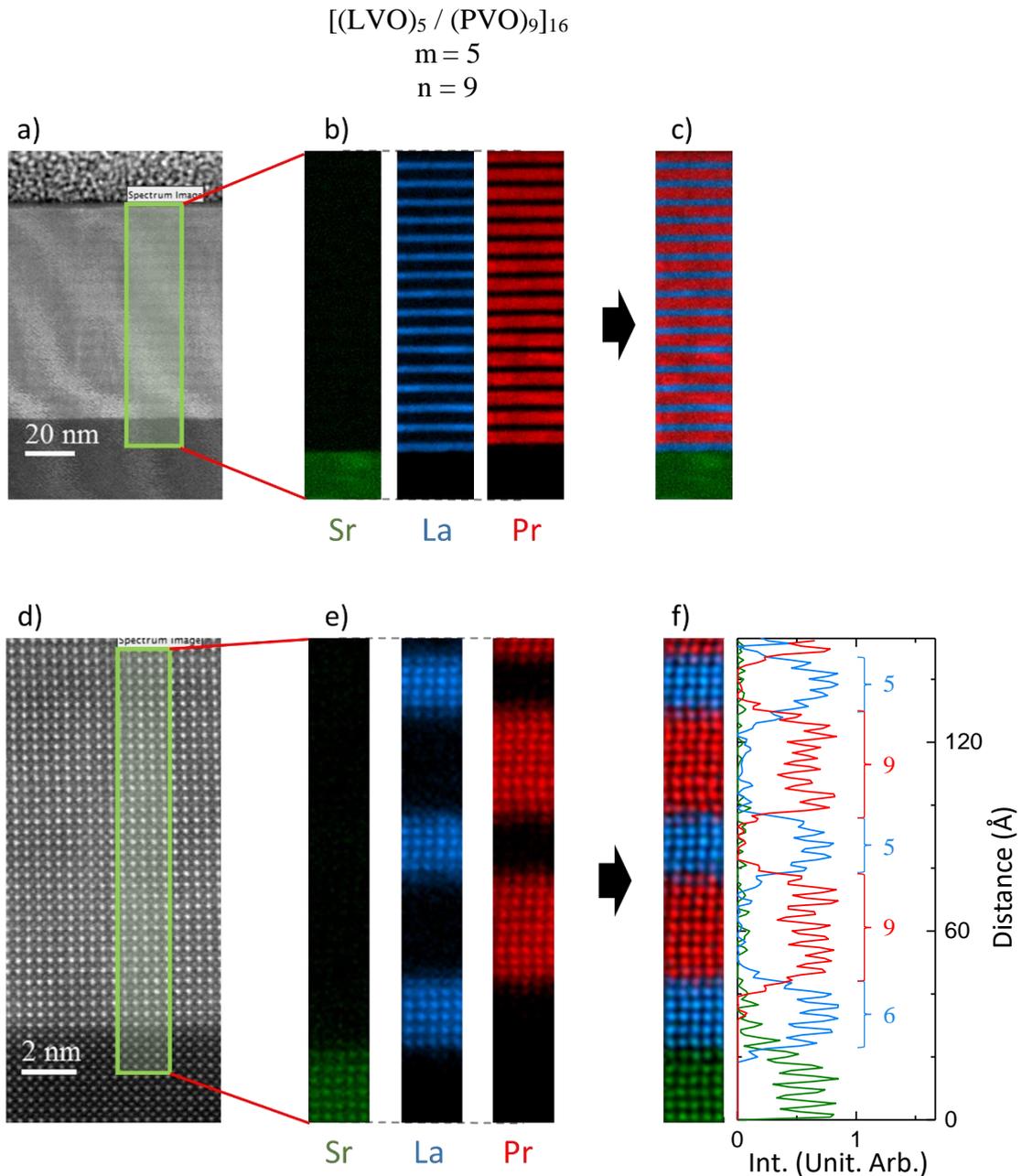


Figure 134 : Cartes d'analyses chimiques EELS réalisées à l'interface avec le substrat pour le superréseau  $(LVO)_5 / (PVO)_9$ . Les espèces chimiques sondées sont Sr (en vert), La (en bleu) et Pr (en rouge). Une première analyse à faible grandissement permet de visualiser l'épaisseur totale du superréseau en a), b) et c). La seconde analyse en d), e) et f) est une analyse à l'échelle atomique. Les images STEM a) et b) indiquent la zone sondée (cadre vert). Les cartes des espèces chimiques séparées sont données en b) et e). La superposition des cartes chimiques de Sr, La et Pr permet d'obtenir une reconstitution du superréseau, celles-ci sont représentées en c) et f). Des profils d'intensité complètent l'analyse à l'échelle atomique en f).

première étude réalisée à faible grandissement sur l'épaisseur totale de la couche, et en d), e) et f) l'analyse effectuée à l'échelle atomique à l'interface avec le substrat. Pour ces deux analyses les image STEM avec la région analysées (encadrée en vert) sont montrées en a) et d). En b) et e) les cartes chimiques séparées des 3 éléments sont données avec Sr en vert, La en bleu et Pr en rouge. En c) et f) des cartes chimiques reconstituées sont présentées.

L'analyse à faible grandissement donne un bon aperçu de la composition générale du superréseau. Les 16 motifs de celui-ci sont visibles et la succession de LVO et PVO est nette. A cette échelle il est déjà possible d'identifier le motif plus riche en PVO qu'en LVO (9 mailles contre 5). Les interfaces sont très nettes, l'absence de La dans les couches de PVO, et inversement de Pr dans les couches de LVO, est manifeste. Aucune interdiffusion n'est visible entre PVO et LVO.

L'analyse chimique à l'échelle atomique est un outil efficace pour étudier les propriétés structurales des superréseaux et vérifier la composition des motifs. Pour ces mesures la résolution spatiale du faisceau EELS est fixée à environ 1 Å. L'analyse ici nous permet de constater que le motif visé  $m = 5$ ,  $n = 9$  est respecté. Seul le premier dépôt de LVO comptabilise 6 mailles pseudocubiques et non 5. L'ajustement des temps de dépôts en début de croissance grâce aux oscillations d'intensité RHEED semble donc être efficace au vu des motifs suivants. Nous pouvons noter que les interfaces sont relativement nettes même à cette échelle atomique. Un léger mélange de LVO et PVO est toutefois détecté sur une maille pseudocubique à ces interfaces. Ce phénomène est aussi faiblement visible entre Sr et La à l'interface entre LVO et STO. Il peut s'agir d'un réel mélange assimilable soit à une rugosité des interfaces ou présence

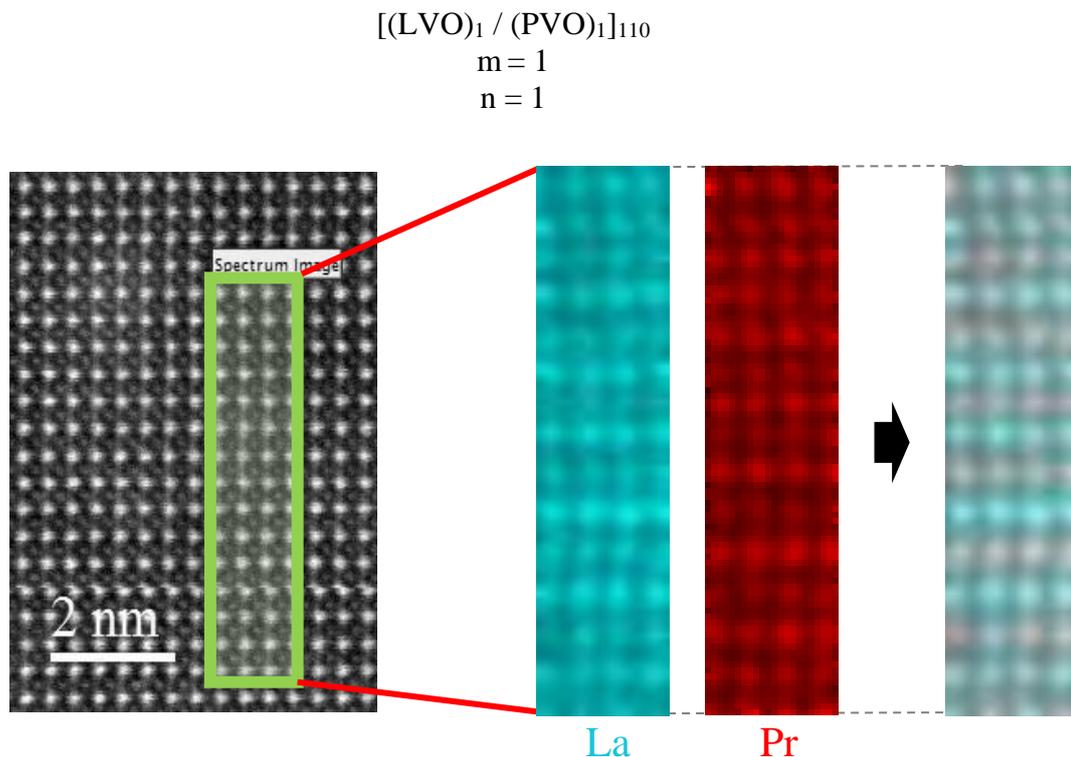


Figure 135 : Carte d'analyse chimique EELS à l'échelle atomique réalisée sur un superréseau  $(LVO)_1 / (PVO)_1$ . Les espèces chimiques sondées sont La (en bleu) et Pr (en rouge). L'image STEM est montrée avec la zone analysée encadrée en vert. Une superposition des cartographies chimiques de La et Pr est également ajoutée.

de terrasses<sup>7</sup>, soit à une interdiffusion sur une maille pseudocubique, ou encore à une erreur de mesure due à la résolution EELS. Ce phénomène reste limité.

Pour aller plus loin, une analyse chimique équivalente par EELS à l'échelle atomique a été réalisée sur le superréseau [(LVO)<sub>1</sub>/(PVO)<sub>1</sub>]<sub>110</sub>. Ce motif est le plus fin et le plus complexe à réaliser mais aussi le plus difficile à observer en EELS. Une analyse chimique est montrée en Figure 135 avec une cartographie de La, une seconde de Pr et enfin une carte reconstituée du superréseau. La zone analysée (cadre vert sur image STEM) est prise au centre du superréseau. Si l'on se fie aux cartographies d'analyses chimiques de La (bleu cyan) et Pr (rouge) seules, nous observons la présence de La et Pr dans tout le superréseau. Cependant une modulation de la composition existe pour ces deux éléments, en antiphasse l'un de l'autre. Cela est visible sur la cartographie superposant celles de La et Pr, le motif 1/1 visé y est observable. Au final cette analyse nous assure l'existence d'une modulation de LVO et PVO avec le motif attendu du superréseau [(LVO)<sub>1</sub>/(PVO)<sub>1</sub>]<sub>110</sub>. En revanche la détection par EELS de La et Pr dans la totalité du superréseau rejoint l'observation faites sur le superréseau [(LVO)<sub>5</sub>/(PVO)<sub>9</sub>]<sub>16</sub> précédemment. Nous ne pouvons conclure ici sur l'origine de ce mélange. S'il s'agit de la réelle structure du superréseau (rugosité d'interface, interdiffusion) cela doit impacter et diminuer la polarisation ferroélectrique macroscopique des superréseaux. Nous n'écartons pas l'hypothèse qu'il s'agisse d'une erreur de mesure due à la faible résolution spatiale du faisceau d'électron nécessaire pour ces analyses.

### 2.3 Analyse des déplacements des terres-rares

Les images STEM HAADF à l'échelle atomique (grandissement :  $1.10^7$ ) sont utilisées pour analyser les déplacements  $X_5^-$  des terres rares. La méthode d'analyse est la même que celle décrite en Chapitre 2 et utilisée pour les films minces en Chapitre 3. L'analyse des déplacements est montrée en Figure 136 pour les 3 superréseaux [(LVO)<sub>9</sub>/(PVO)<sub>5</sub>]<sub>16</sub>, (a), b et c)), [(LVO)<sub>5</sub>/(PVO)<sub>5</sub>]<sub>20</sub>, (d), e et f)) et [(LVO)<sub>5</sub>/(PVO)<sub>9</sub>]<sub>16</sub> (g), h et i)). Les positions atomiques relevées et analysées sont celles de La, Pr et Sr. Les zones analysées correspondent toutes à des variants V<sub>II</sub>. Les images STEM analysées sont données en a), d) et g), l'interface avec le substrat est marquée par la ligne blanche. Le substrat est en partie basse (matériau le plus sombre). Les cartographies des déplacements hors plan des terres rares sont données en b), e) et h). Les cartographies c), f) et i) sont les analyses des déplacements des terres rares dans le plan. L'échelle des déplacements allant de 30pm à -30pm est commune aux 6 cartographies. L'interface avec le substrat y est indiqué par la ligne noire. Les motifs des superréseaux sont également représentés.

Le déplacement des terres rares  $X_5^-$  est, nous le rappelons, un déplacement dans le plan (a,b) des RVO<sub>3</sub> *Pbnm* et en antiphasse selon c. Ce déplacement est visible hors plan sur ces 3 images STEM de superréseaux avec antiphasse dans le plan d'épitaxie. Cela est en accord avec l'observation de variants V<sub>II</sub>. Aucun déplacement de Sr n'existe dans STO (pérovskite cubique), les déplacements mesurés dans le plan et visibles également dans STO sont donc les artefacts

---

<sup>7</sup> En EELS comme en TEM l'analyse, et donc la statistique de mesure, est faite sur l'épaisseur de la lame mince sondée. Des variations de structure du superréseau dans l'épaisseur de la lame, comme de la rugosité ou des terrasses peuvent superposer les espèces chimiques sur les cartographies EELS.

de mesure. Ces artefacts sont associés au mode d'acquisition par balayage des images et à une dérive de l'image lors de son acquisition. Le déplacement hors plan est lui continu dans le superréseau, les interfaces LVO/PVO ne modifient pas les variants comme cela était suggéré plus tôt dans ce chapitre avec les observations TEM. Une légère modulation de l'amplitude de ce déplacement semble cependant intervenir entre LVO et PVO. Le déplacement serait plus prononcé pour Pr de PVO que pour La de LVO. Pour accéder à une valeur exploitable du déplacement et vérifier cet effet, une moyenne de la valeur absolue des déplacements hors plan est calculée ligne atomique par ligne atomique. La valeur est donc moyennée sur 22 valeurs. Ces déplacements sont tracés en fonction du rang de la ligne atomique (équivalent à la maille pseudocubique) dans la direction de croissance en Figure 137. L'origine des abscisses pour ces graphiques est fixée à la dernière couche atomique de Sr. La cartographie du déplacement hors

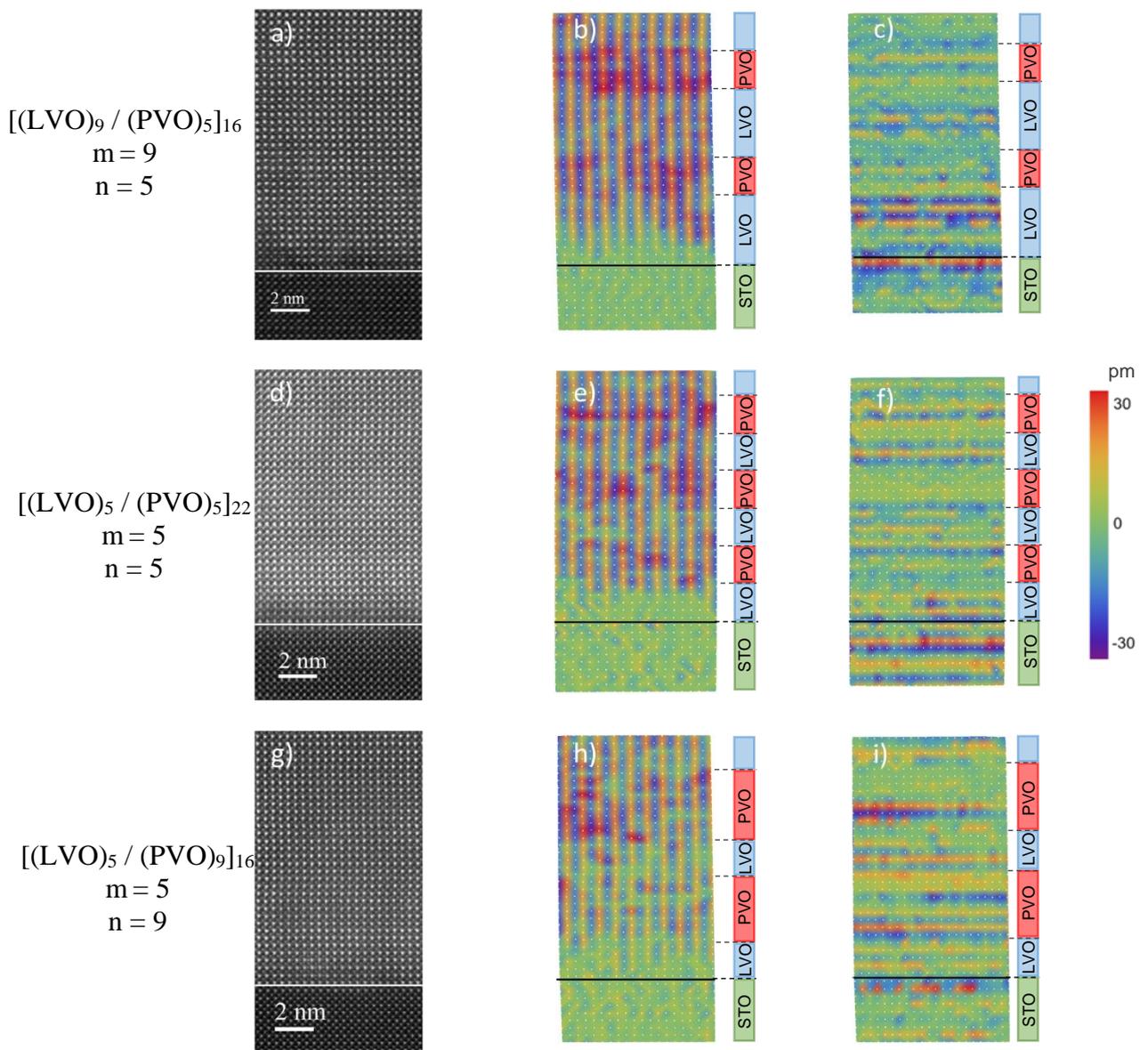


Figure 136 : Analyses des déplacements des terres rares à l'interface avec le substrat pour les superréseaux  $(LVO)_9 / (PVO)_5$  (a), b), c)),  $(LVO)_5 / (PVO)_5$  (d), e), f)) et  $(LVO)_5 / (PVO)_9$  (g), h), i)). L'étude a été réalisée sur des variants  $V_{II}$ . Les images STEM HAADF avec les zones analysées sont données en a), d) et g). Les cartes b), e) et h) sont les analyses des déplacements hors plan. Les cartes c), f) et i) sont les analyses des déplacements dans le plan. Les lignes blanches ou noires marquent l'interface avec le substrat. Ce dernier est en partie basse des images.

plan des terres rares ayant été utilisée est mise en arrière-plan. Le motif réel déterminé grâce aux oscillations RHEED est indiqué au-dessus.

Sur ces trois superréseaux une même tendance des déplacements est observable. Le déplacement des terres rares a tendance à augmenter quand il s'agit de Pr et à diminuer lorsqu'il s'agit de La, conduisant finalement à une oscillation dépendant du motif. Les variations sont cohérentes avec les déplacements présents dans les matériaux massifs et observés sur les films minces de LVO et PVO. Le déplacement de Pr dans PVO massif est légèrement plus grand que celui de La dans LVO massif, 24 pm et 17 pm respectivement. Avec la projection sur l'axe de zone utilisé pour nos images TEM et STEM cela correspond à un déplacement observable de 21 pm pour Pr et 14 pm pour La. Les films minces (chapitre précédent) présentent des déplacements de 13 - 14 pm pour Pr et 11 - 12 pm pour La (après une transition à l'interface). Dans les superréseaux il est évident en Figure 137 que l'interface avec le STO est accompagnée

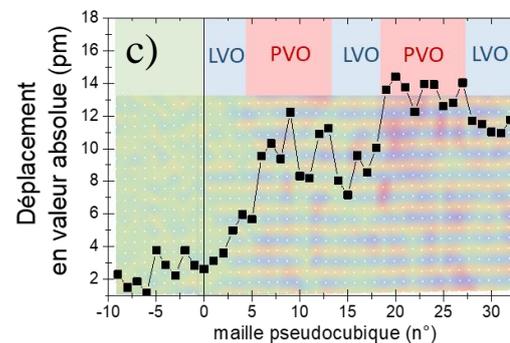
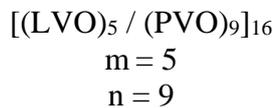
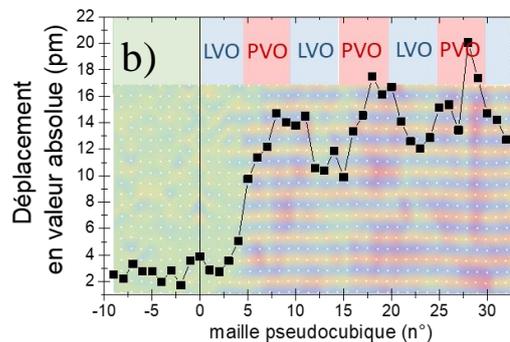
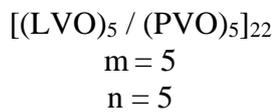
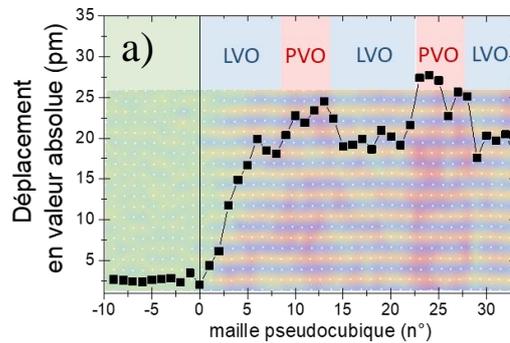
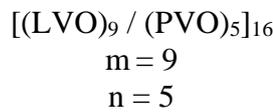


Figure 137 : Déplacement hors plan en valeurs absolues des terres rares en fonction du nombre de maille pseudocubique déposé. L'origine est placée à la dernière ligne de Sr du substrat. Chaque valeur de déplacement est moyennée sur le déplacement de 22 terres rares. Ces profils sont donnés pour les superréseaux  $(\text{LVO})_9 / (\text{PVO})_5$  en a),  $(\text{LVO})_5 / (\text{PVO})_5$  en b) et  $(\text{LVO})_5 / (\text{PVO})_9$  en c). Les analyses des déplacements hors-plan correspondantes aux profils sont données en arrière-plan ainsi qu'un schéma des motifs réels des superréseaux.

d'une transition du déplacement des terres rares. Mais une telle transition existe également aux interfaces entre LVO et PVO. En considérant cela, la détermination des déplacements propres de Pr et La dans les superréseaux est complexifiée, il est nécessaire de prendre les valeurs après la transition avec le STO et hors des transitions entre PVO et LVO. Enfin le déplacement détecté dans le STO (bruit de fond) est soustrait. Des amplitudes de déplacement du même ordre de grandeur que ceux attendus ont ainsi été obtenues pour ces superréseaux, elles sont résumées en Tableau 18.

| Superréseau  | Déplacement La | Déplacement Pr |
|--|----------------|----------------|
| [(LVO) <sub>9</sub> / (PVO) <sub>5</sub> ] <sub>16</sub> | 17 pm          | 24 pm          |
| [(LVO) <sub>5</sub> / (PVO) <sub>5</sub> ] <sub>22</sub> | 11 -12 pm      | 14 - 15 pm     |
| [(LVO) <sub>5</sub> / (PVO) <sub>9</sub> ] <sub>16</sub> | 7 – 8 pm       | 10 – 11 pm     |

Tableau 18 : Résumé des amplitudes de déplacements de La et Pr observées sur les superréseaux. Incertitude de mesure d'au moins 5pm.

Ces amplitudes dépendent fortement du cliché STEM analysé. La résolution des images STEM et la possibilité d'avoir deux variants différents dans l'épaisseur de la lame mince observée peuvent être à l'origine de ces variations d'un superréseau à un autre. Nous ne pouvons donc comparer les amplitudes de déplacements obtenues sur différentes images. Néanmoins nous vérifions que le déplacement de Pr est toujours plus élevé que celui de La et ces observations nous apportent des éléments intéressants sur l'adaptation des structures dans les superréseaux et en particulier sur les phénomènes aux interfaces. La transition de STO à LVO film mince est d'environ 6 mailles pseudocubiques, cette transition semble être de même épaisseur dans les superréseaux. La détermination de cette transition est plus complexe avec l'ajout à proximité d'une transition de LVO à PVO. Ces dernières sont plus rapides, elles sont de l'ordre de 2-3 mailles pseudocubiques.

En résumé l'étude présentée ici sur des variants  $V_{II}$  permet de retrouver une cohérence entre les films minces et les superréseaux. L'épitaxie obtenue de LVO et PVO en superréseau assure une continuité de la microstructure et donc de variant d'un matériau à un autre. Les transitions observées sur les déplacements  $X_5^-$  et le lien étroit liant déplacement des terres rares et rotations des octaèdres d'oxygène dans les  $RVO_3$  impliquent sans aucun doute l'existence de transitions progressives des amplitudes de rotations de  $VO_6$  aux interfaces [149]. De telles transitions peuvent fortement modifier les propriétés physiques des superréseaux. Pour un superréseau [(LVO)<sub>1</sub>/(PVO)<sub>1</sub>], l'existence de transitions de l'ordre de 2-3 mailles pseudocubiques à chaque interface LVO/PVO signifie l'adoption d'un déplacement identique de La et Pr sur la totalité du superréseau. L'amplitude de ce déplacement se situant entre celui de PVO seul et celui de LVO seul. Un tel phénomène réduirait la polarisation ferroélectrique du superréseau. Dans notre étude de la ferroélectricité hybride impropre ce sont les variants  $V_{III}$  qui sont porteurs de la polarisation. L'étude de ce variant est donc intéressante, en particulier pour en analyser les déplacements de terres rares et vérifier l'existence et l'épaisseur des transitions. Malheureusement, aucune régions de  $V_{III}$  n'a pu être observé par STEM et TEM sur nos superréseaux épitaxiés sur STO.

## 2.4 Observation des variants sur DyScO<sub>3</sub> avec électrode de La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> (LSTO)

Nous abordons ici la microstructure et la caractérisation des variants pour le superréseau [(LVO)<sub>5</sub>/(PVO)<sub>5</sub>]<sub>22</sub> épitaxié avec une électrode inférieure de LSTO (15nm). Nous savons que l'épitaxie de LVO sur DSO(110) peut favoriser le variant V<sub>III</sub> [102], mais une première croissance d'un film mince de LVO sur DSO par MBE assistée par ozone a conduit à un variant V<sub>I</sub>/V<sub>II</sub> unique (équivalent à l'orientation de DSO). Nous avons souhaité vérifier l'impact de l'électrode de LSTO sur ces variants et analyser si elle pouvait conduire à l'obtention d'un variant V<sub>III</sub> prédominant. Les observations par microscopie électronique ont été réalisées selon l'axe de zone [-110] de DSO. L'axe long de la maille orthorhombique de DSO est donc dans le plan image : le variant équivalent au substrat est V<sub>II</sub>. Les observations sont faites sur le même microscope que les observations déjà présentées sur les films minces et sur les superréseaux déposés sur STO. La configuration est inchangée.

La Figure 138 présente trois vues transverses de la lame mince à différents grossissements. Sur ces vues, les matériaux (DSO, LSTO et le superréseau noté SL) ainsi que leurs interfaces sont nettement discernables grâce aux différences de contrastes. Les épaisseurs et la cristallinité de LSTO et du superréseau sont homogènes. Des FFTs locales type faites sur DSO, LSTO et SL (régions entourées sur clichés STEM) sont ajoutées. Les spots de diffraction dus à la maille pseudocubique (ou cubique pour le LSTO) sont entourés en blanc. Les spots supplémentaires, attribués à la maille orthorhombique, sont entourés de la couleur du variant correspondant, vert pour V<sub>II</sub> et orange pour V<sub>I</sub>. La FFT sur DSO est bien celle d'une observation selon [-110]<sub>DSO</sub>, soit celle correspondante à un variant V<sub>II</sub>. La FFT sur LSTO ne comporte pas de spots autres que ceux d'une maille pseudocubique. La symétrie de LSTO est donc celle de la maille cubique de STO épitaxiée sur DSO, soit une maille orthorhombique avec un volume d'une maille pseudocubique<sup>8</sup>. La FFT sur le superréseau est celle d'un variant V<sub>I</sub> avec un spot supplémentaire au centre de ceux de la maille pseudocubique. Les axes longs de LVO et PVO sont donc selon l'axe de zone des images [-110] DSO ([001]<sub>o</sub> ⊥ [001]<sub>o DSO</sub> et ([001]<sub>o</sub> ⊥ [110]<sub>o DSO</sub>).

Afin de sonder l'orientation des mailles orthorhombiques de LVO et PVO dans le superréseau, les mesures de FFT ont été réalisées localement sur l'ensemble du superréseau et pour les 3 images. Les variants ainsi déterminés sont inscrits sur les trois vues (V<sub>I</sub> en orange, V<sub>II</sub> en vert et V<sub>III</sub> en bleu). Les parois de ces variants sont placées à l'aide des FFT locales et de la présence de contraste sur les vues transverses, les parois sont représentées en pointillés rouges. Un variant V<sub>I</sub> pratiquement unique a ainsi été observé. Les variants V<sub>II</sub> et V<sub>III</sub> sont sporadiques, ils ne constituent pas de domaines sur l'épaisseur totale du superréseau et ne sont visibles que sur l'une des vues transverses. L'observation de ce variant V<sub>I</sub> ici est en accord avec les observations faites en XRD et présentées en Annexe C. Ces observations sont à l'opposé de celles réalisées sur le film mince de LVO épitaxié sur DSO. Pour ce dernier, un variant unique V<sub>II</sub> avait été

<sup>8</sup> Contraint par épitaxie sur DSO la maille de LSTO (assimilable à STO) se comprime hors plan. Son paramètre de maille hors plan est mesuré en Annexe C par XRD :  $c = 3,819\text{Å}$ . Le paramètre dans le plan est celui de DSO :  $a = 3,950\text{Å}$ .

obtenu  $([001]_{\text{LVO}} \parallel [001]_{\text{DSO}} \text{ et } ([001]_{\text{LVO}} \perp [110]_{\text{DSO}})$ . Cette différence notable de variant peut être attribuée à la présence de l'électrode de LSTO.

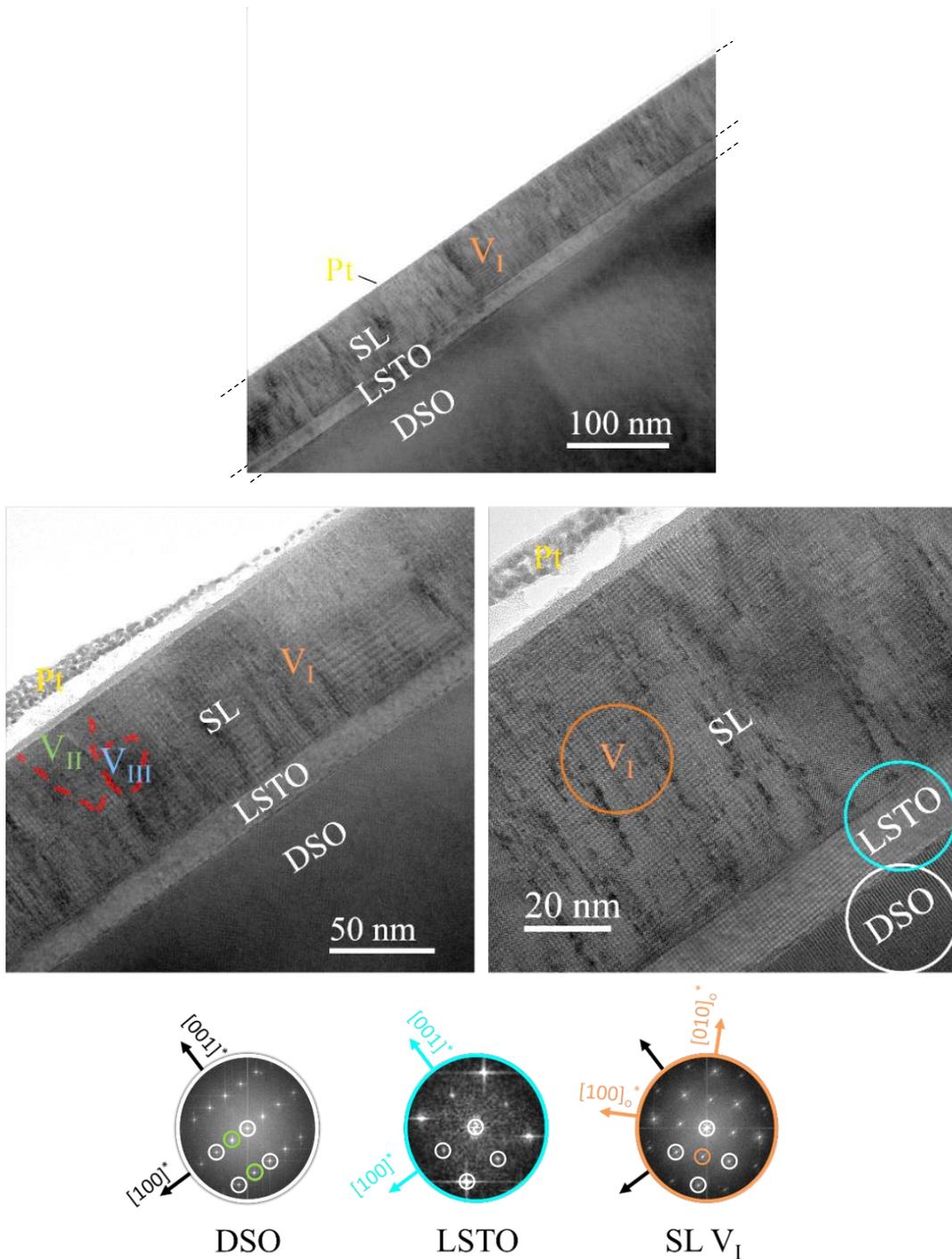


Figure 138 : Vues transverses TEM du superréseau  $[(\text{LVO})_5 / (\text{PVO})_5]_{22}$  déposé sur DSO avec une électrode inférieure de LSTO. L'axe de zone est selon  $[-110]$  du substrat. Les variants présents dans le superréseau ont été déterminés par FFT et sont indiqués sur les vues transverses. Un variant est pratiquement unique, il s'agit de V<sub>I</sub>. Les interfaces entre les variants sont indiquées en pointillés rouges. Les FFTs sur DSO, LSTO et le variant V<sub>I</sub> du superréseau sont également données.

Nous pouvons émettre l'hypothèse que l'électrode de LSTO joue un rôle tampon entre DSO et le superréseau. Aucun déplacement de terres rares ou de rotations d'octaèdres d'oxygène n'existant dans LSTO ceux-ci disparaissent après la transition avec DSO. Dans ce cas, le superréseau sur LSTO n'est soumis qu'au désaccord de maille dans le plan d'épitaxie. Sans l'électrode, ce même superréseau déposé sur DSO est non seulement soumis au désaccord de maille mais également à la microstructure de DSO. Cela montrerait l'importance de la microstructure du substrat dans la sélection des variants. L'emploi simultané d'un substrat pérovskite avec d'importants déplacements atomiques (comme DSO) avec une couche tampon cubique proche de la pérovskite idéale (comme STO ou LSAT) peut être une méthode pour favoriser de nouvelles orientations de dépôts. L'inverse, combinant un substrat cubique avec une couche tampon avec déplacements atomiques serait également envisageable.

Pour conclure, les croissances des  $RVO_3$  sur DSO(110) par MBE assistée par ozone ont permis d'obtenir des matériaux remarquablement épitaxiés. Malheureusement ces croissances, avec ou sans électrode, n'ont jamais données un variant  $V_{III}$  en proportion intéressante pour la ferroélectricité hybride impropre. Il est possible que la température employée pour les dépôts ( $920^\circ\text{C}$ ) ne favorise pas ce variant, des températures de dépôt plus faibles pourraient être testées à l'avenir.

## 2.5 Observation des variants sur LSAT avec électrode de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$

Le dernier substrat testé est LSAT(001), une pérovskite cubique (sans déplacements atomiques). Le superréseau déposé est  $[(LVO)_5/(PVO)_5]_6$  avec une électrode inférieure de LSTO (15nm). Sa caractérisation structurale et électrique est décrite en Annexe D. L'étude des variants de ce superréseau est faite à l'aide d'observations TEM détaillées ici. La lame mince observée est préparée de sorte que l'axe de zone étudié soit selon [010] du LSAT. Des vues à différents grandissements sont montrées en Figure 139. Les différences de contraste nous permettent de visualiser les interfaces entre LSAT, LSTO et le superréseau (noté SL). Des FFT locales ont été faites sur les vues TEM au niveau de LSAT (cercle blanc), LSTO (cercle bleu cyan) et du superréseau (cercles orange et vert), elles sont montrées en dessous des clichés TEM. Sur les FFT les pics dus à la symétrie des mailles cubiques (ou pseudocubiques) sont entourés en blanc, les pics supplémentaires des variants du superréseau sont entourés dans leur couleur respective (vert pour le variant  $V_{II}$  et orange pour le variant  $V_I$ ).

Les clichés de diffraction sur LSAT et LSTO ne présentent pas de pics autres que ceux d'une symétrie cubique. Deux clichés de diffraction distincts sont obtenus sur le superréseau, ils sont attribués aux variants  $V_{II}$  et  $V_I$ . Ces variants sont présent dans des régions propres, leurs interfaces sont représentées en pointillés rouges sur les clichés TEM. Le variant  $V_{III}$  n'est pas observé par FFT sur le superréseau.

En conclusion nous retrouvons sur LSAT les variants prédominants déjà observés sur STO à savoir  $V_I$  et  $V_{II}$ . La présence de l'électrode de LSTO ne doit pas ici impacter les variants puisque ni LSAT ni LSTO ne présente de déplacements atomiques. L'obtention d'un variant  $V_{III}$  dominant reste donc hypothétique, l'emploi d'un substrat DSO(001) reste une voie à

explorer pour les prochains travaux. Sur l'ensemble de nos superréseaux, seuls ceux déposés sur STO(001) sont constitués d'une part non négligeable de  $V_{III}$ , il est donc particulièrement intéressant d'en étudier les propriétés ferroélectriques.

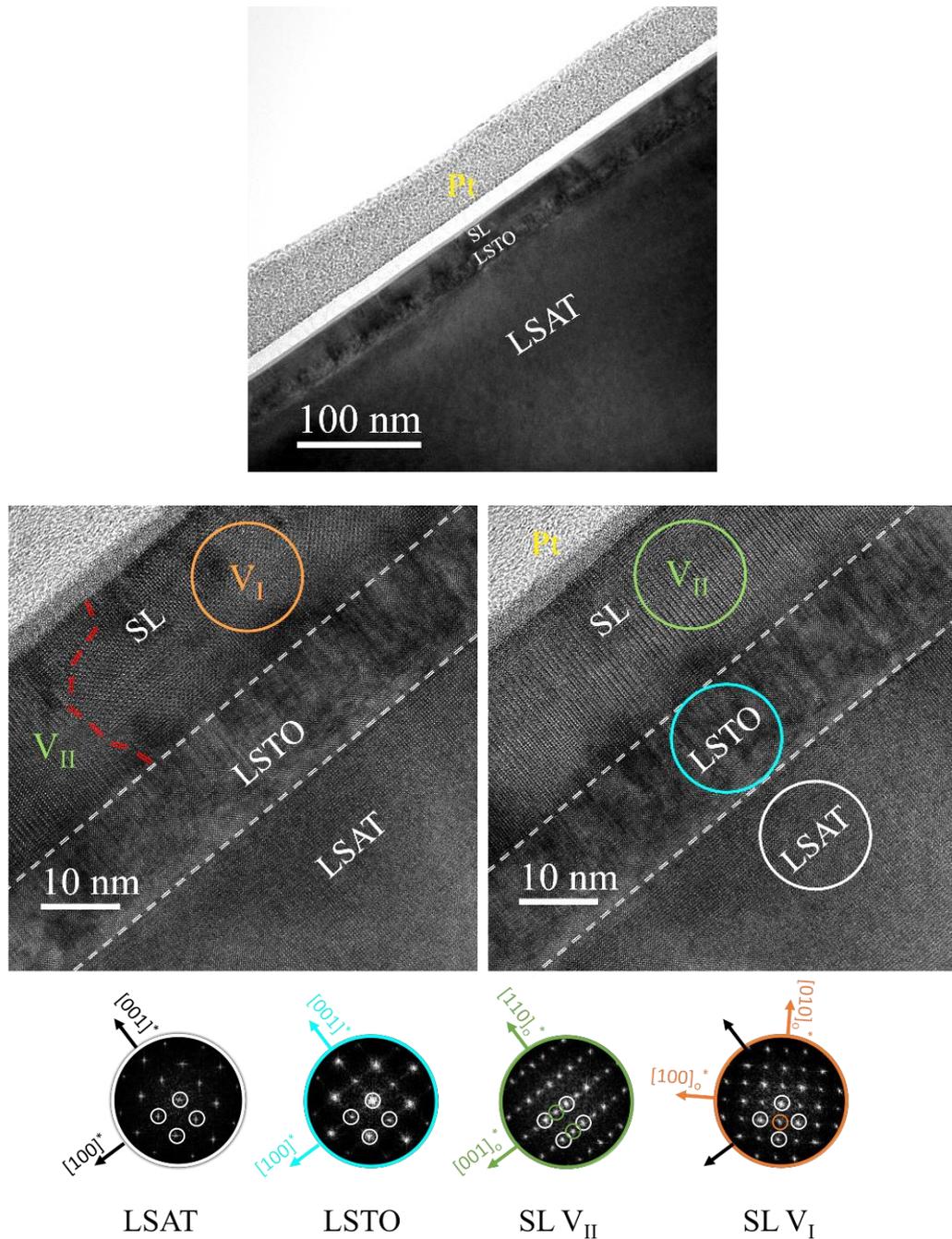


Figure 139 : Vues transverses TEM du superréseau  $[(LVO)_5 / (PVO)_5]_6$  déposé sur LSAT avec une électrode de LSTO. L'axe de zone est selon la direction  $[010]$  de LSAT. Un contraste est visible entre les différents matériaux, les interfaces sont surlignées par les pointillés blancs sur les images au grandissement le plus élevé. Des FFTs faites sur LSAT, LSTO et les variants  $V_I$  et  $V_{II}$  du superréseau sont montrées. Les zones des variants déterminées par FFT sont indiquées sur les images TEM et les interfaces entre variants indiquées en pointillés rouges.

### 3. Propriétés magnétiques des superréseaux sur SrTiO<sub>3</sub>

Nous discutons ici de l'évolution des propriétés magnétiques des superréseaux avec la composition de ceux-ci. Cette étude est possible avec les deux séries de superréseaux déposés sur STO.

#### 3.1 Variation d'aimantation en température et Température de Néel

Les mesures d'aimantation en fonction de la température ( $M$  vs  $T$ ) sont faites avec un SQUID VSM et montrées en Figure 140 a) pour la série de superréseaux [(LVO)<sub>m</sub> / (PVO)<sub>5</sub>] et b) pour la série [(LVO)<sub>5</sub> / (PVO)<sub>n</sub>]. Les mesures sur les films minces de PVO et LVO sont

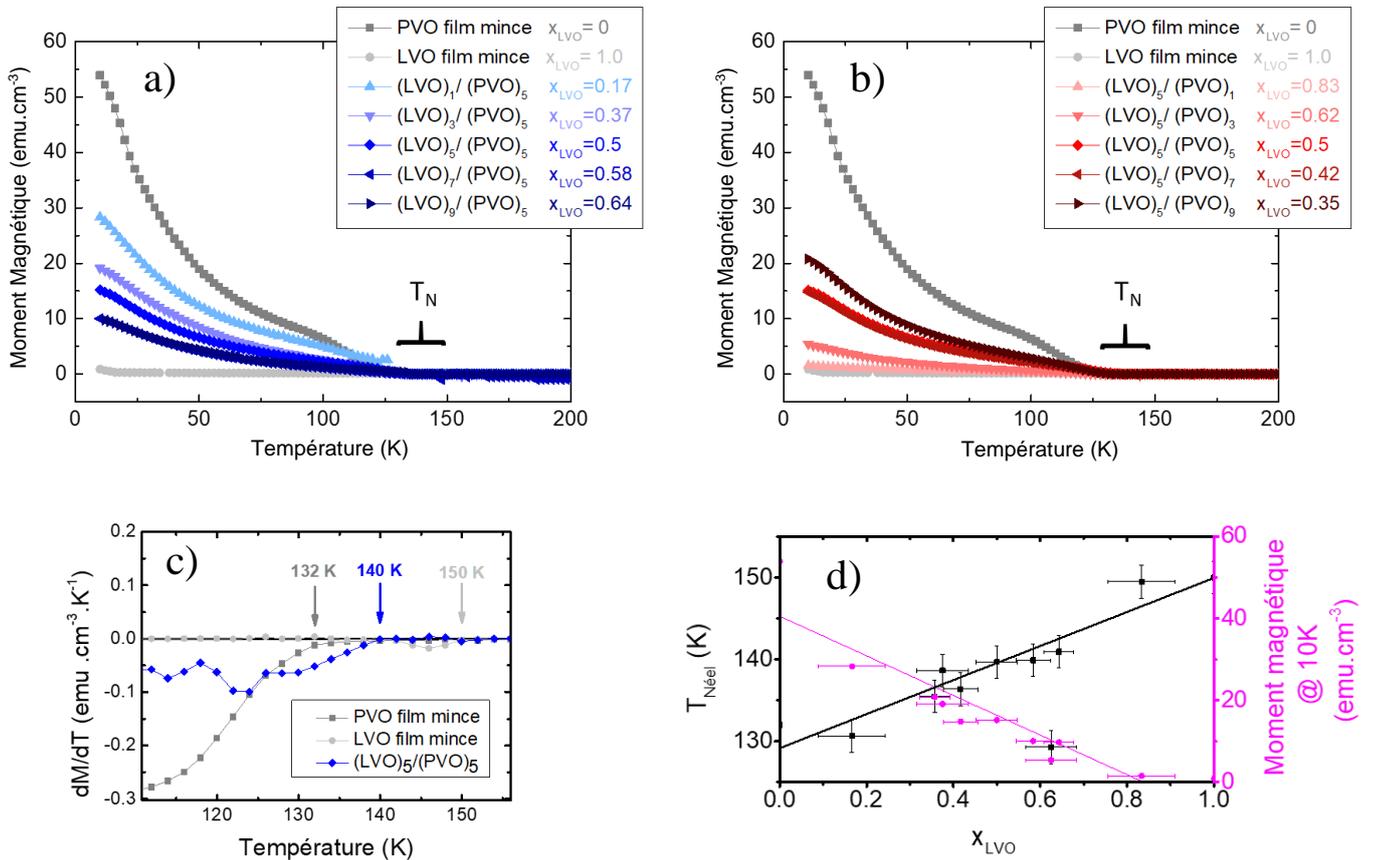


Figure 140 : Mesures d'aimantation dans le plan en fonction de la température pour les superréseaux n = 5 a) et m = 5 b). Les mesures sont faites en mode Field Cooling avec un champ magnétique de refroidissement  $H = 5000$  Oe. L'acquisition est faite sous  $H = 50$  Oe et en température croissante. Les mesures sur les films minces de PVO et LVO sont ajoutées en gris. La détermination des  $T_N$  est réalisée en dérivant l'aimantation par rapport à la température. Un exemple est donné en c) avec le superréseau (LVO)<sub>5</sub> / (PVO)<sub>5</sub> en bleu et les films minces de PVO et LVO. Les  $T_N$  ainsi obtenues pour les superréseaux et les films sont tracées en fonction de  $x_{LVO}$  en d) (points et fit linéaire noirs). Sur le même graphique est reporté le moment magnétique à 10K (points et fit linéaire roses).

ajoutées en gris foncé et gris clair respectivement. Les mesures sont réalisées en chauffant l'échantillon sous un champ magnétique  $H = 50$  Oe appliqué dans le plan, après avoir refroidi l'échantillon sous un champ magnétique  $H = 5000$  Oe (Méthode Field Cooling (FC)). La région des  $T_N$  est indiquée par les accolades, entre 129 K et 150 K, ce qui correspond à la région des  $T_N$  de PVO en film mince ( $T_{N\text{PVO}} = 132$  K) et de LVO en film mince ( $T_{N\text{LVO}} = 150$  K).

La  $T_N$  de chaque superréseau est déterminée en analysant la dérivée de la courbe  $M(T)$ . Un exemple de  $dM/dT$  tracé en fonction de  $T$  est montré en Figure 140 c) pour le superréseau  $(\text{LVO})_5/(\text{PVO})_5$  (en bleu) et pour les deux films minces (PVO et LVO en gris foncé et gris clair respectivement). Dans cet exemple, la  $T_N$  relevée est de 140 K pour ce superréseau de composition relative en LVO  $x_{\text{LVO}} = 0,5$ . Cette  $T_N$  est comprise entre celles des 2 matériaux en film minces (132K pour PVO et 150K pour LVO). Notons qu'une seule  $T_N$  est visible pour les superréseaux, et cela pour l'ensemble des superréseaux sans distinction possible avec l'épaisseur des motifs. Les matériaux du superréseaux semblent adopter un comportement magnétique global. Un tel comportement est observé dans les matériaux dopés en volume comme le montre l'étude faite sur  $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{VO}_3$  par M. Reehuis *et al.* [48]. Ce comportement global est étudié plus en détails.

Les  $T_N$  des superréseaux des deux séries sont présentées en Figure 140 d) (points noirs) ainsi que leur moment magnétique mesurés à 10K (points roses) en fonction de la composition relative en LVO,  $x_{\text{LVO}}$ . Cela revient à considérer les superréseaux comme des matériaux dopés  $\text{La}_x\text{Pr}_{1-x}\text{VO}_3$  et à les étudier comme tels. L'augmentation de  $T_N$  avec  $x_{\text{LVO}}$  est évidente sur ce graphique et cohérente avec l'hypothèse d'une évolution de la  $T_N$  avec la composition des superréseaux. Seul un superréseau s'éloigne fortement de la valeur attendue, celui pour  $x_{\text{LVO}} = 0,62$  soit le superréseau  $[(\text{LVO})_5 / (\text{PVO})_3]$  ( $T_N = 129,3$  K au lieu de 140 – 141 K). Cela est étonnant puisque ce superréseau ne présente pas d'anomalie structurale et/ou chimique (XRD, XRR, XPS ... etc). En revanche, le superréseau ayant un défaut de composition ( $x_{\text{LVO}} = 0,833$ ) présente une  $T_N$  cohérente par rapport à celles des autres superréseaux. Nous écartons le superréseau  $x_{\text{LVO}} = 0,62$  pour l'analyse. Une régression linéaire (en noir) conduit à l'équation :

$$T_N = 129,2 + 20,8 \cdot x_{\text{LVO}}$$

Ce fit linéaire donne donc :

- ◆ Pour  $x_{\text{LVO}} = 0$  :  $T_N = 129,2$  K
- ◆ Pour  $x_{\text{LVO}} = 1$  :  $T_N = 150,0$  K

Ces deux valeurs correspondent assez bien aux valeurs de  $T_N$ , de PVO et LVO en film mince, respectivement 132K et 150K. De la même manière une régression linéaire du moment magnétique enregistré à 10K en fonction de la température est réalisée. Ce fit est visible en rose en Figure 140 d). Cette régression linéaire tend vers des aimantations négatives à  $x_{\text{LVO}}=1$ , la cause est attribuée à la très faible aimantation de LVO augmentant l'importance des erreurs de mesure. La diminution du moment magnétique avec  $x_{\text{LVO}}$  est également évident et que ce soit la  $T_N$  ou le moment magnétique, l'évolution, reste relativement linéaire.

En conclusion, une unique  $T_N$  est observée dans les superréseaux, correspondant à une température moyenne pondérée de celles de LVO et PVO en films minces. Cette évolution de

$T_N$  avec la concentration est typiquement ce que l'on peut observer sur des dopages volumiques de matériaux magnétiques comme les vanadates de terres rares [153]. Un échange entre voisins existe donc entre les matériaux de ces superréseaux et le comportement observé peut être décrit comme celui d'un dopage géométriquement confiné. L'épaisseurs du motif en tant que telle ne semble pas impacter les propriétés des superréseaux, c'est leur composition relative qui joue. Il pourrait être intéressant d'étudier des superréseaux aux motifs plus grands pour vérifier quelle est la limite d'épaisseur au comportement magnétique global.

### 3.2 Mesure d'aimantation en fonction du champ magnétique

Pour poursuivre l'étude des propriétés magnétiques des superréseaux, des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique ont été réalisées à l'IJL sur un SQUID VSM 7T. Le champ magnétique maximal de 7T s'est révélé insuffisant pour saturer les matériaux. Une mesure de l'aimantation en fonction du champ magnétique a donc été réalisée au CRISMAT sur un SQUID VSM capable de délivrer un champ de 14T. Cette mesure, effectuée à 10K et dans le plan, sur le superréseau  $[(LVO)_5/(PVO)_5]_{22}$ , est montrée en Figure 141. Un agrandissement sur l'ouverture de l'hystérèse y est ajouté.

En raison d'un important défaut de mesure (hystérèse non refermée en champ positif), il est impossible de conclure sur l'aimantation rémanente et le champ de saturation. On peut néanmoins évaluer le champ coercitif à  $H_c \approx 0,1 T$ . A la différence des films minces, un seul

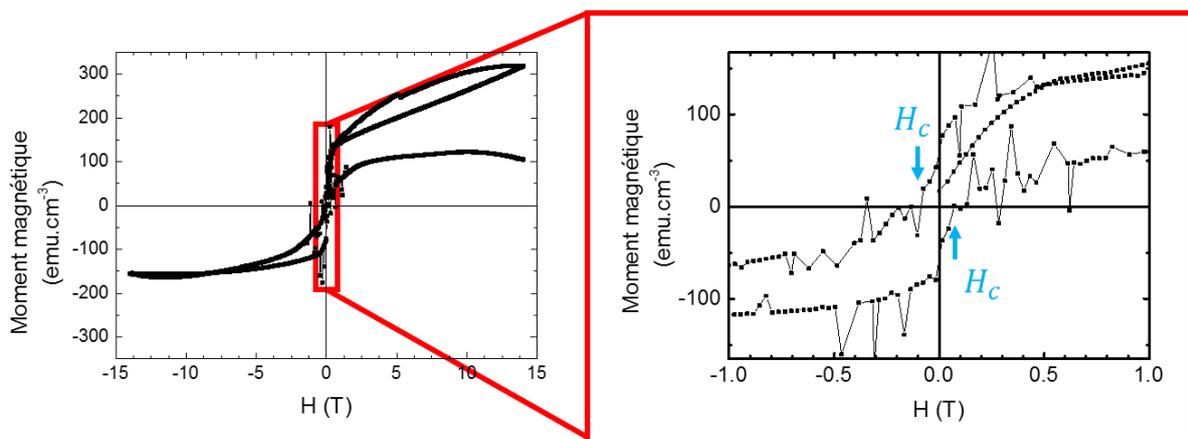


Figure 141 : Mesure du moment magnétique en fonction du champ magnétique  $H$  appliqué dans le plan pour le superréseau  $(LVO)_5/(PVO)_5$ . L'hystérèse n'est pas fermée. Seul le champ coercitif est déterminé par cette mesure (flèches bleues).

champ coercitif est observé sur ce superréseau. Finalement cette valeur de champ coercitif est similaire à celle observée sur le film mince de LVO ( $H_{c-1} \approx 0,1 T$ ). Le champ coercitif est deux fois plus élevé pour le film mince de PVO ( $H_{c-1} \approx 0,2 T$ ).

Cette mesure constitue une étude préliminaire, de nouvelles mesures sur les superréseaux sont nécessaires en particulier pour étudier la saturation d'aimantation des superréseaux et l'évolution des propriétés antiferromagnétiques des superréseaux en fonction de leurs motifs.

## 4. Conclusion du chapitre

La technique MBE assistée par ozone a donc été utilisée dans ce travail pour la croissance de superréseaux  $[(LVO)_m/(PVO)_n]$ , en s'appuyant sur nos résultats préalables obtenus pour la croissance de films minces de LVO et PVO. La recherche de ferroélectricité hybride impropre dans les superréseaux requiert d'être particulièrement vigilant à certains aspects essentiels : les superréseaux doivent être parfaitement épitaxiés, leurs interfaces doivent être nettes et abruptes pour maximiser la polarisation, le nombre de mailles dans chaque couche de LVO et PVO doit être impair, et le variant  $V_{III}$  doit être présent.

Les superréseaux ont été synthétisés en utilisant les paramètres de croissance ( $T_{substrat}$  et  $P_{O_3}$ ) déterminés pour les croissances 2D couche-par-couche des films minces sur STO. Ce mode de croissance présente en effet deux avantages notables : (i) la surface de croissance plane permet d'optimiser la netteté des interfaces, (ii) les oscillations d'intensité RHEED permettent de contrôler les motifs des superréseaux. Les paramètres de croissance ainsi choisis ( $P_{O_3} = 7 \cdot 10^{-7}$  mbar et  $T_{substrat} = 850^\circ\text{C} - 920^\circ\text{C}$ ) ont permis de reproduire ces croissances 2D couche-par-couche pour les superréseaux. Le contrôle des motifs à la maille pseudocubique prêt pour LVO et PVO est possible grâce aux nettes oscillations d'intensité RHEED. La synthèse a été exclusivement focalisée sur les motifs impair-impair requis pour l'émergence de la ferroélectricité hybride impropre. Les corrections de vitesses de dépôt en début de croissance (3-4 premiers motifs) se sont révélées efficaces pour respecter le motif choisi, comme cela a été confirmé par les caractérisations structurales. Il est en revanche possible que ces erreurs d'épaisseur des premiers motifs engendrent une certaine rugosité des interfaces malgré l'emploi de substrats avec terminaison spécifique (STO terminé  $\text{TiO}_2$  par exemple). Il est envisageable d'améliorer le programme de dépôt pour permettre le contrôle et la correction en temps réel des séquences des dépôts. Ceci pourrait éviter la diminution de qualité structurale des superréseaux due à ces réglages en début de croissance.

Malgré ces imprécisions en début de croissance, les caractérisations structurales des superréseaux ont révélé des structures épitaxiales remarquables, aussi bien sur STO- $\text{TiO}_2$  que sur DSO(110) et LSAT(001). Sur l'ensemble des superréseaux étudiés, un seul déposé sur STO- $\text{TiO}_2$  présente des défauts structuraux sévères ( $[(LVO)_5/(PVO)_1]_{36}$ ). Les analyses par XRD en géométrie spéculaire conduisent à des épaisseurs de motif cohérentes avec les motifs souhaités, l'écart étant toujours inférieur ou égal à 0,6 mailles pseudocubiques. Les caractérisations chimiques à l'échelle atomique (EELS) indiquent des interfaces relativement nettes entre LVO et PVO, mais pratiquement toujours avec un mélange apparent de Pr et La sur 1 maille pseudocubique. Cette observation ne semble pas correspondre à une interdiffusion entre La et Pr, mais plutôt à une rugosité des interfaces, potentiellement liée à la fois aux erreurs de motifs en début de croissance et aux erreurs de motifs résiduelles après correction. Il est aussi possible que ce mélange apparent de La et Pr sur une maille soit la conséquence d'une limite de résolution spatiale du faisceau EELS.

De manière générale, nous pouvons conclure à la très bonne qualité épitaxiale des superréseaux, dont les interfaces présentent une rugosité maximale d'une maille pseudocubique. Les déformations dans le plan sont en accord avec l'adoption du paramètre du substrat et les déformations hors plan sont parfaitement cohérentes avec la réponse élastique attendue pour ces matériaux.

Le déplacement des terres rares  $X_5^-$  a été caractérisé dans ces superréseaux comme précédemment dans les films minces de LVO et PVO. Ce déplacement existant nativement dans les vanadates de terres rares est conservé dans les superréseaux  $[(LVO)_m/(PVO)_n]$ . L'amplitude du déplacement des terres rares est plus élevée pour Pr dans PVO que pour La dans LVO. Cette différence d'amplitude semble également exister dans les superréseaux avec une transition à chaque interface LVO/PVO. Ces transitions ont une épaisseur de l'ordre de 2-3 mailles pseudocubiques. Les superréseaux aux motifs plus fins que cette transition pourrait être caractérisés par un déplacement unique de La et Pr. Ajoutons enfin que l'observation du déplacement  $X_5^-$  nécessite également l'existence des rotations d'octaèdres d'oxygènes (non caractérisées ici) subissant eux-mêmes une transition aux interfaces.

Le variant  $V_{III}$  a été observé, mais toujours en minorité, pour les superréseaux déposés sur STO-TiO<sub>2</sub>. Cette observation rejoint celle faite sur les films minces déposés sur STO, en particulier PVO. Ces superréseaux sur STO vérifient donc les critères nécessaires à l'émergence de ferroélectricité hybride impropre. Enfin un comportement antiferromagnétique globale de LVO et PVO est observé dans ces superréseaux avec une  $T_N$  correspondant à la moyenne des  $T_N$  de PVO et de LVO en films minces pondérée par la composition des superréseaux.

L'épitaxie du superréseau  $(LVO)_5/(PVO)_5$  sur DSO(110) avec une électrode de LSTO de 15nm entre le superréseau et le substrat semble favoriser un variant spécifique, le variant  $V_I$  si DSO peut être assimilé au variant  $V_{II}$  ( ou  $V_{II}$  si DSO est assimilable à  $V_I$ ). Cette orientation spécifique de LVO et PVO dans ce superréseau est différente de celle de LVO en film mince déposé directement sur DSO, alors  $V_{II}$  sur  $V_{II}$  (ou  $V_I$  sur  $V_I$ ). Cette différence est attribuée à la couche tampon de LSTO, annihilant les contraintes de la microstructure de DSO.

---

---

# CHAPITRE 5 : FERROELECTRICITE DANS LES SUPERRESEAUX ?

---

|  |            |
|--|------------|
| <b>CHAPITRE 5 : FERROELECTRICITE DANS LES SUPERRESEAUX ? .....</b>   | <b>211</b> |
| 1. Mesures tests : le cas idéal du PZT.....  | 214        |
| 1.1 Mesures de capacité en fonction de la tension .....  | 214        |
| 1.2 Mesure de la polarisation par PE-Loop.....   | 216        |
| 1.3 Mesure de la polarisation par PUND.....  | 218        |
| 2. Etude de la polarisation des superréseaux [(LaVO <sub>3</sub> ) <sub>m</sub> /(PrVO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ].....            | 221        |
| 2.1 Mesures I-V statique du superréseau [(LaVO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> /(PrVO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> ] .....                | 222        |
| 2.2 Mesures C(V) du superréseau [(LaVO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> /(PrVO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> ] .....                        | 224        |
| 2.3 Mesures de polarisation par PE-Loop du superréseau [(LaVO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> /(PrVO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> ] ..... | 226        |
| 2.3.1 Tests sur la fréquence des PE-Loop.....  | 227        |
| 2.3.2 Mesures de la polarisation par PE-Loop en fonction du champ magnétique H .....   | 229        |
| 2.4 Mesures de polarisation par PUND du superréseau [(LaVO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> /(PrVO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> ].....     | 233        |
| 3. Conclusion du chapitre .....  | 237        |

---

## CHAPITRE 5 : FERROELECTRICITE DANS LES SUPERRESEAUX

---

Afin d'étudier le comportement électrique des superréseaux  $(LVO)_m/(PVO)_n$ , et leur potentiel ferroélectrique, un banc de mesure a été développé durant ce travail de thèse. Ce banc, décrit en Chapitre 2, est conçu pour nous permettre de réaliser des mesures I-V, C-V, ainsi que des mesures de polarisation P-E loop et PUND. Les résultats de ces mesures sont présentés et discutés dans ce chapitre.

Avant toute chose, les dispositifs expérimentaux développés et les principes des mesures ont été testés et validés en caractérisant un matériau ferroélectrique parfaitement connu, du PZT. La première partie de ce chapitre est donc dédiée à la caractérisation de ce matériau référence.

Dans la seconde partie du chapitre, nous présentons les résultats de ce même type de mesures sur le superréseau  $(LVO)_1/(PVO)_1$  épitaxié sur STO. Ce superréseau est principalement composé de variants  $V_I$  et  $V_{II}$  non polaires, mais selon nos analyses XRD, une faible proportion de variants  $V_{III}$  est également présente. C'est ce dernier variant qui doit être porteur de la polarisation du matériau. L'étude par P-E loop et PUND de la polarisation doit permettre de nous en assurer.

## 1. Mesures tests : le cas idéal du PZT

Dans le but de vérifier la fiabilité de notre dispositif, nous avons réalisé des mesures préalables sur un matériau ferroélectrique de référence. Le matériau testé est un film mince de PZT de composition nominale  $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ . Ce matériau ferroélectrique à température ambiante ( $T_C \approx 450^\circ\text{C}$ ) est largement étudié dans la littérature [165] [166] [167] [168]. La polarisation électrique de ce matériau est rapportée entre une dizaine et plusieurs dizaines de  $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  dans la littérature. Le champ électrique coercitif est indiqué entre  $33 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$  et  $140 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Les conditions de croissance de ce matériau influent fortement sur ses propriétés électriques. Ce film de PZT a été déposé au laboratoire GREMAN à Tours par ablation laser pulsée, sur une couche de  $\text{SiO}_2$  préalablement déposée sur un substrat de  $\text{Si}(001)$ . L'empilement complet de cet échantillon est représenté en Figure 142. Le dispositif pour mesurer les propriétés du film de PZT est un condensateur plan. L'électrode inférieure est une couche de Pt intercalée entre le PZT et le  $\text{SiO}_2$ , l'adhérence du Pt sur le  $\text{SiO}_2$  est assurée par un film de  $\text{TiO}_2$ . Les électrodes supérieures en or sont déposées après des étapes de lithographie.

Les tests sont réalisés sur des électrodes de diamètre  $D$  de  $50\mu\text{m}$ ,  $100\mu\text{m}$  et  $200\mu\text{m}$ .

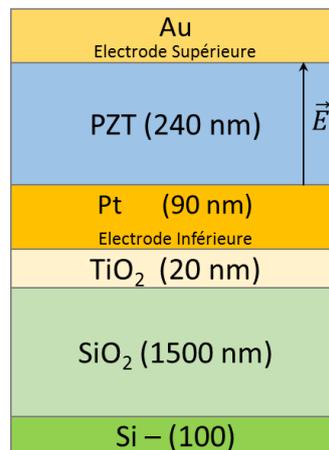


Figure 142 : Schéma de l'échantillon de PZT. La mesure électrique est faite entre l'électrode inférieure en Pt et les électrodes supérieures en Au.

### 1.1 Mesures de capacité en fonction de la tension

Des mesures de la capacité  $C$  en fonction de  $V$  sont tout d'abord réalisées sur PZT à température ambiante. Comme décrit en chapitre 2, ces mesures sont faites en faisant varier la fréquence ( $f$ ) d'un signal sinusoïdal de tension  $U_{AC} = 10 \text{ mV}_{rms}$ . L'intensité traversant le film est amplifiée par l'amplificateur courant-tension SR570 avec un gain de  $100 \mu\text{A}/\text{V}$ . L'utilisation du Lock-In Amplifier SR830 pour l'acquisition permet d'obtenir la partie imaginaire ( $I_{Imag}$ ) et la partie réelle ( $I_{Réel}$ ). La capacité  $C$  est obtenue par l'équation :  $C = \frac{1}{2\pi \cdot U_{AC}} \cdot \frac{dI_{Imag}}{df}$ . La fréquence est variée entre 2kHz et 10kHz et une rampe est appliquée à la tension continue  $U_{DC}$  de 10V à -10 V puis de -10V à 10V. Cette tension continue permet de faire varier le champ

électrique  $\vec{E}$  appliqué sur l'épaisseur du PZT (240nm), entre  $-410 \text{ kV.cm}^{-1}$  et  $410 \text{ kV.cm}^{-1}$ . Le facteur de dissipation  $\tan \delta$  peut être extrait pour chaque mesure en comparant la partie résistive (réelle) et la partie capacitive (imaginaire). Le paramètre  $\tan \delta$  peut caractériser l'existence d'éventuels courants de fuite mais il peut également faire intervenir d'autres types de phénomènes (rotation de la polarisation, déplacement de parois de domaines...)

Les résultats des mesures C-V sur PZT sont montrés en Figure 143. En Figure 143 a), c) et e) sont tracées les capacités en fonction du champ électrique pour les électrodes respectivement de  $50\mu\text{m}$ ,  $100\mu\text{m}$  et  $200\mu\text{m}$  de diamètre. Les mesures de  $\tan \delta$  en fonction du champ électrique sont montrées en Figure 143 b), d) et f).

Comme expliqué en Chapitre 2 ces mesures dites en « papillon » sont liées à l'existence de deux états de polarisation ferroélectrique distinct dans le diélectrique discriminé sous champ

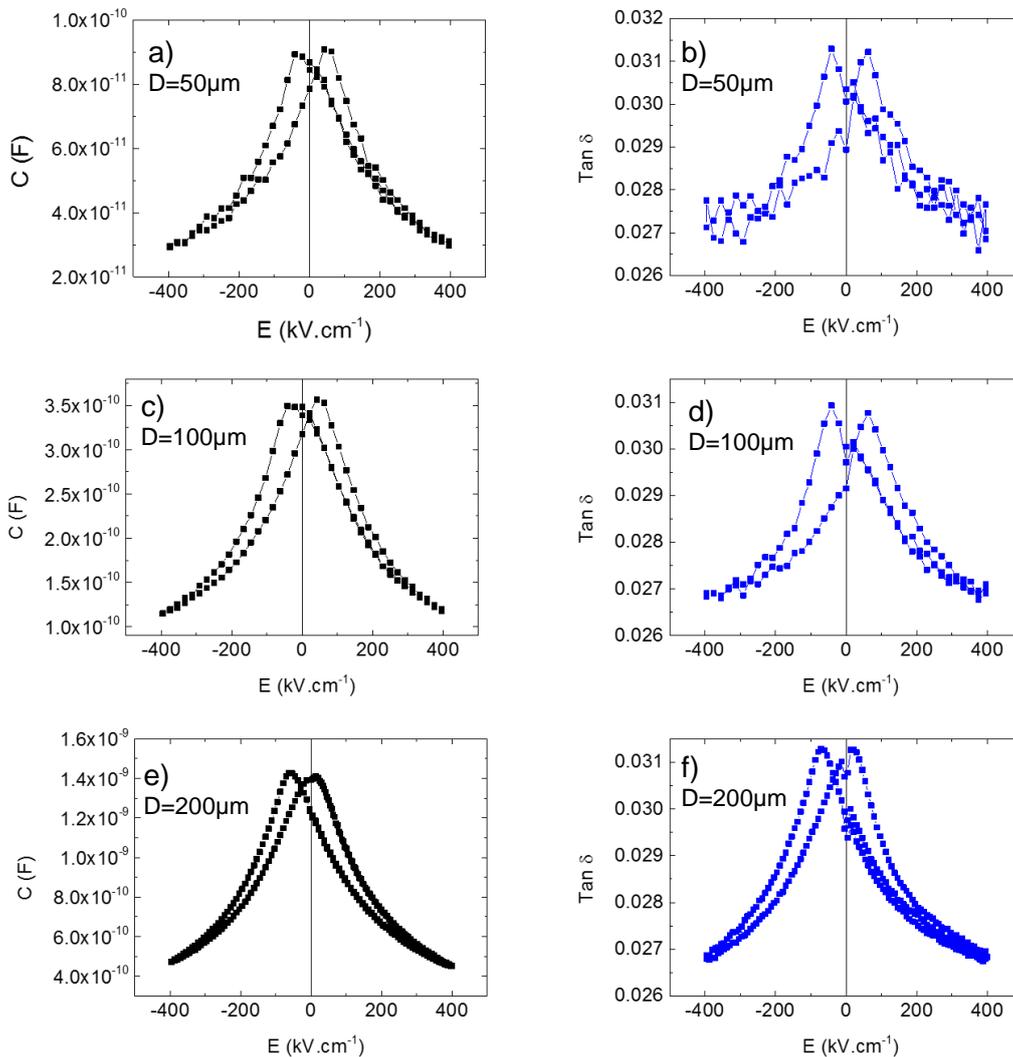


Figure 143 : Mesures C-V, tracées en fonction du champ électrique E, sur PZT pour les électrodes de  $50\mu\text{m}$  a),  $100\mu\text{m}$  c) et  $200\mu\text{m}$  e). Le facteur de dissipation est présenté en fonction de E en b), d) et f).

électrique (double puit de potentiel). Ces mesures sont donc caractéristiques d'un matériau ferroélectrique. Le champ électrique coercitif du PZT peut être évalué à  $35-40 \text{ kV.cm}^{-1}$ . Le facteur de dissipation est faible et équivalent pour les trois tailles d'électrodes, impliquant une

dispersion modérée de l'énergie par le comportement résistif. Ceci révèle peu de fuites de courant. Les mesures de  $C$  et de  $\tan \delta$  sont relativement symétriques par rapport à l'axe vertical  $E=0 \text{ kV.cm}^{-1}$ , confirmant le bon fonctionnement du dispositif de mesure et l'absence de comportement de type « diode » dans le montage électrique. Notons simplement un décrochage observé à  $E = 0 \text{ kV.cm}^{-1}$  sur les mesures de  $\tan \delta$ , lié à l'incapacité du générateur de délivrer précisément 0 V.

Il est intéressant de constater l'évolution de la capacité avec la taille des électrodes (Figure 144). Une régression linéaire (en bleu) permet de vérifier le comportement linéaire de  $C$  avec  $S$  qui suit donc la variation attendue pour le condensateur plan :

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{e} \cdot S$$

avec  $S$  la surface de l'électrode et  $e$  l'épaisseur de PZT. On peut en déduire l'absence de capacité parasite dépendant de la taille des électrodes (effets de bord pour les petites électrodes, défauts structuraux et courants de fuite pour les grands électrodes) [169]. On peut ainsi déterminer la permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) du PZT à partir de la pente de la régression linéaire Figure 144 :  $\epsilon_r \approx 380$ .

La représentation de la capacitance (ou de la constante diélectrique) en fonction d'un champ électrique appliqué permet d'avoir des informations sur les propriétés diélectriques et/ou ferroélectriques et de caractériser les champs coercitifs ou les processus de retournement de la polarisation électrique.

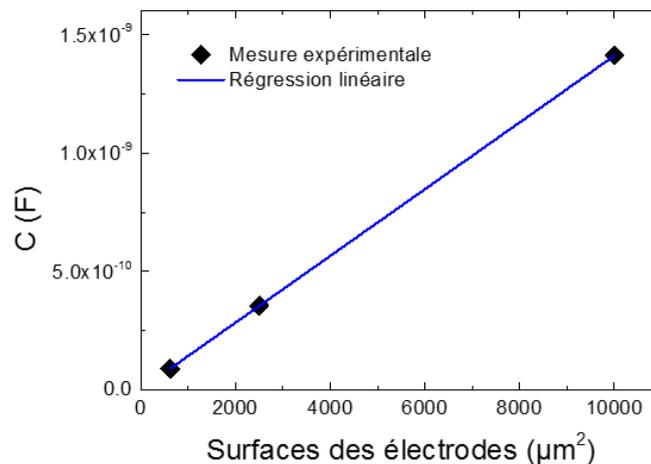


Figure 144 : Evolution de la capacité  $C$  en fonction de la surface des électrodes  $S$ . La ligne en bleu correspond à une régression linéaire.

## 1.2 Mesure de la polarisation par PE-Loop

La première mesure de la polarisation testée sur PZT est la mesure par PE-Loop. Un signal de tension triangulaire est appliqué sur le film mince par le générateur de signaux arbitraires AFG 3021b. Cette tension varie entre -10V et 10V et la fréquence du signal est fixée à 200Hz. L'amplification de l'intensité traversant le film est effectuée par l'amplificateur courant-tension SR570 avec un gain de  $100 \mu\text{A/V}$ . L'acquisition du signal est réalisée avec le Lock-In comme pour la mesure C-V précédente. Cette mesure de la polarisation par PE-Loop est la plus simple à mettre en œuvre mais elle ne permet pas de s'affranchir des courants de fuite. Les mesures réalisées sur le PZT sont données en Figure 145. Les signaux bruts de tension (en rouge) et d'intensité (en noir) sont tracés en fonction du temps pour les électrodes de  $50\mu\text{m}$  (a),  $100\mu\text{m}$  (c) et  $200\mu\text{m}$  (e). Les analyses de ces signaux sont présentées en b), d) et f) avec, en noir, l'intensité en fonction du champ électrique, et en bleu, la polarisation extraite en intégrant cette intensité.

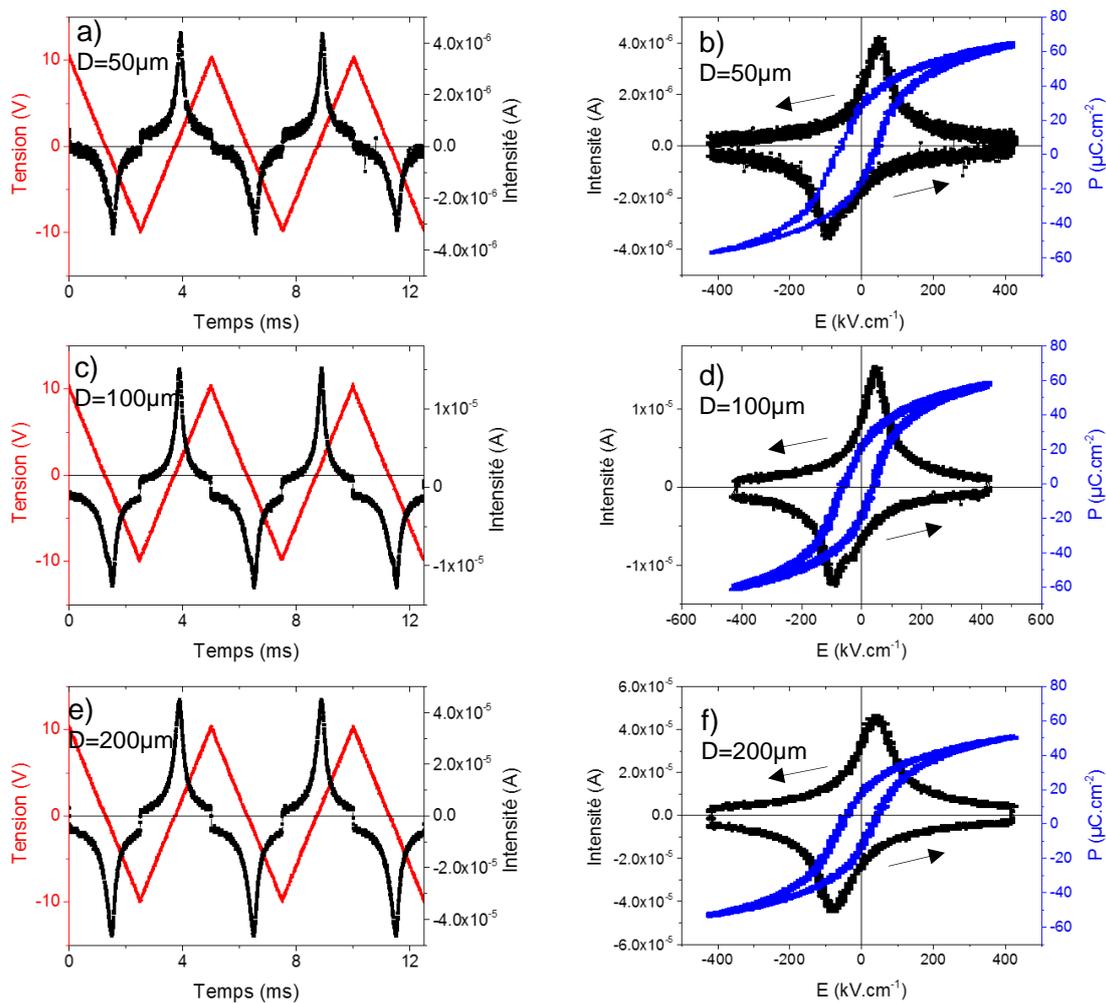


Figure 145 : Mesures PE-Loop sur PZT : signaux de tension (rouge) et d'intensité (noir) sur les électrodes de  $50\mu\text{m}$  (a),  $100\mu\text{m}$  (c) et  $200\mu\text{m}$  (e). La fréquence employée est de 200Hz. En b), d) et f) : intensité (noir) et polarisation (bleu) en fonction du champ électrique pour les mêmes tailles d'électrode.

Notons ici que : (i) La diminution de taille de l'électrode entraîne une diminution du signal d'intensité mesuré (car  $R \propto \frac{1}{S}$ ) et une augmentation du bruit, clairement visible pour le

diamètre de 50 $\mu\text{m}$ . Diminuer les tailles des électrodes peut ne pas être pertinent à cause de ce phénomène. (ii) Les cycles d'hystérèse de polarisation ne saturent pas à forts champs mais présentent une pente positive, due aux courants de fuite et aux courants de charges diélectriques (non ferroélectrique) dans le PZT. Ces dernières sont également à l'origine de la marche d'intensité visible lorsque la tension commence à diminuer d'amplitude à 10V ou -10V (410  $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$  ou -410  $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), signe de la décharge de la capacité. Lors de l'analyse, ces courants parasites (courant de fuite et diélectrique) ne sont pas connus et ne sont donc pas déduits du signal. La détermination d'une polarisation à saturation est donc complexe, elle est de l'ordre de 60  $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  sans déduction possible des courants de fuite. Le champ électrique coercitif est lui de 44 – 52  $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$  à 200Hz.

Cette caractérisation de PZT par PE-Loop permet de valider le montage expérimental pour la détection et la mesure de la polarisation. Une attention particulière doit être néanmoins portée aux courants de fuite lors de ces mesures. Une mesure sur une électrode trop grande peut engendrer des courants de fuite importants faussant l'analyse de la polarisation voire la rendant impossible. A contrario, une mesure sur une électrode trop petite va réduire les courants de fuite mais également le signal de la polarisation elle-même ; dans ce cas, les effets de bords et le bruit de mesure peuvent rendre l'analyse de la polarisation difficile. Chaque matériau testé en PE-Loop doit donc l'être sur plusieurs tailles d'électrodes afin de déterminer la taille optimale dans les conditions de mesures appliquées (matériaux, équipements, paramètres ...). Enfin, ces mesures PE-Loop ne peuvent pas être considérées comme suffisantes, la correction des courants électriques, autres que les courants de renversement ferroélectrique, est nécessaire. Pour une mesure réelle de la polarisation ferroélectrique, il est nécessaire de recourir à une autre méthode de mesure comme celle dite de PUND.

### 1.3 Mesure de la polarisation par PUND

La mesure de la polarisation par PUND (pour Positive Up Negative Down) nécessite les mêmes équipements que les mesures PE-Loop précédentes, le générateur de fonction arbitraire AFG 3021b, l'amplificateur courant tension SR570 et l'analyseur Lock-In SR830. La différence réside dans le signal de tension généré et appliqué au film mince. Pour une mesure PUND, ce signal est constitué de 4 pulses (triangulaires) : deux positifs puis deux négatifs. Entre chaque pulse, une pause à 0V est appliquée pour permettre la relaxation des charges diélectriques et des courants de fuites. Le principe de la mesure est détaillé en Chapitre 2. Le signal PUND est préparé sur le logiciel ArbExpress permettant la conception et le transfert des fonctions arbitraires vers les générateurs de signaux AFG. Le signal PUND ainsi conçu est constitué des 4 pulses triangulaires symétriques (P, U, N et D) et des temps de pause entre eux-ci. Lors d'une mesure, ce signal est généré en continu, et les paramètres modifiables sont, comme pour tous les signaux, l'amplitude des pulses et la fréquence.

Pour la mesure sur PZT, l'amplitude des pulses est fixée à 10V (ou -10V) et la fréquence à 100Hz. Cette fréquence implique un temps de pause de 0,5 ms entre chaque pulse et des durées de pulse de 2 ms. Le gain de l'amplificateur courant-tension est fixé à 100  $\mu\text{A}/\text{V}$ . La mesure est faite sur une électrode de diamètre 200 $\mu\text{m}$ . Le signal PUND de tension est représenté en rouge sur la Figure 146. Sur ce même graphique est représenté le signal d'intensité. Chaque partie de ce signal est représentée dans une couleur spécifique pour les différencier :

- Les pics d'intensité en noir et rose sont constitués des courants de renversement de la polarisation ferroélectrique ( $I_{renversement}$ ), des courants de charges diélectriques non ferroélectriques ( $I_{diélec}$ ) et des courants de fuite ( $I_R$ ).
- Les pics d'intensité en bleu et orange sont constitués des courants de charges diélectriques non ferroélectriques ( $I_{diélec}$ ) et des courants de fuite ( $I_R$ ).
- Les pics d'intensité en vert, cyan, jaune et bleu foncé sont constitués des courants de relaxation des charges diélectriques et des courants de fuite. Ces pics se terminent, à la fin des temps de pause, par un courant nul ou quasiment nul indiquant une relaxation efficace des charges.

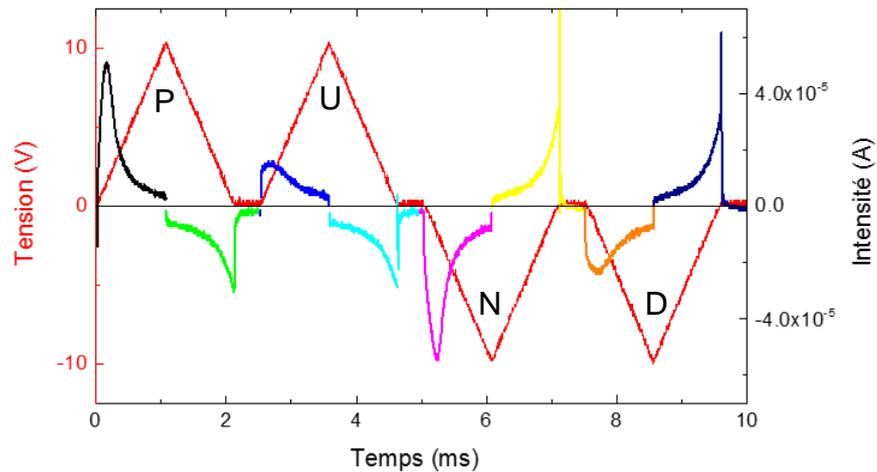


Figure 146 : Mesure PUND sur PZT avec en rouge le signal de tension composé des 4 pulses P, U, N et D. La fréquence de ce signal est fixée à 100Hz. Le signal d'intensité est représenté avec une couleur spécifique pour chacune de ces parties pour aider le lecteur à les différencier.

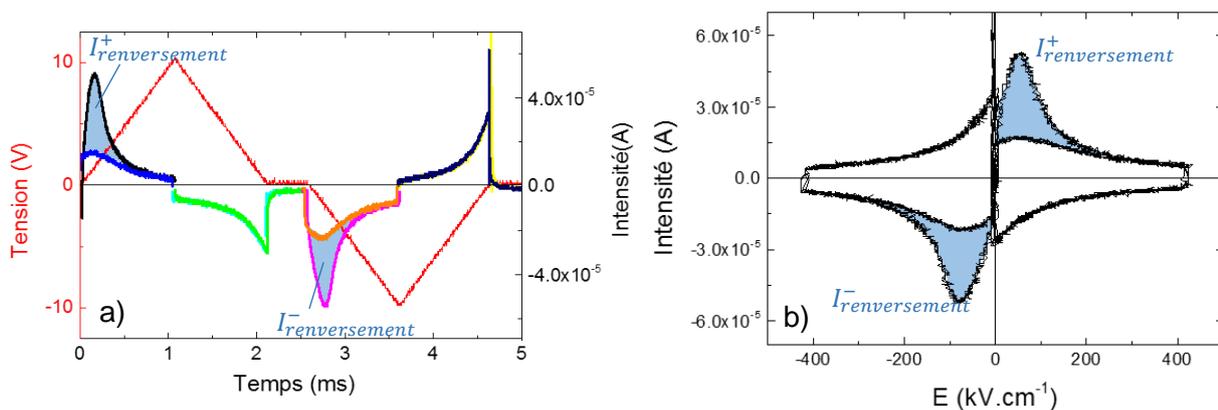


Figure 147 : a) Superposition des signaux des pulses positifs (P et U) et négatifs (N et D). La tension est représentée en rouge. Les aires de renversement de la polarisation ferroélectrique sont en bleu. b) Représentation de l'intensité en fonction du champ électrique, les aires de l'intensité de renversement sont représentées en bleu.

En superposant les signaux d'intensité des pulses P et U d'une part ainsi que des pulses N et D d'autre part (Figure 147 a), il apparait que les pics d'intensité ne se superposent pas parfaitement. Une différence d'aire est observée entre les pics noir et bleu ainsi qu'entre les pics rose et orange. Ces aires représentées en bleu sur le graphique correspondent au courant de renversement  $I_{renversement}^+$  et  $I_{renversement}^-$  de la polarisation ferroélectrique du PZT. Ces aires (intégrales) sont directement la polarisation ferroélectrique du matériau. Les autres pics d'intensité (vert, cyan, jaune et violet) sont tous liés à la relaxation du matériau ; ces relaxations sont reproductibles et ces pics d'intensité se superposent. Une autre manière de représenter ce phénomène est de tracer l'intensité en fonction du champ électrique (ou de la tension) comme montré en Figure 147 b) : cette représentation permet de constater les similitudes avec les mesures de l'intensité en fonction de E obtenues en PE-Loop (Figure 145). Finalement le cycle d'hystérèse de la polarisation ferroélectrique du PZT est montré en Figure 148. Dans cette analyse, où tous les courants de fuite et de charges diélectriques sont retirés, le cycle d'hystérèse présente une nette saturation, contrairement au cas précédemment en PE-Loop. La polarisation ferroélectrique à saturation est de  $12,9 \mu\text{C.cm}^{-2}$ , bien inférieure à la valeur obtenue en PE-loop ( $60 \mu\text{C.cm}^{-2}$ ). La polarisation mesurée ici par PUND est uniquement la polarisation ferroélectrique. En PE-Loop standard la polarisation diélectrique non ferroélectrique est ajoutée. De même, le champ électrique coercitif déterminé à partir du cycle hystérèse en PUND est de  $76 \text{kV.cm}^{-1}$ , supérieur à celui des mesures PE-Loop. Cette différence est attribuée aux corrections d'intensité puisque les fréquences (pentes des pulses) sont similaires pour les deux mesures PUND et PE-Loop.

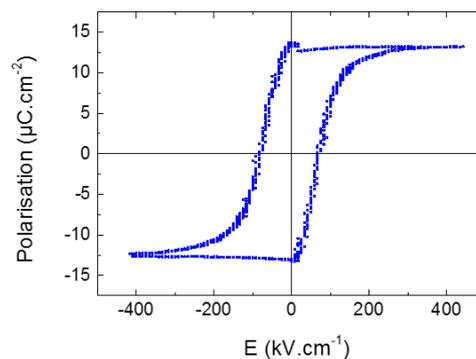


Figure 148 : Cycle d'hystérèse de polarisation obtenu par mesure PUND sur PZT pour une électrode de  $200\mu\text{m}$ .

Pour conclure ces tests, les observations faites à partir des mesures C-V, PE-Loop et PUND sur PZT sont cohérentes avec la caractérisation d'un matériau ferroélectrique. En outre la polarisation ferroélectrique hors plan mesurée ici par PUND est en très bon accord avec la littérature sur ce matériau. Par exemple R. Moalla *et al.* [170] rapportent une polarisation de  $13,5 \mu\text{C.cm}^{-2}$  pour ce matériau, à comparer aux  $12,9 \mu\text{C.cm}^{-2}$  mesurés ici sur notre dispositif. De plus la permittivité relative mesurée par C-V précédemment ( $\epsilon_r \approx 380$ ) s'accorde avec la permittivité intrinsèque de PZT déterminé par Q.M. Zhang *et al.* [171] soit  $\epsilon_r \approx 350$ . Ces tests valident les montages expérimentaux ainsi que le traitement des données par les programmes Mathematica. Notons que le cas du PZT mesuré ici est celui d'un ferroélectrique quasiment parfait avec :

- des courants de fuite faibles (très résistif)
- une polarisation ferroélectrique élevée ( $P_{sat} > 10\mu\text{C.cm}^{-2}$ )
- un champ de saturation (et un champ coercitif) ne nécessitant pas une tension élevée pour des films minces de quelques centaines de nm ( $E_{sat} < 400\text{kV.cm}^{-1}$ ,  $U_{DC} < 10\text{V}$ ).

## 2. Etude de la polarisation des superréseaux $[(\text{LaVO}_3)_m/(\text{PrVO}_3)_n]$

Le cas des superréseaux  $[(\text{LVO})_m/(\text{PVO})_n]$  est nettement plus complexe que celui de PZT utilisé comme matériau test de notre dispositif. Les polarisations attendues sont relativement faibles, J. Varignon et *al.* [6] prédisent des valeurs de l'ordre de  $2,94 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$  et  $0,34 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Par ailleurs, le champ électrique de renversement de la polarisation  $P_z$  est prédit à  $6,54 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$ , bien au-delà de la valeur sur PZT. Enfin, ces polarisations  $P_{xy}$  et  $P_z$  nécessitent un variant  $V_{\text{III}}$ , minoritaire dans l'ensemble de nos superréseaux sur STO, DSO et LSAT.

Notre objectif est de caractériser électriquement ces superréseaux et en particulier de réaliser des mesures de polarisation. La géométrie de mesure est similaire à celle employée sur PZT précédemment, avec une électrode inférieure et une électrode supérieure. Ces mesures ont été envisagées sur le superréseau  $[(\text{LVO})_1/(\text{PVO})_1]_{110}$  épitaxié sur STO(001) ainsi que sur les superréseaux  $[(\text{LVO})_5/(\text{PVO})_5]_{20}$  et  $[(\text{LVO})_5/(\text{PVO})_5]_6$  respectivement épitaxiés sur DSO(110) et LSAT (001). Le premier est déposé directement sur STO, l'électrode inférieure est assurée par le substrat lui-même dopé par des lacunes d'oxygène ( $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ ). Ces lacunes d'oxygène apparaissent dans STO par chauffage, entre  $800^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ , sous ultravide pendant plusieurs minutes [172]. Nous avons en effet eu l'occasion en chapitre 3 de constater un comportement métallique attribué au  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$  lors de la caractérisation électrique du film mince de LVO épitaxié sur STO. Pour les deux autres superréseaux, sur DSO et LSAT et pour s'assurer de la conductivité de l'électrode inférieure, une couche de  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  (LSTO) conductrice de 15nm d'épaisseur a été épitaxiée. Malheureusement les caractérisations sur ces deux superréseaux se sont révélés faiblement résistives ; ces superréseaux sont peut être trop fuites ou bien leurs lithographies défectueuses. L'origine de cette faible résistance nécessite d'être investigué pour l'éviter à l'avenir. Dans tous les cas cela a empêché toute mesure de polarisation diélectrique sur ces deux superréseaux. Nous nous concentrons donc ici sur l'étude du superréseau  $[(\text{LVO})_1/(\text{PVO})_1]_{110}$  épitaxié sur STO(001).

Les électrodes supérieures sont constituées d'une première couche de titane pour l'adhérence aux oxydes (environ 5nm) et d'une couche d'or de 150 nm, déposées par pulvérisation cathodique. Le contact électrique sur l'électrode inférieure est fait sur le côté des échantillons. Un schéma du superréseau et de la géométrie de mesure est montré en Figure 149.

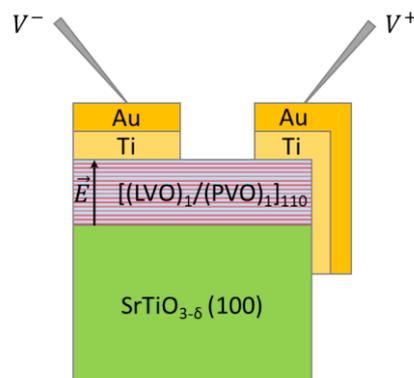


Figure 149 : Profil du système préparé pour les caractérisations électriques hors plan du superréseaux  $[(\text{LVO})_1/(\text{PVO})_1]_{110}$  épitaxié sur STO.

L'épaisseur de ce superréseau étant d'environ 86,4 nm, la tension théorique pour renverser la polarisation  $P_z$  est d'environ 56 V. Des tensions plus élevées que sur PZT doivent donc être utilisées afin d'assurer le renversement et la saturation de la polarisation. Les mesures sont faites à froid ( $T < 100\text{K} < T_{SO} < T_{OO}$ ) pour être en dessous des transitions structurales et magnétiques des  $\text{RVO}_3$  (phase monoclinique avec déplacement des terres rares  $X_3^-$ ). Nous favorisons également de la sorte les mesures de polarisation en profitant de l'augmentation de la résistance à basse température (comportement isolant du superréseau). Les mesures sont toujours faites dans l'obscurité pour éviter les effets photoélectriques révélés dans les  $\text{RVO}_3$  [173] [174].

## 2.1 Mesures I-V statique du superréseau $[(\text{LaVO}_3)_1/(\text{PrVO}_3)_1]$

Les mesures d'intensité en fonction de la tension en statique permettent d'écarter d'une mesure de conductivité tout phénomène dynamique ( $\frac{1}{jC\omega}, jL\omega$ ). Ces mesures ont l'avantage d'être facilement mises en œuvre et de renseigner efficacement sur la résistivité du matériau. Les mesures I-V statiques sont réalisées à 6K et 34 K, entre +40V et -40V et pour les différentes tailles d'électrodes. Les résultats sont montrés en Figure 150 : mesures brutes en Figure 150 a) et b) et résistance en fonction de la tension en Figure 150 c) et d). La résistance est calculée d'après la relation :  $R = \frac{dU}{dI}$ .

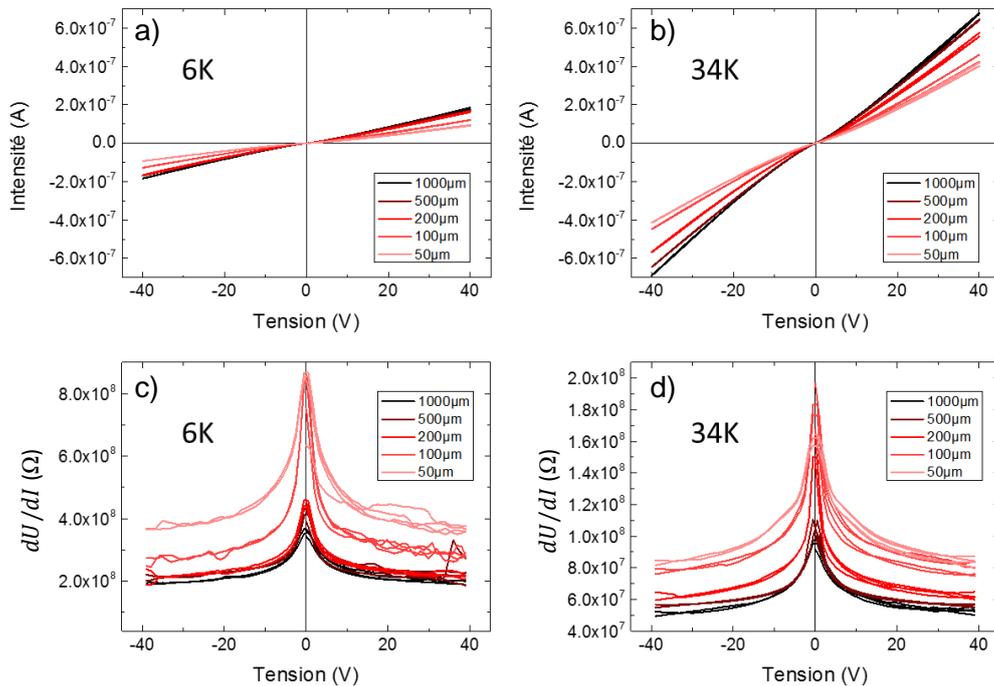


Figure 150 : Mesures I-V statique pour différentes tailles d'électrodes sur le superréseau  $[(\text{LVO})_1/(\text{PVO})_1]$  à 6K (a) et (c), et 34K (b) et (d) entre +40V et -40V. Les mesures brutes d'intensité en fonction de la tension sont représentées en (a) et (b). En (c) et (d) sont représentées les résistances en fonction de la tension.

Les résistances mesurées à 6K pour l'ensemble des d'électrodes sont de l'ordre de  $2 \cdot 10^8 \Omega - 4 \cdot 10^8 \Omega$ . A 34 K, elles sont de l'ordre de  $5 \cdot 10^7 \Omega - 8 \cdot 10^7 \Omega$ , soit environ 10 fois plus faibles.

Ajoutons qu'une variation de la résistance est également observée avec la taille des électrodes. Pour les deux températures, la résistance augmente en diminuant la taille d'électrode, en accord avec la relation liant résistance et surface des électrodes  $S$  dans le cas d'un condensateur plan idéal :  $R_{idéal} = \rho \cdot \frac{t}{S}$ . En revanche, si l'on trace la résistivité du superréseau en fonction de la surface des électrodes (Figure 151), il apparaît que la résistivité augmente linéairement avec la surface:

$$\rho_{6K} = 1,44 \cdot 10^9 + 2,21 \cdot 10^5 \cdot S$$

$$\rho_{34K} = 0,37 \cdot 10^9 + 0,60 \cdot 10^5 \cdot S$$

avec  $\rho$  en  $\Omega \cdot \text{cm}$  et  $S$  en  $\mu\text{m}^2$ .

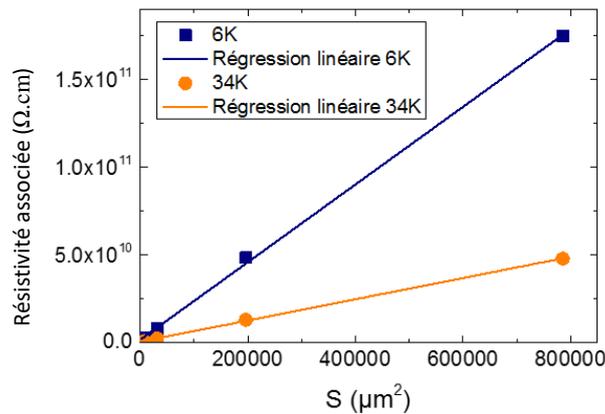


Figure 151 : Variation de la résistivité en fonction de la surface des électrodes à 6K et 34K. Ces évolutions sont modélisées par des régressions linéaires, révélant l'existence d'une résistivité parasite.

Cette variation révèle l'existence d'une résistivité parasite proportionnelle à la surface des électrodes. Celle-ci ne peut être due aux effets de bord puisqu'elle serait alors proportionnelle au périmètre des électrodes.

Afin de tester la résistivité de l'électrode inférieure de  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ , des mesures sont faites directement sur le superréseau avec des pointes de mesures mises en contact avec la surface, à

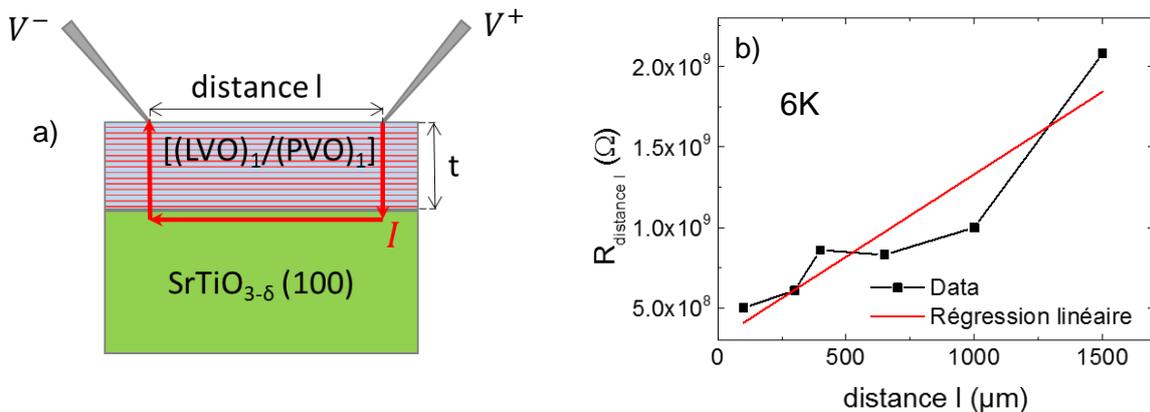


Figure 152 : (a) Schéma des mesures avec deux pointes en contact direct sur le superréseau. Le trajet du courant  $I$  est représenté en rouge. La résistance est mesurée en faisant varier la distance  $l$  entre les pointes. (b) Résistance mesurée en fonction de la distance  $l$ , une régression linéaire (en rouge) est faite sur ces mesures.

une distance  $l$  l'une de l'autre (schéma en Figure 152 a). La distance  $l$  étant largement supérieure à l'épaisseur du superréseau  $t$  ( $l \gg t$ ), et la résistivité du superréseau étant en principe largement supérieure à la résistivité de l'électrode inférieure, le courant électrique  $I$  doit suivre le chemin indiqué en rouge sur le schéma. Celui-ci traverse deux fois le superréseau et se propage dans l'électrode inférieure. Le test est réalisé en faisant varier la distance  $l$  entre  $100\mu\text{m}$  et  $1500\mu\text{m}$ . Les résistances mesurées sont tracées en fonction de la distance  $l$  en Figure 152 b), et ajustées par une régression linéaire (en rouge).

La résistance  $R_{distance\ l}$  augmente quasi linéairement avec la distance  $l$ , ce qui peut être attribué à la résistivité de l'électrode inférieure. Notons que la géométrie de mesure ne permet pas de convertir la résistance en résistivité. La régression linéaire de  $R_{distance\ l}$  en fonction de  $l$  conduit à :

$$R_{distance\ l} = 3,0 \cdot 10^8 + 1,02 \cdot 10^6 \cdot l$$

avec  $R_{distance\ l}$  en  $\Omega$  et  $l$  en  $\mu\text{m}$ . Cette observation permet de confirmer une résistivité importante du  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ , qui ne présente pas un comportement conducteur parfait. Malgré cela, l'évolution de  $R_{distance\ l}$  avec  $l$  renforce l'hypothèse d'une résistivité plus faible pour  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$  que pour le superréseau : le trajet du courant (Figure 152 a)) semble être respecté. En considérant l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire ainsi que des surfaces de contact de quelques centaines de  $\mu\text{m}^2$  (pointes sur le superréseau), la résistivité du superréseau peut être évaluée à  $10^8 - 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ .

L'évolution linéaire en Figure 151 de  $\rho$  en fonction de  $S$  et la résistivité parasite peuvent donc être attribuée à la résistivité de l'électrode inférieure. Dans ce cas, l'ordonnée à l'origine est également la résistivité du superréseau, soit  $\rho_{6K}^{SL} = 1,44 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  à 6K et  $\rho_{34K}^{SL} = 0,37 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  à 34K.

Le comportement du superréseau est donc bien un comportement isolant ; sa résistivité, de l'ordre de  $10^8 - 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  à basse température, est adaptée pour les mesures de ferroélectricité. La résistivité du  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$  ne peut être déterminée. En revanche, il est possible de déterminer une résistance linéaire de cette couche ( $R_{sheet}$ ):  $1,02 \cdot 10^6 \Omega \cdot \mu\text{m}^{-1}$ . Lors des mesures par les électrodes supérieure et inférieure, cette résistance n'est pas négligeable : la distance séparant les deux contacts est de l'ordre de  $10^3 \mu\text{m}$  et les résistances du superréseau et de  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$  interviennent en série.

## 2.2 Mesures C(V) du superréseau [(LaVO<sub>3</sub>)<sub>1</sub>/(PrVO<sub>3</sub>)<sub>1</sub>]

Le comportement capacitif du superréseau a été analysé par des mesures C-V. Ces mesures sont réalisées une première fois à 6K pour les différentes tailles d'électrodes. La tension continue  $U_{DC}$  appliquée ne dépasse pas +10V et -10V. L'objectif est d'observer et d'étudier l'évolution de la capacité  $C$  en fonction de la surface des électrodes. Celle-ci devrait respecter la relation :  $C_{idéal} = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{S}{l}$  pour une mesure sur le superréseau uniquement. L'amplification du signal est faite avec un gain de  $50\mu\text{A/V}$  et la tension alternative  $U_{AC}$  est fixée à  $10\text{mV}_{rms}$ .

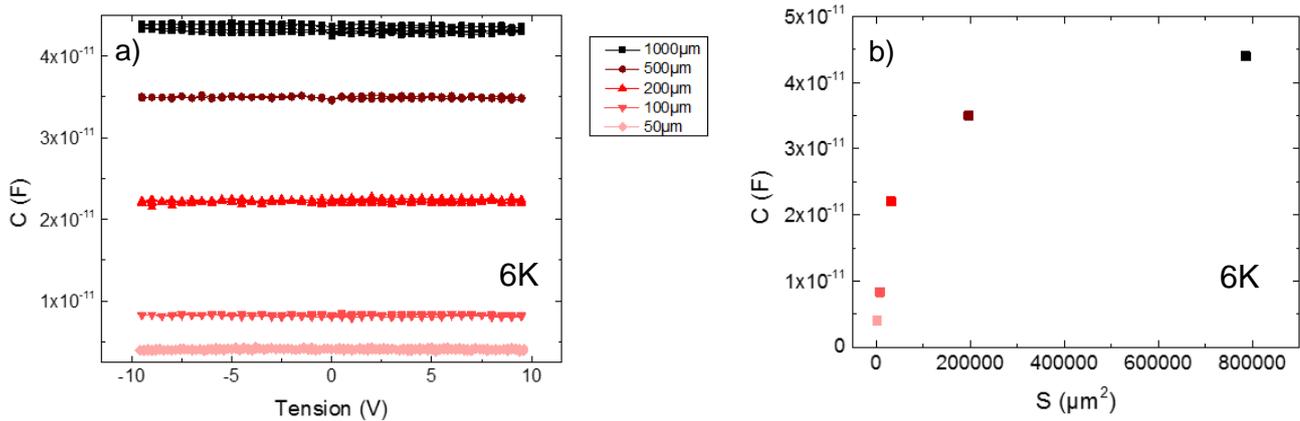


Figure 153 : Mesures C-V pour les différentes tailles d'électrodes (a) et capacité  $C$  en fonction de la surface des électrodes  $S$  (b). Ces mesures sont faites à 6K.

Les résultats de ces mesures sont donnés en Figure 153 avec en a) la capacité en fonction de la tension pour les 5 tailles d'électrode et en b) la capacité en fonction de  $S$ . Les capacités sont de l'ordre de  $10^{-11} - 10^{-12}$  F, soit 100 fois plus faibles que pour le PZT mesuré précédemment. Nous avons cependant pu vérifier que le dispositif avait une résolution suffisante pour mesurer de telles capacités (*cf.* Chapitre 2). L'augmentation de la capacité avec la taille des électrodes est visible sur la Figure 153 a). Cependant, cette évolution n'est pas linéaire (Figure 153 b)), comme cela est attendu pour un condensateur plan :  $C = \varepsilon \cdot \frac{S}{t}$ . Dans cette relation, l'épaisseur du superréseau  $t$  et sa permittivité  $\varepsilon$  sont en effet constantes. Cette évolution ne peut pas être attribuée aux effets de bord des électrodes. En effet ceux-ci introduisent une capacité supplémentaire positive  $C_{bord}$  telle que  $C = C_{idéal} + C_{bord}$ . Et  $C_{bord}$  devient négligeable pour les électrodes larges. L'écart observé à la relation linéaire entre  $C$  et  $S$  n'est à ce stade pas expliqué. Il se peut qu'une composante capacitive de  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$  s'ajoute en série à celle du superréseau ( $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SL}} + \frac{1}{C_{STO}}$ ), mais cela ne nous permet pas non plus d'expliquer l'évolution de  $C$  observée avec  $S$ . Une amélioration de l'électrode inférieure pourrait permettre de vérifier l'origine de ce phénomène. Nous présenterons ici les analyses faites sur le superréseau  $[(\text{LVO})_1/(\text{PVO})_1]$  en gardant à l'esprit la contribution de l'électrode inférieure.

Une tension de 10V n'étant pas suffisante pour observer un renversement de la polarisation du superréseau, des mesures C-V ont été faites avec l'amplificateur linéaire de tension A400 avec un gain fixe de 20. Ces mesures sont réalisées à 9K pour une électrode de  $200\mu\text{m}$  de diamètre en augmentant progressivement la tension maximale  $U_{DC}$  appliquée (de 20V à 180V). Chaque mesure est alors faite de  $U_{DC} \text{ max}$  à  $-U_{DC} \text{ max}$ . L'objectif est d'analyser l'effet de la tension sur la capacité mesurée. Ces mesures C-V sont présentées en Figure 154. La capacité est tracée en fonction de la tension en Figure 154 a), un zoom sur le pic de capacité à 0V est montré en b). Le facteur de dissipation  $\tan \delta$  est tracé en fonction de la tension en Figure 154 c). On observe que les courbes de  $C$  en fonction de la tension correspondent à un comportement diélectrique, pour  $U_{DC} \text{ max}$  de 20 V à 180V. En revanche,  $C$  évolue fortement avec  $U_{DC} \text{ max}$  :  $C$  augmente entre 20V (courbe violette) et 60V (courbe verte). Au-delà de  $U_{DC} \text{ max} = 60\text{V}$ ,  $C$  diminue légèrement et le maximum se décale vers les tensions positives. Nous traçons en Figure 154 d) la capacité  $C$  à 0V en fonction de  $U_{DC} \text{ max}$  appliqué. Ces deux phases sont également visibles sur le facteur de dissipation : jusque  $U_{DC} \text{ max} = 60\text{V}$ , ce facteur

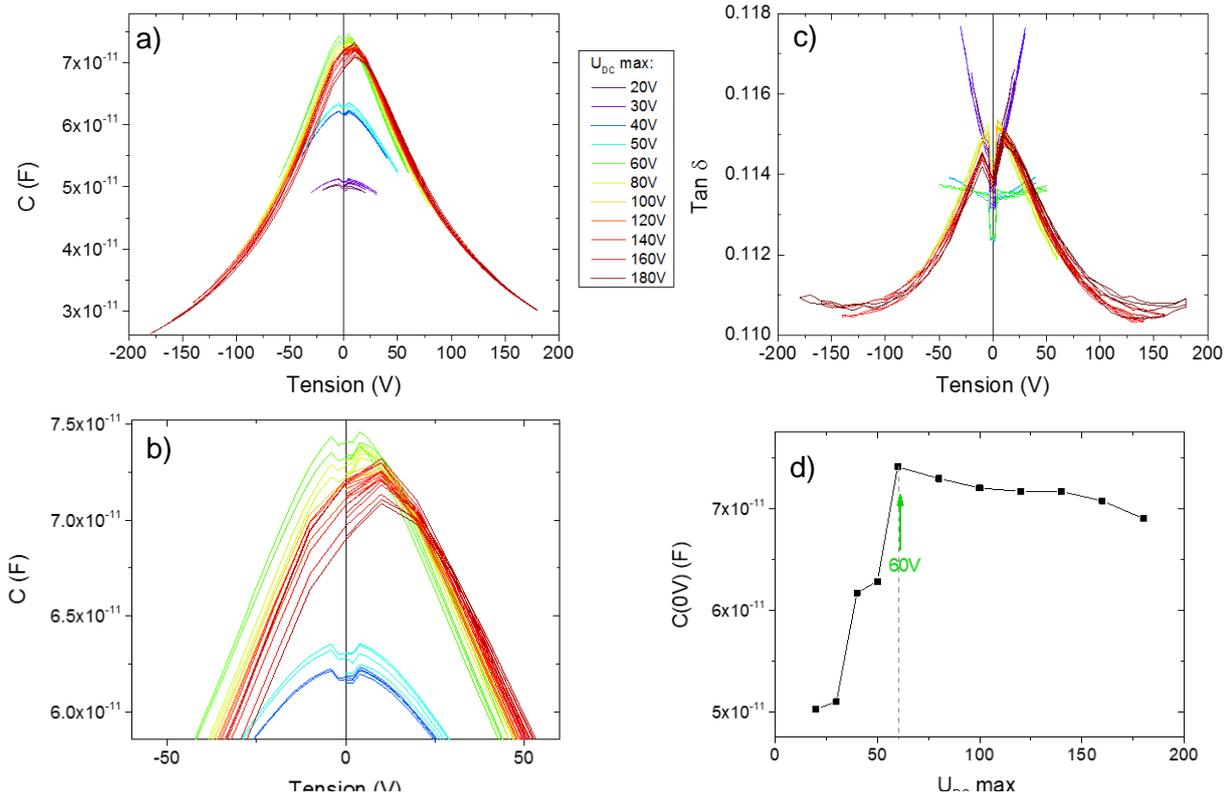


Figure 154 : Mesures C-V pour une électrode de  $200\mu\text{m}$  à 9K sur le superréseau [(LVO)<sub>1</sub>/(PVO)<sub>1</sub>] (a) et (b). Les mesures sont faites en augmentant la tension maximale à chaque mesure. Une mesure de  $\tan \delta$  en fonction de la tension est également montré en (c) et un graphique résume les capacités à 0V observée en fonction de la tension maximale (d).

augmente fortement avec la tension appliquée indiquant une augmentation de conduction. Au-delà de  $U_{DC}$  max = 60V, le comportement est celui d'un diélectrique.

Ces phases sont interprétées comme une mise en place des charges diélectriques jusque  $U_{DC}$  max = 60V. A partir de cette tension, le système semble avoir atteint un équilibre, C et  $\tan \delta$  restent relativement stables d'une mesure à une autre. Le léger décalage en tension positive de C et  $\tan \delta$  en continuant d'augmenter  $U_{DC}$  max peut être dû à une contribution de l'interface avec le  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$  rendant le système de mesure non symétrique avec barrière Schottky. En revanche, si une « mise en ordre » des charges diélectriques est observée entre 20V et 60V, les cycles C-V mesurés ne permettent pas d'observer d'ouverture en « papillon » typique d'un ferroélectrique. Cela peut être dû à une faible participation de la ferroélectricité à la permittivité du matériau ou simplement à l'absence de ferroélectricité. Ceci doit être vérifié par les mesures de polarisations PE-Loop et PUND. Pour finir sur ces mesures C-V, notons que le facteur de dissipation est de l'ordre de 0,11, supérieur à celui du PZT mesuré précédemment. Cette valeur reste néanmoins faible, ce qui est encourageant pour les mesures de la polarisation du superréseau.

### 2.3 Mesures de polarisation par PE-Loop du superréseau [(LaVO<sub>3</sub>)<sub>1</sub>/(PrVO<sub>3</sub>)<sub>1</sub>]

La présence de courants de fuite peut rendre complexe l'observation de la polarisation, en particulier par la méthode PE-Loop. Pour optimiser ces mesures, il est possible d'augmenter

la fréquence du signal pour augmenter les courants de charges diélectriques, non ferroélectriques et ferroélectriques. Des tests sur la fréquence employée en PE-Loop ont donc été tout d'abord effectués.

### 2.3.1 Tests sur la fréquence des PE-Loop

Nous avons testé plusieurs fréquences de 100Hz à 250kHz pour une électrode de 200 $\mu$ m à 6K et en appliquant des tensions de +10V à -10V. L'objectif étant de déterminer la fréquence de coupure du montage, et non de renverser la polarisation ferroélectrique du superréseau, il n'est pas nécessaire d'appliquer de tensions élevées. Le convertisseur courant-tension est employé pour ces mesures avec un gain de 50 $\mu$ A/V. Notons qu'en faisant varier la fréquence nous modifions également l'impédance mesurée avec  $Z_C = \frac{1}{jC\omega}$  ; la fréquence influe typiquement sur la charge et la décharge du diélectrique. Les profils des tensions appliquées et des intensités mesurées sont montrés en Figure 155 pour les fréquences de (a) 100Hz, (b) 1kHz, (c) 10kHz et (d) 100kHz. Sur ces profils, l'intensité augmente bien avec la fréquence employée, un maximum d'intensité de  $1,7 \cdot 10^{-7}$ A étant obtenu à 100Hz et de  $7,5 \cdot 10^{-5}$ A à 100kHz. Comparons les profils des signaux d'intensité de ces 4 mesures : on peut constater un signal

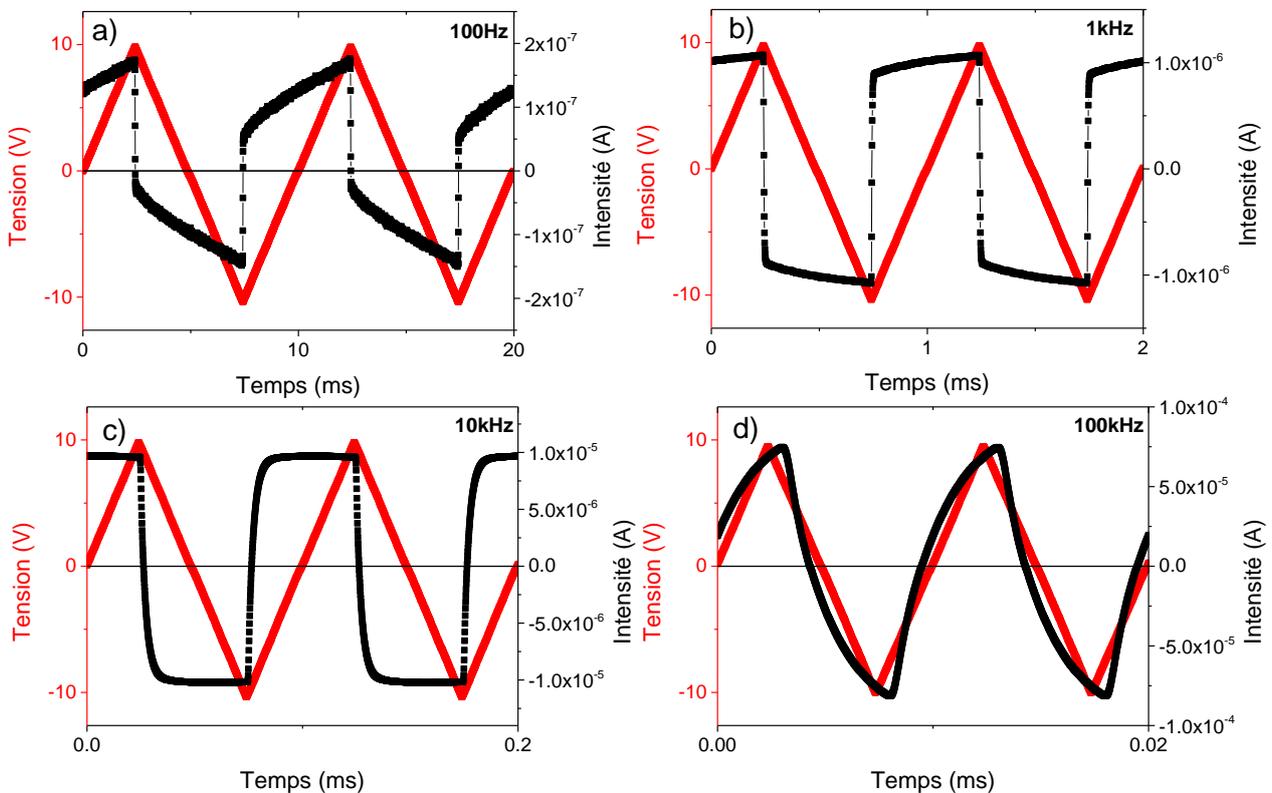


Figure 155 : Profils des tensions (en rouge) et des intensités (en noir) des mesures PE-Loop faites sur le superréseau [(LVO)<sub>1</sub>/(PVO)<sub>1</sub>] à 6K à (a) 100Hz, (b) 1kHz, (c) 10kHz et (d) 100kHz. La mesure est faite à 6K et pour une électrode de 200 $\mu$ m de diamètre.

d'intensité quasiment en créneau à 10kHz et à 1kHz, ce qui est attribué à une prédominance des courants de charge et de décharge du diélectrique. Cela semble moins le cas à 100Hz et 100kHz. À 100Hz, la fréquence semble insuffisante pour « agiter » les charges diélectriques, la composante résistive est davantage visible. A 100kHz, la fréquence ne permet pas d'avoir des rampes de tension suffisamment longues pour permettre la charge et la décharge du diélectrique.

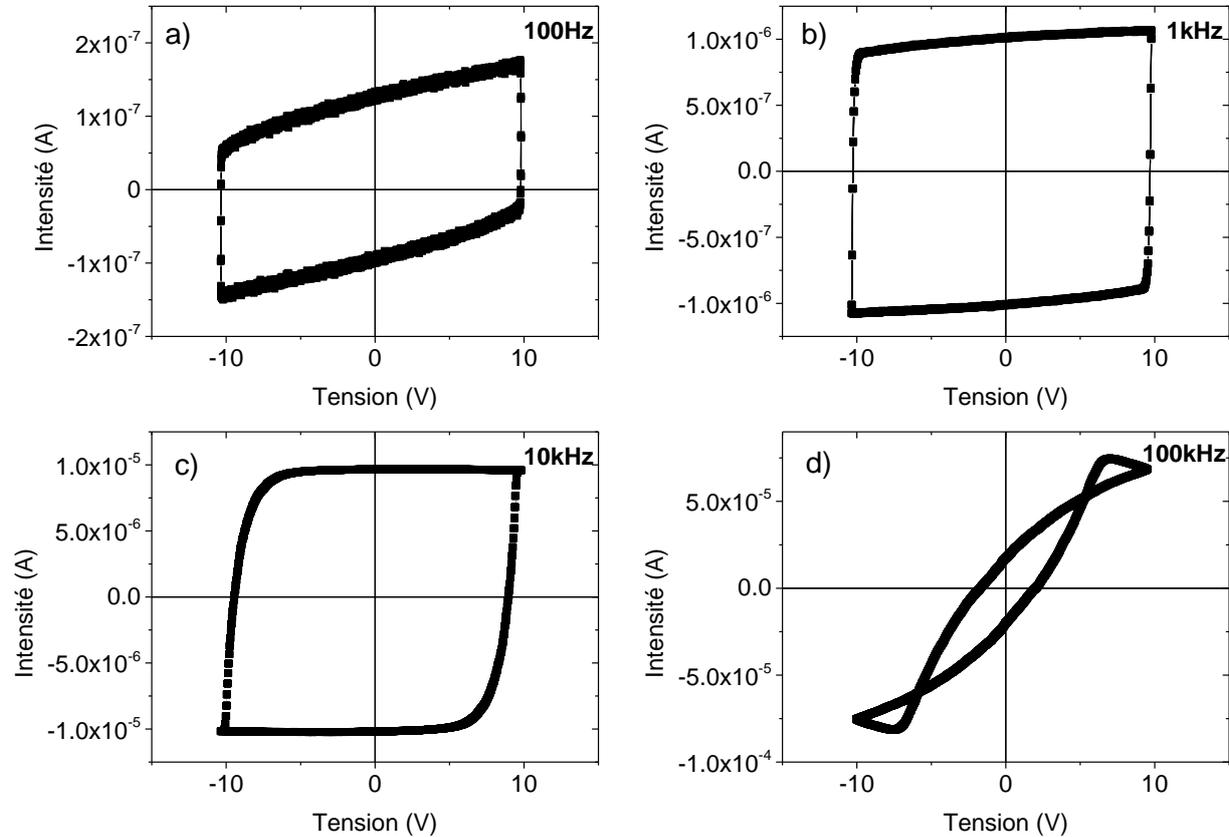


Figure 157 : Intensité des mesures PE-Loop en fonction de la tension pour les fréquences de (a) 100Hz, (b) 1kHz, (c) 10kHz et (d) 100kHz. Mesures faites à 6K sur une électrode de 200 $\mu$ m de diamètre.

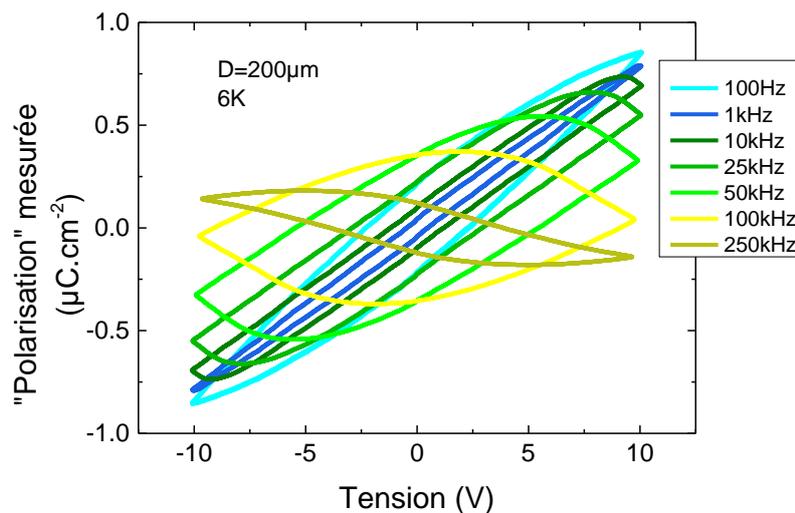


Figure 157 : Cycles de polarisation mesurés en PE-Loop entre 10V et -10V pour plusieurs fréquences entre 100Hz et 250kHz. Les mesures pour les fréquences  $f > 10$ kHz intègrent un artefact de mesure, conséquence du retard de phase du signal d'intensité sur le signal de tension.

Nous favorisons clairement un comportement résistif à haute fréquence, en accord avec le comportement conducteur des capacités à haute fréquence. Nous pouvons aussi remarquer à 100kHz un retard du signal d'intensité sur le signal de tension, particulièrement visible en traçant l'intensité en fonction de la tension (Figure 157). Ce retard du signal d'intensité génère une erreur lors de l'analyse de la polarisation.

Les cycles de polarisation mesurés par PE-Loop pour 7 fréquences de 100Hz à 250kHz sont montrés en Figure 157. Il est manifeste que la fréquence impacte fortement les mesures de polarisation par PE-Loop. Passer de 100Hz (cycle bleu cyan) à 1kHz (cycle bleu foncé) entraîne une fermeture du cycle, alors que l'augmentation de fréquence de 1kHz à 250kHz conduit à une nouvelle ouverture du cycle. Ces ouvertures sont ici la conséquence du retard de l'intensité sur la tension. Ce retard de phase est progressif à partir de 10kHz. Le déphasage dépasse  $\pi/4$  pour  $f=250\text{kHz}$ .

Ces observations nous permettent de constater l'importance de la fréquence sur les mesures de polarisation. Même si nous utiliserons des tensions plus élevées par la suite, les observations faites ici donne de précieuses indications sur la plage de fréquence utilisable. On peut conclure que la mesure de la polarisation du superréseau [(LVO)<sub>1</sub>/(PVO)<sub>1</sub>] par PE-Loop nécessite une fréquence inférieure à 10kHz, au-delà le déphasage devient trop important. La fréquence de 1kHz semble adaptée pour nos mesures.

### 2.3.2 *Mesures de la polarisation par PE-Loop en fonction du champ magnétique H*

Afin d'étudier la polarisation hors plan du superréseau [(LVO)<sub>1</sub>/(PVO)<sub>1</sub>], et un éventuel couplage de la polarisation avec l'ordre magnétique des vanadates, des mesures de polarisation par PE-Loop sont réalisées en appliquant un champ magnétique H hors plan. Ce champ magnétique constant a été fixé à 0,5T, 1T, 1,5T et 2T. L'effet de la température a été analysé en choisissant deux températures de mesure : 9K et 40K. Toutes ces mesures sont faites entre +150V et -150V pour une électrode de 200 $\mu\text{m}$  de diamètre. La fréquence du signal est fixée à 1kHz et le gain du convertisseur courant-tension à 50 $\mu\text{A/V}$ .

Les signaux de tension et d'intensité des mesures à 9K sont rapportés en Figure 158 pour (a) H=0T, (b) H=1T et (c) H=2T.

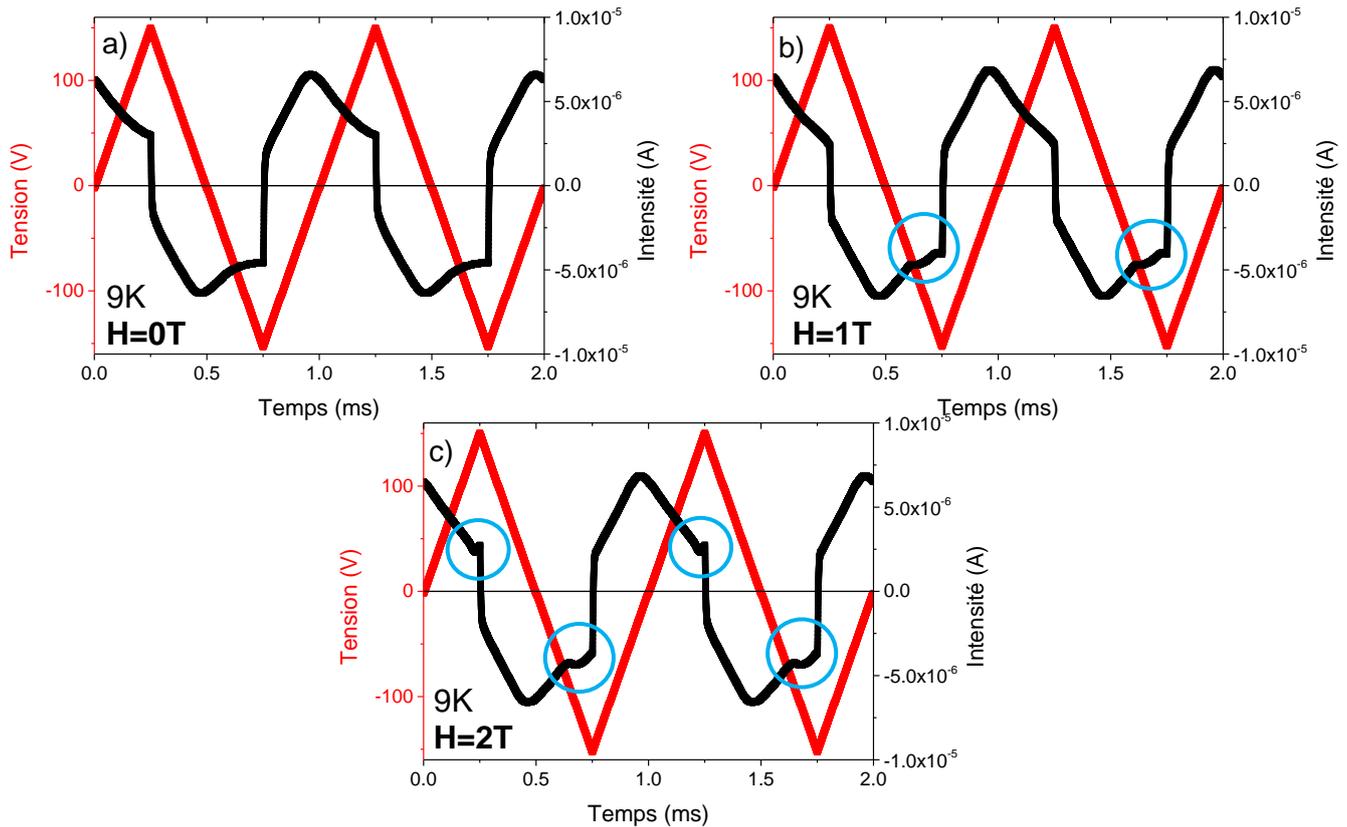


Figure 158 : Signaux de tension (en rouge) et d'intensité (en noir) de mesures PE-Loop faites à 9K sur le superréseau  $[(\text{LVO})_1/(\text{PVO})_1]$  avec un champ hors plan (a)  $H=0\text{T}$ , (b)  $H=1\text{T}$  et (c)  $H=2\text{T}$ . Des anomalies en intensités apparaissent dès  $H=1\text{T}$  (cercles bleus)

A 9K, la réponse en intensité est bien celle d'un diélectrique avec des pics d'intensité dû à la charge et décharge du diélectrique. Le début des décharges est particulièrement visible : lorsque la tension atteint ses maxima, l'intensité se renverse. L'existence de ces pics d'intensité laisse envisager le renversement d'une polarisation puisque ce profil est assez similaire à celui observé pour les mesures PE-Loop sur PZT précédemment dans ce chapitre.

On peut par ailleurs noter l'apparition d'anomalies en augmentant le champs (entourées en bleu Figure 158 b) et c)). Ces anomalies surviennent lors du changement de signe de l'intensité ou juste avant. L'anomalie en tension négative est visible dès  $H=1\text{T}$ , alors que l'anomalie en tension positive est visible dès  $H=1,5\text{T}$  (non montré). Ces anomalies ne sont par ailleurs pas symétriques, ce qui pourrait être lié à l'orientation du champ magnétique. A notre connaissance ce phénomène n'a pas été rapporté dans la littérature et son origine, encore inconnue, ne sera pas discutée ici.

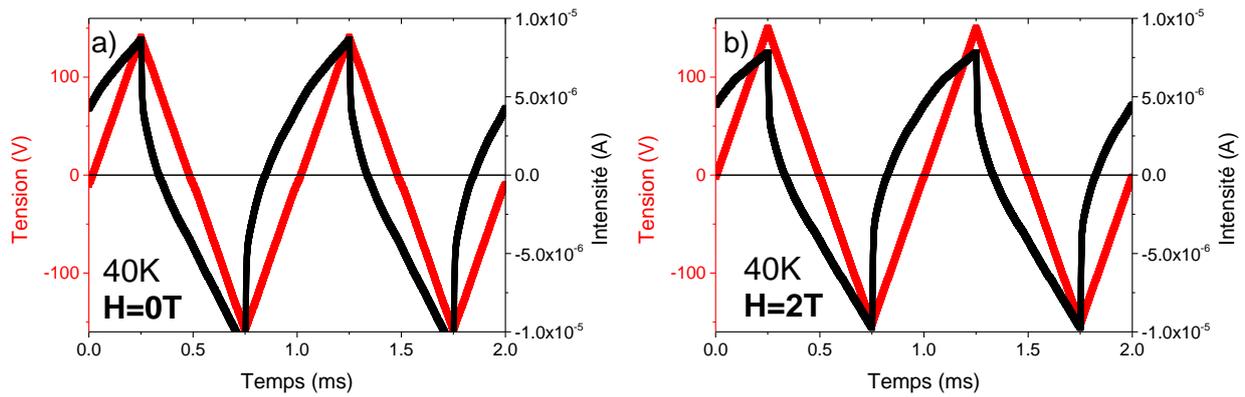


Figure 159 : Profils des signaux de tension (en rouge) et d'intensité (en noir) des mesures PE-Loop faites à 40K sur le superréseau  $[(\text{LVO})_1/(\text{PVO})_1]$  à (a)  $H=0\text{T}$  et (b)  $H=2\text{T}$ . La fréquence employée de 1kHz adaptée à 9K ne l'est plus ici à 40K, le temps de charge et décharge de la capacité ayant augmenté.

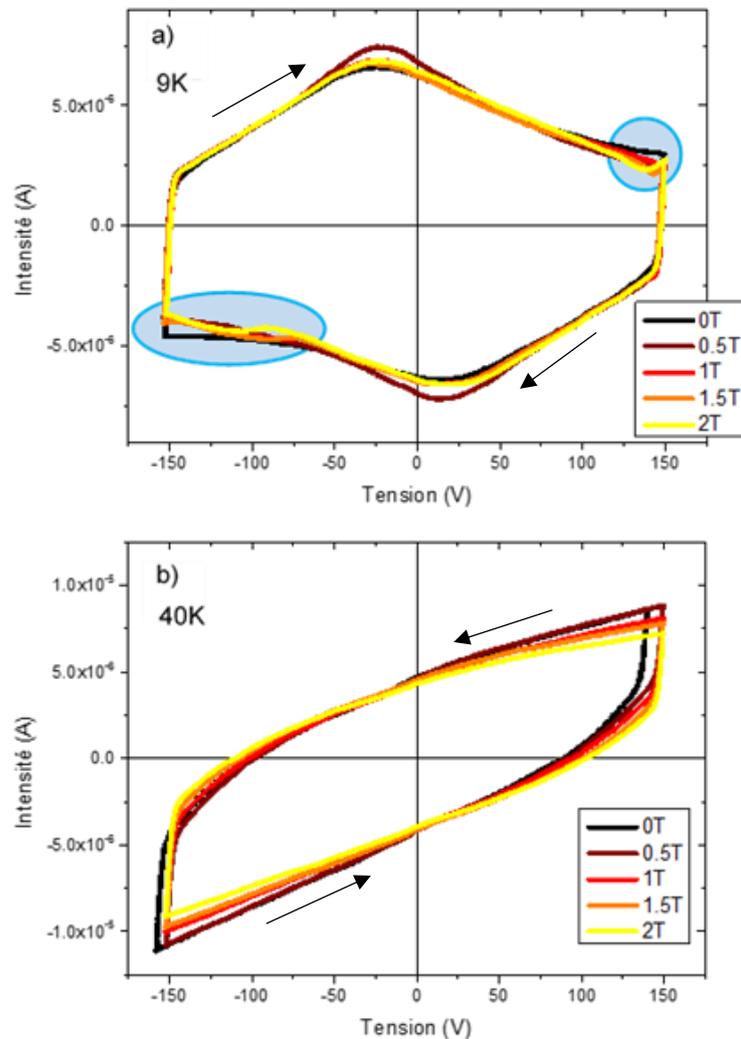


Figure 160 : Intensité en fonction de la tension appliquée pour les mesures PE-Loop faites (a) à 9K et (b) à 40K sur le superréseau  $[(\text{LVO})_1/(\text{PVO})_1]$ . Ces mesures sont faites avec un champ magnétique hors plan constant entre 0T et 2T. Des fluctuations de l'intensité sont observées sous champ à 9K (entourées en bleu). L'électrode a un diamètre de  $200\mu\text{m}$  et la fréquence utilisée est de 1kHz.

Les mesures réalisées à 40K avec les mêmes paramètres sont présentées en Figure 159, pour (a)  $H=0T$  et (b)  $H=2T$ . A cette température, le comportement des matériaux est davantage conducteur, et les courants de fuite prennent l'ascendant sur les courants de charges diélectriques. En PE-Loop sans correction de ces courants de fuite, il n'est pas possible de déterminer une polarisation.

Il est néanmoins intéressant de discuter de l'évolution de l'intensité avec le champ  $H$ . Les intensités des cycles de mesures PE-Loop sont tracées en fonction de la tension pour les 5 champs magnétiques en Figure 160 pour les températures de (a) 9K et (b) 40K. La tension est rapportée ici en abscisse puisque la non-connaissance de la résistance de la couche de  $SrTiO_{3-\delta}$  ne permet pas de déterminer le champ électrique  $E$ .

A 9K, les formes des cycles aux différents  $H$  sont assez semblables en dehors des zones de tension maximale où se produisent les anomalies sous champ (entourées en bleu). Dans ces deux zones on peut observer une diminution de l'intensité en augmentant  $H$ . Cette diminution de l'intensité avec l'augmentation de  $H$  est aussi visible à 40K. Ce phénomène suggère un effet du champ magnétique sur le transport des charges (diélectriques ou de conduction).

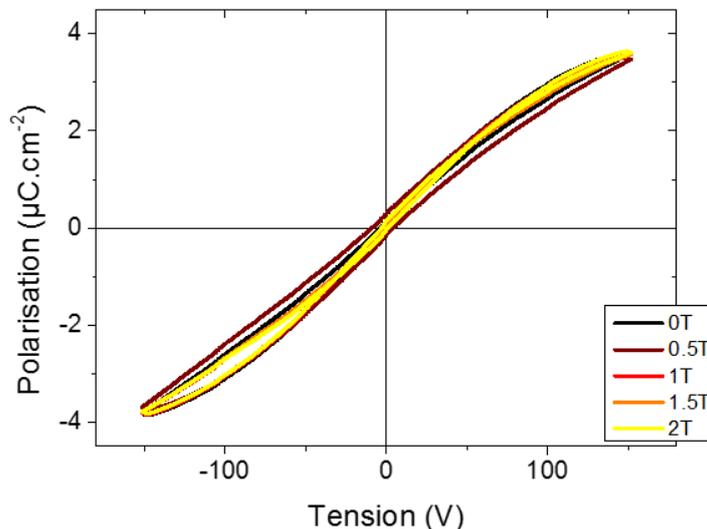


Figure 161 : Cycle PE-Loop mesuré sur le superréseau [(LVO)1/(PVO)1] à 9K pour différents champs magnétiques  $H$  entre 0T et 2T.

Les polarisations calculées pour les cycles PE-Loop à 9K sont montrées en Figure 161. Ces cycles de polarisations sont très similaires et présentent une faible ouverture avec une tension coercitive très faible de l'ordre de 3 - 7V ( $E \approx 350 - 820 \text{ kV.cm}^{-1}$ , en considérant  $SrTiO_{3-\delta}$  métallique). La part des courants de fuite dans l'intensité totale est importante, ce qui complique l'analyse de la polarisation par les mesures PE-Loop, d'autant que la polarisation mesurée est faible. A titre de comparaison, la polarisation maximale est ici de  $3,6 - 3,7 \text{ µC.cm}^{-2}$  sous 150V ( $E \approx 17 \text{ MV.cm}^{-1}$ , en considérant  $SrTiO_{3-\delta}$  métallique) tandis que les mesures PE-Loop sur PZT conduisent à des polarisations 10 fois plus élevées (de l'ordre de  $30 - 40 \text{ µC.cm}^{-2}$ ) à  $E \approx 40 - 50 \text{ kV.cm}^{-1}$ . Les polarisations en jeu dans les superréseaux [(LVO) $_m$ /(PVO) $_n$ ] sont faibles et ne peuvent être ainsi analysées par une analyse PE-Loop. Néanmoins le courant électrique mesuré semble indiquer un comportement ferroélectrique à 9K mais l'interprétation reste difficile à faire. Des mesures PUND doivent nous permettre d'aller plus loin et d'étudier son existence à 40K.

2.4 Mesures de polarisation par PUND du superréseau  $[(\text{LaVO}_3)_1/(\text{PrVO}_3)_1]$ 

L'analyse PUND a été réalisée pour différentes températures (9K, 40K et 80K) et différents champs magnétiques (0T, 0,5T, 1T, 1,5T et 2T). Pour les mesures à 9K et 40K, la fréquence choisie est de 1kHz et la tension varie entre +150V et -150V. Pour les mesures à 80K, la conductivité des matériaux oblige à diminuer la fréquence et la tension (pour diminuer I). La fréquence est alors fixée à 100Hz et la tension varie entre +100V et -100V. Toutes ces mesures sont faites pour une électrode de 200 $\mu\text{m}$  de diamètre et avec un gain du convertisseur courant-tension de 50 $\mu\text{A/V}$ .

Les signaux en tension et en intensité de mesures PUND à 9K sont montrés en Figure 162 pour (a)  $H=0\text{T}$ , (b)  $H=1\text{T}$  et (c)  $H=2\text{T}$ . Il apparaît que la fréquence de 1KHz est adaptée pour ces mesures et que le temps de pause entre les pulses (de 0,05ms) est suffisant pour permettre la relaxation des charges diélectriques non ferroélectriques ( $I \approx 0\text{A}$  en fin de pause). Tout comme sur les mesures par PE-Loop, des anomalies apparaissent lorsque l'on augmente H. Ces anomalies prennent la forme d'une fluctuation de l'intensité, visibles en seconde partie du pulse lorsque la tension retourne à 0V (zones entourées en bleu Figure 162). Notons que ces fluctuations sont surtout visibles pour  $H=1\text{T}$ , où elles sont observables sur les 4 pulses P, U, N et D ((Figure 162 b)). En continuant d'augmenter le champ magnétique elles deviennent moins

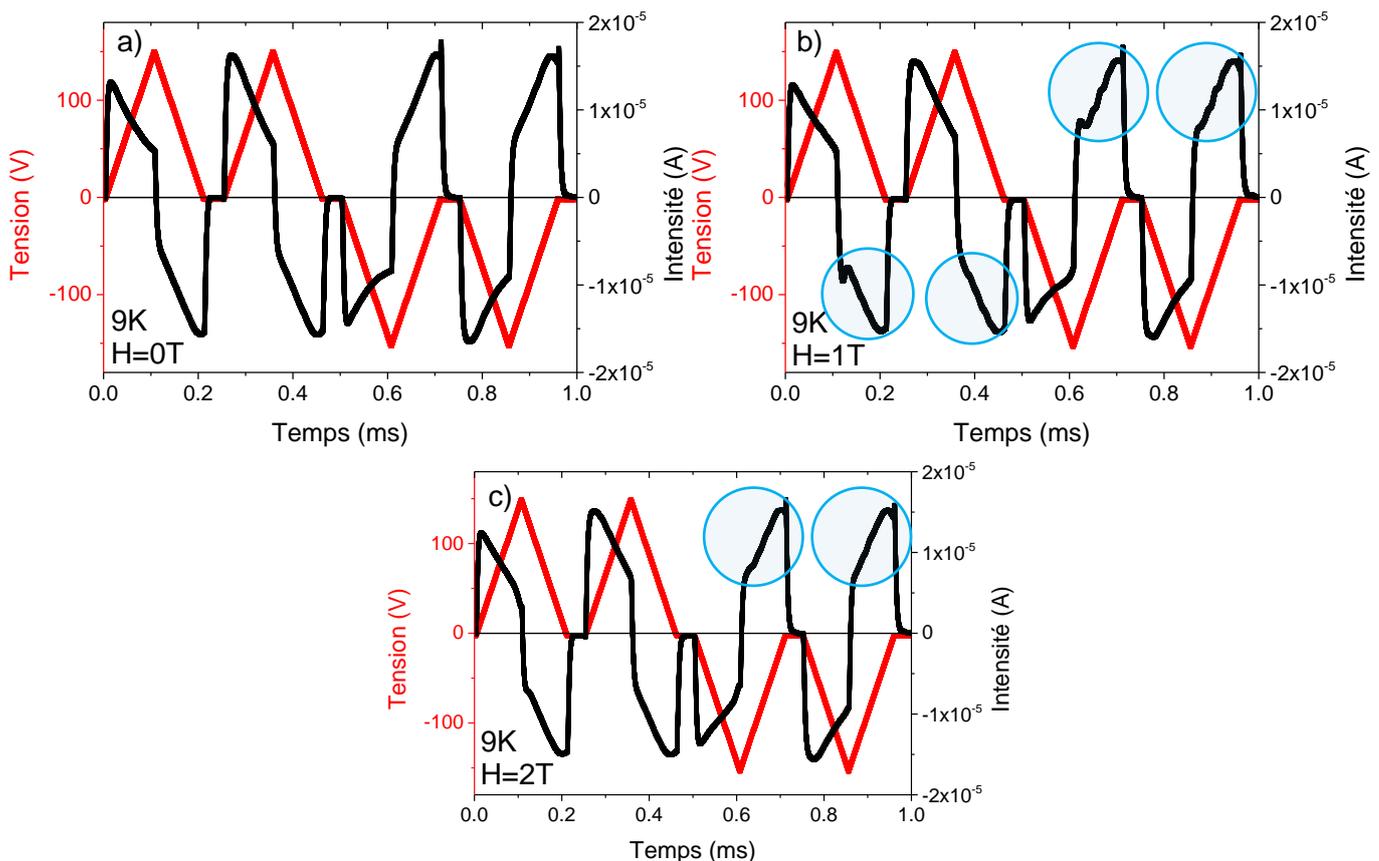


Figure 162 : Signaux de tension et d'intensité des mesures PUND faites à 9K et sous un champ magnétique hors plan de (a) 0T, (b) 1T et (c) 2T. Les fluctuations d'intensité sont visibles sous champ magnétique, et principalement à  $H=1\text{T}$  (cercles bleus). L'électrode mesurée a un diamètre de 200 $\mu\text{m}$  et la fréquence est de 1kHz.

importantes et s'estompent, on ne les discerne plus que pour les pulses négatifs N et D à  $H=2T$  (Figure 162 c)). Comme pour les mesures par PE-Loop, ces anomalies ne sont pas symétriques, ce qui peut être la conséquence de l'absence de symétrie dû à l'interface capacitive entre le superréseau et le  $SrTiO_{3-\delta}$ . Ces fluctuations d'intensité suggèrent un effet du champ magnétique sur la décharge de la capacité et donc sur les charges diélectriques ; cela mériterait une étude plus approfondie qui n'a pas pu être réalisée dans le cadre de ce travail.

Un point important à souligner ici est que le deuxième pulse de tension positive (U) génère une intensité *plus élevée* que le premier pulse (P). Cela est aussi vrai pour le second pulse de tension négative (D) qui génère une intensité *plus élevée* que le premier (N). La différence de courant générée par ces pulses ne peut donc pas être associée à un courant de renversement ferroélectrique. L'hypothèse la plus probable est qu'il s'agit d'un courant de charges diélectriques non ferroélectriques plus intense au second pulse qu'au premier.

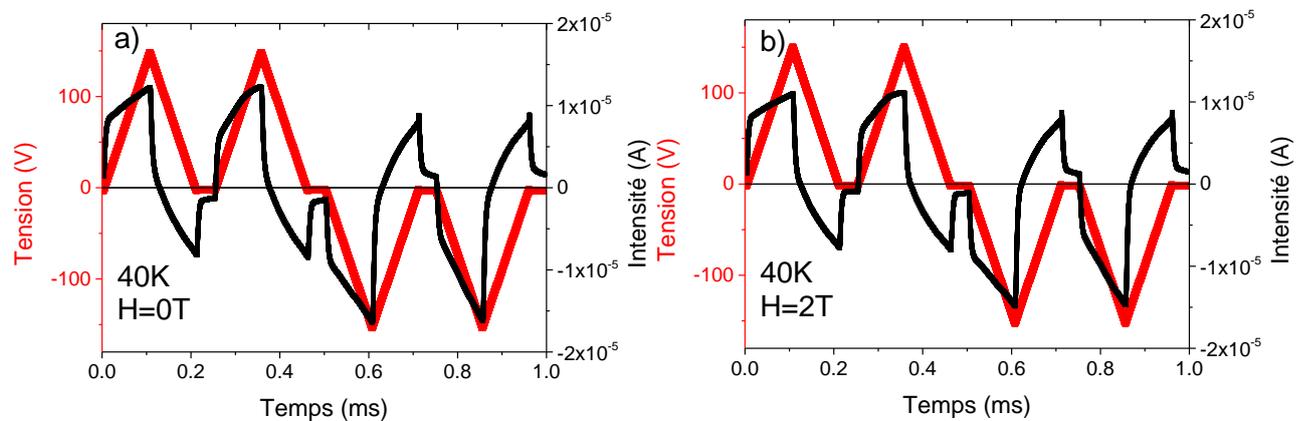


Figure 163 : Signaux de tension et d'intensité des mesures PUND à 40K et sous un champ magnétique hors plan de (a) 0T et (b) 2T. L'électrode a un diamètre de  $200\mu\text{m}$  et la fréquence est de 1kHz.

Les mesures PUND à 40K et pour  $H=0T$  et  $H=2T$  sont présentées en Figure 163. Elles sont représentatives des autres mesures effectuées pour d'autres champs magnétiques ( $H=0,5T$ ,  $1T$  et  $1,5T$ ). A l'inverse des mesures faites à 9K, aucune fluctuation d'intensité n'est visible avec  $H$ . L'effet du champ semble donc exister à basse température et disparaître rapidement en augmentant la température. En ce qui concerne les profils d'intensité, ils sont sensiblement différents de ceux obtenus à 9K. A 9K, l'intensité diminue alors que l'amplitude de la tension continue d'augmenter. A 40K, l'intensité atteint son maximum pour la tension maximale des pulses. On en déduit que la composante capacitive et les courants de charges diélectriques prédominent à 9K, alors que les courants de fuite prédominent sur les courants de charges diélectriques à 40K. Comme on l'a vu au chapitre 2, l'analyse PUND permet cependant d'éliminer les courants de fuite.

À 80K (Figure 164), l'augmentation de l'intensité est due à une diminution importante de la résistance, ce qui a donc nécessité de réduire la fréquence et l'amplitude de tension. Le signal d'intensité suit le signal triangulaire de tension (Figure 164 a), indiquant que les courants de fuite dominent largement les courants de charges diélectriques à cette température. En traçant l'intensité en fonction de la tension (Figure 164 b)), nous retrouvons le comportement I-V statique, avec une résistance à 80K comprise entre  $7,7 \cdot 10^5 \Omega$  et  $1,0 \cdot 10^6 \Omega$ . Cette résistance ( $\frac{dU}{dI}$ ) est tracée en fonction de la tension en Figure 164 c) : le bruit à 0V est la conséquence des temps de pauses et l'impossibilité des appareils du manque de définition d'une tension nulle. En raison

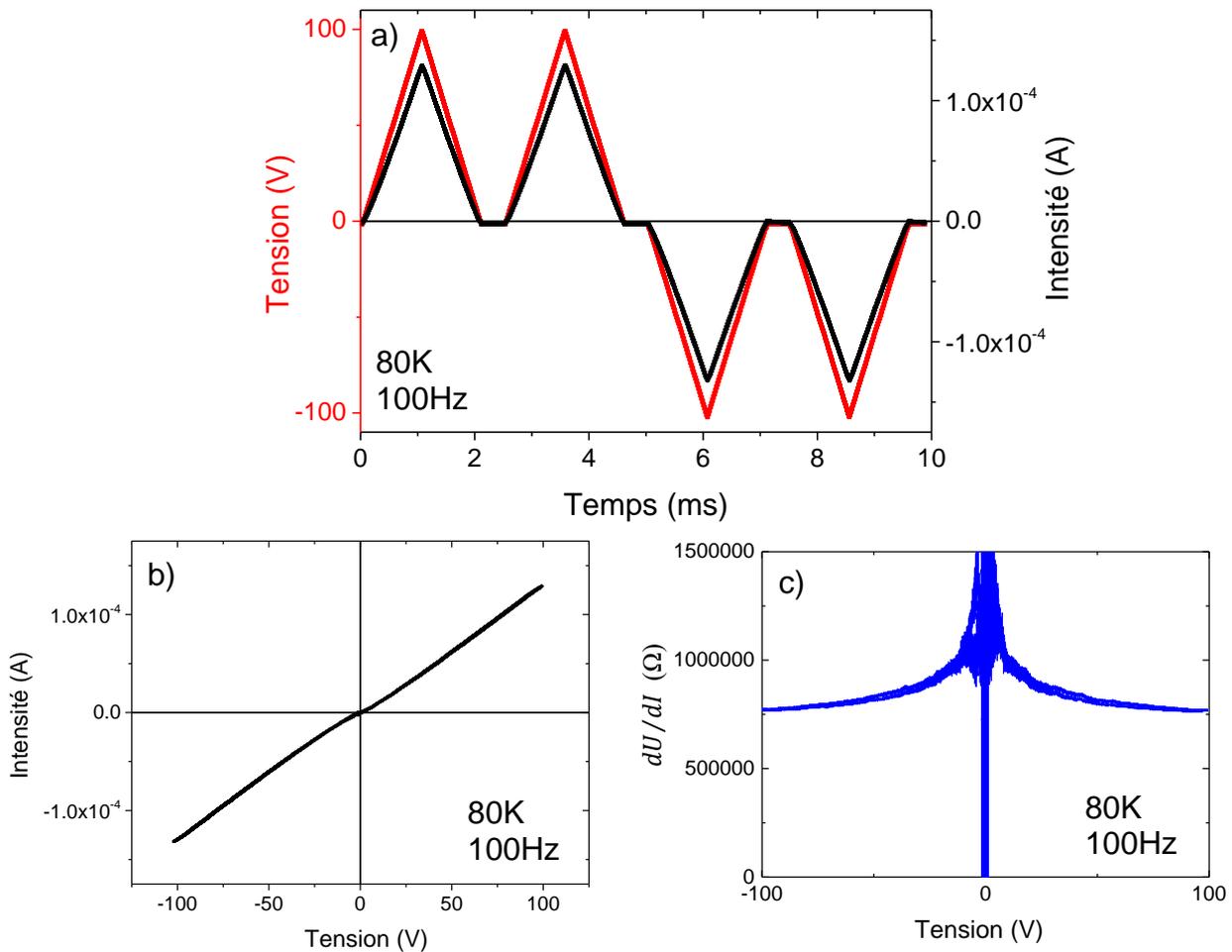


Figure 164 : Mesure PUND sans champ mesuré à 80K : (a) signaux de tensions et d'intensité bruts (b) intensité en fonction de la tension et (c) résistance en fonction de la tension.

de la faible résistivité du matériau, il devient impossible de mesurer toute polarisation du diélectrique. Les mesures PE-Loop et PUND doivent donc être réalisées, sur ce système, en dessous de 80K.

L'analyse de la polarisation à partir des mesures PUND est donc réalisée sur les résultats obtenus à 9K et à 40K. Les courbes de l'intensité en fonction de la tension et de la polarisation en fonction de la tension sont rassemblées en Figure 165 pour les deux températures.

Comme souligné précédemment, la différence de courant mesurée à 9K entre les pulses P et U d'une part et N et D d'autres part (aires en orange Figure 165 a)) est de signe contraire à ce qui est attendu d'un courant de renversement ferroélectrique. Ainsi, à basse température (9K), les courants de charges diélectriques sont prédominants et ces charges semblent se renverser en deux fois (P puis U et N puis D), quel que soit le champ magnétique. Cela rend impossible la détection d'un possible courant de renversement ferroélectrique. La courbe de polarisation met ainsi en évidence un cycle inversé. Celui-ci n'est pas exploitable si ce n'est pour déterminer la différence de polarisation entre le pulse P et U (ou N et D), de l'ordre de  $0,3 - 0,7 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ . On note également l'existence de fluctuations (entourées en bleu). Cet artefact

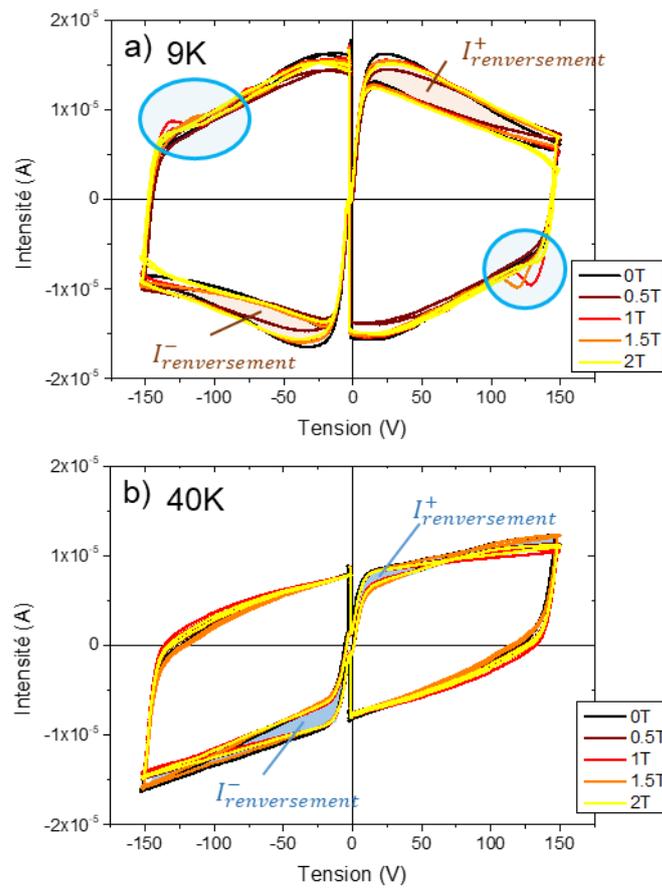


Figure 165 : Intensité en fonction de la tension appliquée pour les mesures faites à 9K (a) et 40K (b). Les cycles enregistrés aux cinq Champs magnétiques sont ainsi représenté. Les anomalies en champs sont entourées en bleu. Le courant de renversement est indiqué en bleu à 40K. Le faux courant de renversement à 9K est indiqué en brun.

est dû à l'analyse PUND qui, de manière générale, ne prévoit pas de variations des courants de fuite et de charges diélectriques d'un pulse à un autre.

En revanche, à 40K, les différences de courant observées (aires en bleu Figure 165b)) peuvent bien être attribués à des courants de renversement ferroélectrique. Les cycles obtenus pour les différents champs sont assez similaires, hormis une légère diminution de l'intensité quand le champ augmente. Le cycle d'hystérésis de la polarisation (Figure 166 b) correspond à un comportement ferroélectrique avec renversement de la polarisation. Rappelons que les cycles d'hystérésis mesurés par PUND se referment rarement à  $U=0V$  (ou  $E=0V.cm^{-1}$ ), conséquence d'une absence de symétrie dans le système et/ou d'un point de repos du système à une tension différente du 0V fourni par le générateur. Ce phénomène ne pose pas de problème pour l'analyse.

La polarisation à saturation à 40K est comprise entre 0,1 et 0,3  $\mu C.cm^{-2}$ . Cette valeur semble élevée au regard de la polarisation  $P_z$  théorique de 0,34  $\mu C.cm^{-2}$  [6], calculée pour un superréseau présentant *uniquement le variant  $V_{III}$* , alors que ce variant est en minorité dans le superréseau dont il est ici question. Si l'on considère un intervalle large de 5% à 20% de  $V_{III}$  dans ce superréseau, la polarisation  $P_z$  théorique serait de 0,01 à 0,07  $\mu C.cm^{-2}$ , soit un ordre de grandeur inférieure à la polarisation mesurée ici. A ce stade, il n'est pas possible d'exclure que la ferroélectricité hors plan mesurée dans le superréseau [(LVO)<sub>1</sub>/(PVO)<sub>1</sub>] est due à d'autres

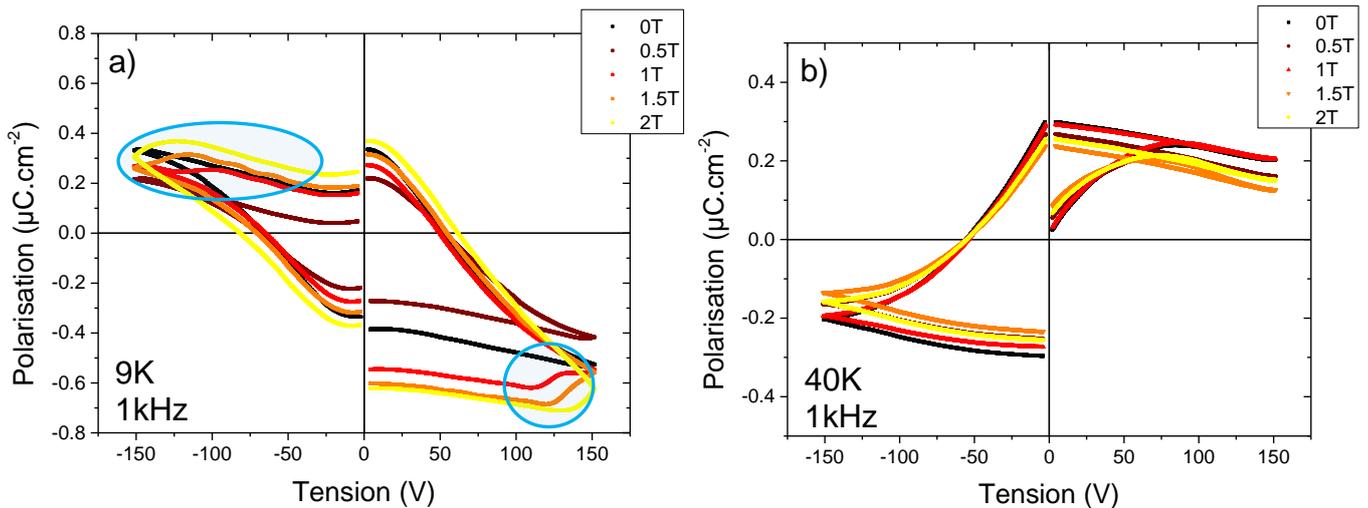


Figure 166 : Cycles d’hystérèses de la polarisation mesurés (a) à 9K et (b) à 40K et pour des champs magnétiques hors plan allant de 0T à 2T sur le superréseau [(LVO)<sub>1</sub>/(PVO)<sub>1</sub>]. Les fluctuations d’intensité visibles sur les mesures à 9K (entourées en bleu) sont ici des artefacts dus à l’analyse PUND.

phénomènes que la polarisation hybride impropre ou de conclure à une polarisation  $P_z$  unique dans cette mesure. Nous nous limitons donc à conclure à l’existence d’une ferroélectricité hors plan dans le superréseau [(LVO)<sub>1</sub>/(PVO)<sub>1</sub>].

Par ailleurs, le champ magnétique H appliqué semble modifier la polarisation à saturation : celle-ci diminue quand le champ augmente jusque 1.5T et augmente de nouveau à 2T. Il n’est pas possible de discuter l’évolution du champ coercitif avec le champ magnétique à cause de l’asymétrie des cycles. Des mesures complémentaires sont manifestement nécessaires pour confirmer les observations faites sous champ et extraire davantage d’information.

Dans l’analyse précédente, les résultats sont systématiquement présentés en fonction de la tension et non du champ électrique, puisque la résistivité du SrTiO<sub>3-δ</sub> utilisée comme électrode inférieure est inconnue. Si l’on considère cette couche parfaitement conductrice, les champs électriques calculés sur l’épaisseur du superréseau sont forcément surévalués. La tension coercitive des cycles d’hystérèse Figure 166 b) étant de l’ordre de 24 – 27 V (moyenne des tensions coercitives négative et positive), l’hypothèse de SrTiO<sub>3-δ</sub> métallique conduirait à un champ électrique coercitif de 2,8 – 3,1 MV.cm<sup>-1</sup>. Ce champ électrique majoré est de l’ordre de grandeur du champ électrique coercitif prédit (6,54 MV.cm<sup>-1</sup>) pour la polarisation  $P_z$  de ce superréseau [(LVO)<sub>1</sub>/(PVO)<sub>1</sub>].

### 3. Conclusion du chapitre

Le dispositif expérimental dédié à l’étude de la ferroélectricité de couches minces, et développé durant ce travail de thèse, a été validé dans un premier temps sur un film mince de PZT. Ces tests ont permis de vérifier et d’optimiser les instruments de mesures, les montages électriques ainsi que les traitements de data pour les mesures de capacité et de polarisation (C-V, PE-Loop et PUND). Ce dispositif a ensuite permis les premières mesures sur les superréseaux et de premiers résultats encourageants ont été obtenus sur le superréseau [(LVO)<sub>1</sub>/(PVO)<sub>1</sub>].

Parmi les trois superréseaux [(LVO)<sub>m</sub>/(PVO)<sub>n</sub>] que nous souhaitons mesurer, deux d'entre eux ont présenté une résistivité trop faible. Il s'agit de deux superréseaux épitaxiés sur DSO(110) et LSAT(001) avec tous deux une électrode inférieure de La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> (déposée par MBE). Le comportement métallique de La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> devait permettre d'optimiser les mesures. L'origine de la faible résistivité de ces superréseaux est inconnue : il peut s'agir d'un simple court-circuit comme d'un dopage des constituants LVO et PVO des superréseaux. L'unique superréseau mesurable est le superréseau [(LVO)<sub>1</sub>/(PVO)<sub>1</sub>]<sub>110</sub> épitaxié sur STO(001). L'électrode inférieure par le SrTiO<sub>3</sub> avec des lacunes d'oxygènes (SrTiO<sub>3-δ</sub>), obtenue en chauffant SrTiO<sub>3</sub> sous ultravide. La résistivité du superréseau a été mesurée :  $\rho_{6K}^{SL} = 1,44 \cdot 10^9 \Omega \cdot cm$  à 6K et  $\rho_{34K}^{SL} = 0,37 \cdot 10^9 \Omega \cdot cm$  à 34K. Ce superréseau a ainsi pu être caractérisé par des mesures C-V ainsi que PE-Loop et PUND. En revanche, la couche de SrTiO<sub>3-δ</sub> ne présente pas un caractère métallique, mais un comportement isolant avec une résistivité moindre que celle du superréseau, suffisante pour ajouter une résistance du même ordre de grandeur que celle du superréseau. La faible conductivité de cette couche a compliqué les mesures et fragilisé les conclusions qui peuvent être apportées aux différentes mesures. Par exemple, il n'a pas été possible de déterminer la permittivité du superréseau. Seule la capacité du système superréseau + SrTiO<sub>3-δ</sub> a pu être discutée ( $C \approx 10^{-11}$  F).

Des phénomènes intéressants ont pu être malgré tout observés, en particulier sur les mesures de polarisation en fonction de la température et du champ magnétique appliqué. A 9K nous pouvons conclure à une prédominance des courants de charges diélectriques. En augmentant la température, les courants de fuite augmentent puisque la résistivité du superréseau diminue. A 40K ces courants de fuites prédominent, et à 80K ils empêchent toute mesure de polarisation. Il est aussi possible que cette ferroélectricité ne soit plus présente à 80K. Si la température de 9K semblait plus favorable pour les mesures de polarisation électrique, il s'est avéré qu'un phénomène de « double renversement » des charges diélectriques non ferroélectriques empêche l'analyse de la ferroélectricité à 9K. L'origine de ce phénomène n'est pas identifiée et nécessite de nouvelles études. De plus un phénomène de fluctuations des courants de charge diélectriques apparaît sous champ magnétique. Là encore, des études plus poussées doivent être envisagées pour déterminer l'origine de cet effet.

Finalement, la polarisation ferroélectrique a pu être mesurée par PUND à 40K sur ce superréseau. La polarisation à saturation est 0,1 - 0,3  $\mu C \cdot cm^{-2}$  et diminue avec l'augmentation de H. La tension coercitive est de l'ordre de 24- 27 V, ce qui correspond à un champ électrique coercitif maximal de 2,8 – 3,1  $MV \cdot cm^{-1}$  sur le superréseau. Ces deux valeurs sont de l'ordre de grandeur des polarisation et champ coercitif prédits pour la polarisation  $P_z$  d'un tel superréseau composé à 100% du variant V<sub>III</sub>. Sans pouvoir définitivement conclure à l'observation de la polarisation  $P_z$  unique et à un couplage entre la polarisation et l'aimantation du superréseau, ces résultats constituent les premières mesures réalisées sur ces superréseaux de vanadates et sont très encourageants.

# CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

## 1. Contexte du travail

Il est montré théoriquement que les composés  $RVO_3$ , antiferromagnétiques à basse température, sont de bons candidats pour l'obtention d'une ferroélectricité hybride impropre [6]. Pour cela la synthèse de superréseaux  $[(RVO_3)_m/(R'VO_3)_n]$  avec  $m$  et  $n$  impairs est nécessaire. Le choix se tourne vers les superréseaux  $[(LaVO_3)_m/(PrVO_3)_n]$  pour éviter les problèmes de tailles de cations. L'étude de ces superréseaux et de leur ferroélectricité a donc été envisagée et a conduit à la problématique développée dans le cadre de cette thèse.

Ce travail a été réalisé à l'Institut Jean Lamour (IJL) au sein de l'équipe de Nanomagnétisme et Electronique de Spin. La thématique des oxydes pérovskites et de leur fonctionnalisation y est développée depuis peu. L'étude d'hétérostructures de pérovskites ferroélectriques traitées dans ce travail a nécessité la mise en œuvre de nouvelles techniques expérimentales et d'analyses alors inexistantes à l'IJL. La synthèse des superréseaux par MBE assistée ozone a été en particulier réalisée dans une nouvelle enceinte MBE, et les efforts se sont tournés dans un premier temps vers l'optimisation des conditions de croissance.

## 2. Conclusions

Le chapitre 1, dédié à la description des matériaux pérovskites, leurs déformations et l'intérêt spécifique des vanadates de terres rares, a permis de contextualiser la problématique de cette thèse, à savoir l'émergence d'une ferroélectricité hybride impropre dans les superréseaux de  $RVO_3$ . Les vanadates de terres rares, fortement ioniques, sont composées d'ions  $R^{3+}$  et  $V^{3+}$ . Ce dernier est le centre d'un faible effet Jahn-Teller déformant faiblement les octaèdres d'oxygène  $VO_6$ . Cette distorsion Jahn-Teller est en compétition avec les rotations d'octaèdres  $a^-a^-c^+$ . Ces dernières génèrent un premier déplacement de  $R$  dans la maille orthorhombique, décrit sous le mode  $X_5^-$ . En phase monoclinique, les faibles distorsions Jahn-Teller génèrent un nouveau mode de déplacement de  $R$  :  $X_3^-$ . Ces deux déplacements en antiphase ne sont pas polaires dans les matériaux massifs ou en couches minces. Les superréseaux  $[(RVO_3)_m/(R'VO_3)_n]$  peuvent en revanche permettre de briser la centrosymétrie et deux polarisations peuvent être ainsi obtenues  $P_{xy}$  et  $P_z$ , liées respectivement aux

déplacements  $X_5^-$  et  $X_3^-$ . La polarisation  $P_z$  étant donc couplée à l'effet Jahn-Teller, un couplage entre cette polarisation et les propriétés magnétiques du matériau, donc un couplage magnéto-électrique, peut être envisagé. Les conditions d'obtention de cette polarisation et ferroélectricité hybride impropre dans les superréseaux  $[(RVO_3)_m / (R'VO_3)_n]$  ont été discutées : (i) les superréseaux doivent avoir un motif impair-impair pour briser la symétrie. (ii) les mailles orthorhombiques de  $RVO_3$  et  $R'VO_3$  doivent être orientées avec l'axe long dans la direction de croissance du superréseau (variant  $V_{III}$ ) (iii) les interfaces entre les deux matériaux doivent être 2D et nettes. L'ensemble du travail présenté dans cette thèse a donc eu pour but d'étudier et d'optimiser la croissance par MBE assistée par ozone de ces superréseaux, ainsi que d'étudier leurs propriétés physiques, en particulier la polarisation électrique.

Une description de l'enceinte MBE DCA assistée par ozone utilisée pour les synthèses d'échantillons a été donnée en chapitre 2. De manière générale, ce chapitre a permis d'introduire les techniques expérimentales et moyens d'analyse développés et mis en œuvre à l'IJL pour la croissance et la caractérisation des films minces et des superréseaux. La méthode de préparation des lames minces par FIB (nouvelle à l'IJL en 2018) pour les observations TEM y est par exemple décrite. L'observation de ces lames minces en STEM et EELS a permis de mettre en évidence la microstructure des couches minces de vanadates de terres rares. Ces observations ont été complétées par une analyse des déplacements des terres rares  $X_5^-$ , développée également durant la thèse. Enfin un dispositif de mesure de polarisation a été conçu et développé pour la caractérisation des superréseaux. Il a été dans un premier temps testé et validé par des mesures sur un film de PZT, ferroélectrique idéal.

La croissance des films de LVO et PVO (50nm d'épaisseur) a été optimisée sur STO(001) en fonction de la pression d'ozone  $P_{O_3}$  ( $1.10^{-7}$  mbar  $< P_{O_3} < 1.10^{-5}$  mbar) et de la température de dépôt ( $T_{\text{substrat}} = 850^\circ\text{C}$  ou  $920^\circ\text{C}$ ). Aucune différence notable n'a été observée entre les couches déposées à  $850^\circ\text{C}$  et celles à  $920^\circ\text{C}$ . De même, une grande similitude a été observée entre les modes de croissance et l'épitaxie de PVO et de LVO. Le facteur prédominant pour optimiser la qualité structurale de ces matériaux est  $P_{O_3}$ . Avec  $P_{O_3} \leq 1.10^{-6}$  mbar, les croissances se sont révélées parfaitement épitaxiales avec un mode de croissance 2D couche-par-couche (aussi bien pour PVO que pour LVO). Les films minces déposés dans cette gamme de pression d'ozone présentent une très bonne épitaxie sur STO. Les contraintes dans le plan, induites par le paramètre du substrat, sont adoptées par ces deux matériaux, tout en respectant la direction de croissance, une faible mosaïcité est ainsi observée. Les caractérisations microstructurales montrent la prédominance des variants  $V_I$  et  $V_{II}$  (axe long  $Pbnm$  dans le plan) pour les deux matériaux déposés sur STO, en accord avec la littérature pour ces mêmes matériaux déposés sur STO par PLD. Les analyses TEM et STEM sur nos films minces montrent que les domaines des variants  $V_I$  et  $V_{II}$  s'établissent sur l'épaisseur totale des films. La largeur de ces domaines dans le plan est de l'ordre de 10-40nm. Une faible proportion de variant  $V_{III}$  (axe long  $Pbnm$  hors plan) a également été observée sur nos films minces, en particulier dans PVO. Enfin, la stœchiométrie apparaît proche des matériaux massifs, puisqu'aucune contrainte chimique ne semble s'ajouter aux contraintes physiques d'épitaxie. Trois observations appuient cette conclusion : (i) l'absence de pollution chimique, vérifiée par spectroscopie Auger, (ii) les paramètres de maille hors plan de LVO et PVO proches de ceux attendus pour l'épitaxie des matériaux massifs sur STO et enfin (iii) les  $T_N$  de ces films minces proches de celles des matériaux massifs. La  $T_N$  de PVO en film mince optimisé est de 132K, soit la  $T_N$  de PVO massif (130-135K). La  $T_N$  de LVO en film mince est de 150K, légèrement supérieure à la valeur du massif (140-145K) en raison des déformations épitaxiales de LVO (désaccord de maille :  $f \approx 5\%$ ). Ces déformations sont plus faibles sur PVO, voire nulles ( $f \approx 0,5\%$ ). Enfin, la croissance

2D couche-par-couche de ces films minces permet de minimiser la rugosité en surface des films, mesurée par AFM à 3-4Å. Ces croissances de LVO et PVO sont idéales pour la synthèse des superréseaux [(LVO)<sub>m</sub>/(PVO)<sub>n</sub>]. En revanche, l'emploi d'une pression d'ozone trop élevée ( $P_{O_3} > 1.10^{-6}$  mbar) conduit à des croissances épitaxiales 3D, voire des croissances partiellement polycristallines. Une phase de LVO ou PVO épitaxiée a dans tous les cas été obtenue. Les films minces de LVO et PVO épitaxiés à forte pression d'ozone présentent un paramètre de maille hors plan réduit et une  $T_N$  inférieure à celle des films optimisés. Ces variations sont attribuées à un enrichissement des films en oxygène.

La fenêtre de croissance 2D couche-par-couche de LVO et PVO sur STO a été utilisée avec succès pour un dépôt de LVO sur DSO(110). Ce film présente des caractéristiques similaires à ceux déposés sur STO, hormis la présence d'un seul variant : celui reproduisant l'orientation de DSO orthorhombique, soit l'axe long de LVO dans le plan (variant  $V_I$  ou  $V_{II}$ ). Ces films minces épitaxiés présentent un comportement isolant.

La croissance des superréseaux a été réalisée en respectant la fenêtre de croissance 2D de LVO et PVO ( $P_{O_3} = 7.10^{-7}$  mbar), sur STO terminé TiO<sub>2</sub> et DSO(110). Un bon contrôle des motifs est obtenu avec des erreurs maximales de l'ordre de la demi-maille pseudocubique pour chaque motif. De manière générale, les superréseaux présentent une excellente qualité cristalline, une faible mosaïcité (de l'ordre de celle des substrats) et des déformations épitaxiales en accord avec une épitaxie parfaite dans le plan. Les interfaces PVO/LVO ne semblent pas générer de désordre cristallin dans le matériau. La caractérisation chimique à l'échelle atomique met en évidence des interfaces relativement nettes entre LVO et PVO, ou une seule couche d'une maille pseudocubique semble être constituée d'un mélange de PVO et de LVO. Ce mélange peut être dû à une rugosité des interfaces, elle-même induite par les erreurs sur le motif (dépôt d'un nombre non entier de mailles pseudocubiques à chaque motif). Il peut également s'agir d'une erreur de mesure EELS due à la résolution atomique demandée. Les superréseaux déposés sur STO présentent une unique  $T_N$ , attestant un comportement magnétique global. Une évolution linéaire de  $T_N$  avec la composition des superréseaux ( $x_{LVO}$  ou  $x_{PVO}$ ) est observée, similaire aux matériaux dopés en volume : La<sub>x</sub>Pr<sub>1-x</sub>VO<sub>3</sub>.

La croissance d'une électrode inférieure en La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> (LSTO) a été également développée sur l'enceinte MBE assistée par ozone, afin de faciliter les caractérisations électriques hors plan. Une qualité d'épitaxie équivalente à celle de PVO et LVO a été obtenue pour la croissance sur LSAT(001) et DSO(110). Le dopage en La ( $x = 0,01 - 0,04$ ) induit un comportement métallique de ces électrodes, avec une résistivité comprise entre  $3,75.10^{-4} \Omega.cm$  à 300 K et  $3,27.10^{-4} \Omega.cm$  à 50K. Une telle électrode a été déposée avant la synthèse de deux superréseaux [(LVO)<sub>m</sub>/(PVO)<sub>n</sub>], l'un sur DSO et l'autre sur LSAT. L'analyse structurale a permis de mettre en évidence et d'étudier les déplacements  $X_5^-$  dans ces matériaux (DSO, superréseaux) ou de vérifier leur absence (LSTO, LSAT). La présence d'un unique variant pour le système déposé sur DSO a pu être observé : la maille possède son axe long dans le plan mais tourné de 90° par rapport à l'axe long de DSO. La couche de LSTO, sans déplacement atomique en son sein, agit comme une couche tampon. En effet rappelons que LVO épitaxié directement sur DSO adopte non seulement le paramètre de maille de DSO dans le plan mais également ses déplacements atomiques (rotations des VO<sub>6</sub> et déplacements des cations) et son orientation. En revanche LSTO n'adopte que les paramètres de mailles de DSO dans le plan, aucun déplacement atomique n'existe en son sein. LVO ou PVO déposé sur ce LSTO retrouvent leurs déplacements atomiques, après une transition, mais ces déplacements ne respectent pas forcément l'orientation des déplacements de DSO. Le choix de l'électrode est donc important

non seulement pour la conductivité mais aussi pour ses effets sur la structure des superréseaux et leurs propriétés physiques.

Des mesures de polarisation hors plan ( $P_z$ ) ont été réalisées sur le superréseau [(LVO)<sub>1</sub>/(PVO)<sub>1</sub>]<sub>110</sub> épitaxié sur STO terminée TiO<sub>2</sub>, qui possède une proportion non nulle de variant V<sub>III</sub>. Malgré une électrode inférieure de SrTiO<sub>3-δ</sub> résistive, la résistivité propre du superréseau a été déterminée :  $\rho_{6K}^{SL} = 1,44 \cdot 10^9 \Omega \cdot cm$  à 6K et  $\rho_{34K}^{SL} = 0,37 \cdot 10^9 \Omega \cdot cm$  à 34K. La capacité du système est de l'ordre de  $10^{-11}$  F. Les mesures de polarisation sont réalisées sur le système complet superréseau + SrTiO<sub>3-δ</sub> sans pouvoir déterminer la composante attribuable au superréseau seul. Des mesures PUND suggère un comportement ferroélectrique à 40K. La polarisation à saturation est comprise entre 0,1 et 0,3  $\mu C \cdot cm^{-2}$ , et le renversement de polarisation a lieu entre 24 et 27 V soit pour un champ électrique coercitif maximal de 2,8 – 3,1 MV.cm<sup>-1</sup> sur le superréseau. Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur de celles attendues théoriquement pour  $P_z$  dans un superréseau [(LVO)<sub>1</sub>/(PVO)<sub>1</sub>] composé uniquement du variant V<sub>III</sub> (0,34  $\mu C \cdot cm^{-2}$  et 6,54 MV.cm<sup>-1</sup>). Une étude préliminaire a été menée pour explorer un éventuel couplage magnétoélectrique dans ce système. Les mesures de polarisation sous champ magnétique appliqué hors plan (jusque 2T) montrent une légère diminution de la polarisation à saturation lorsque le champ augmente. Des fluctuations du courant électrique ont également été observées sous champ. Des mesures plus complètes de la polarisation sont nécessaires pour pouvoir discuter de l'origine de la ferroélectricité observée. En particulier en vérifier la reproductibilité, l'effet du nombre d'interface des superréseaux sur cette polarisation ou encore étudier la polarisation dans le plan des superréseaux. Des mesures avec champs magnétiques peuvent également être envisagés pour vérifier un éventuel couplage magnétoélectrique.

### 3. Perspectives

Afin de poursuivre et approfondir l'étude des propriétés ferroélectriques et magnétoélectriques des superréseaux [(LVO)<sub>m</sub>/(PVO)<sub>n</sub>], plusieurs améliorations et perspectives peuvent être envisagées.

Ce travail a montré que la croissance des superréseaux par MBE assistée ozone est maintenant bien contrôlée, et que les interfaces sont bien définies. Les analyses structurales et chimiques ont validé les compositions (motif, stoechiométrie...) des superréseaux et la qualité des interfaces, avec absence d'interdiffusion entre LVO et PVO. Il reste néanmoins un certain nombre de points qui méritent une attention particulière :

(i) Il est possible d'améliorer encore le contrôle des interfaces via quelques modifications du logiciel de pilotage qui équipe l'enceinte MBE. Nous envisageons la mise au point d'une commande de fermeture des caches des cellules permettant à l'utilisateur de contrôler en temps réel la fermeture et l'ouverture des sources d'évaporation. Ceci permettrait de contrôler directement le motif du superréseau, dès les premières répétitions et, ainsi, de contribuer à l'amélioration de l'ensemble des interfaces des superréseaux. Rappelons que l'existence d'interfaces nettes et bien définies est une condition *sine qua non* à l'observation de la ferroélectricité hybride impropre dans les superréseaux.

(ii) Il nous semble important d'approfondir l'étude des premiers stades de croissance. L'intensité RHEED observée en début de croissance présente une diminution (voire une perte)

momentanée des oscillations pour les 5-8 premières mailles pseudocubiques. Nous ne connaissons pas l'origine de ce phénomène et nous envisageons une étude spécifique par STM (Scanning tunneling microscope) pour de faibles épaisseurs de dépôt, en employant des substrat conducteur tel que Nb:SrTiO<sub>3</sub>.

(iii) L'étude de la microstructure de LVO et PVO en films minces et en superréseaux a principalement porté sur l'analyse des déplacements  $X_5^-$  des terres rares. Il est néanmoins possible d'étudier les rotations d'octaèdres d'oxygène soit par des observations ABF STEM [150] soit par diffraction des rayons X (synchrotron) sur les pics de diffractions demi-entier [96]. Des mesures de diffraction à basse température étaient programmées durant ce travail de thèse sur la ligne SiXS du synchrotron Soleil (Saclay-France). Elles n'ont pu être réalisées pour le moment, mais restent planifiées pour étudier en détails la microstructure et les transitions dans les films minces et dans les superréseaux.

(iv) Un objectif essentiel de la croissance est l'obtention du variant V<sub>III</sub> dans les superréseaux [(LVO)<sub>m</sub>/(PVO)<sub>n</sub>], puisque, selon les prédictions théoriques, ce variant constitue une condition *sine qua non* à l'observation des polarisations  $P_{xy}$  et  $P_z$ . Une piste envisagée est l'utilisation d'un substrat pérovskite orthorhombique  $Pbnm$  avec une orientation (001), par exemple DSO(001). Un tel substrat est de nature à donner aux vanadates les bases microstructurales du variant V<sub>III</sub> (rotations d'octaèdres d'oxygènes adéquates et déplacements des terres rares  $X_5^-$  dans le plan d'épitaxie).

L'aspect encore prospectif de ce travail sur les propriétés ferroélectriques et magnétoélectriques des superréseaux mérite quant à lui d'être largement approfondi.

(i) Il est tout d'abord prévu d'étendre les caractérisations électriques à davantage de superréseaux et d'analyser l'influence du motif et du nombre d'interfaces. Les différentes synthèses réalisées durant cette thèse ont fourni un panel de superréseaux disponibles pour cette étude. Tous ont des motifs impair/impair, mais la croissance et la caractérisation de superréseaux pair/pair sont aussi envisagées. Ces superréseaux ne devraient pas être ferroélectriques, ce qui mérite d'être vérifié en comparaison des résultats obtenus sur les systèmes impair/impair.

(ii) Nous avons vu dans ce travail l'importance du choix et de l'optimisation des électrodes employées. Il est dans un premier temps nécessaire de travailler encore à l'optimisation des électrodes LSTO. Il est aussi envisagé de tester un plus large panel d'électrodes et d'étudier les comportements ferroélectriques en fonction des électrodes. Celles-ci peuvent en effet fortement influencer les mesures de polarisation de part la présence de barrières Schottky. Au-delà de LSTO, notre choix peut s'orienter vers des électrodes en SrRuO<sub>3</sub> ou (La,Sr)MnO<sub>3</sub>. La géométrie de mesure peut être également changée de telle sorte que les électrodes supérieures et inférieures soient identiques pour améliorer la symétrie du système.

(iii) Nous avons pu développer un banc de mesures ferroélectriques performant. Pour l'étude du comportement magnétoélectrique, il est maintenant nécessaire d'appliquer aux superréseaux des champs magnétiques supérieurs à 2T et de pouvoir renverser ce champ. Pour cela, le banc de mesure ferroélectrique peut être couplé avec un magnétomètre de style PPMS. L'acquisition par l'Institut Jean Lamour d'un PPMS 14T est par ailleurs prévu en 2021, ce qui permettra de saturer l'aimantation des RVO<sub>3</sub> antiferromagnétiques.

(iv) L'étude du comportement ferroélectrique en fonction des contraintes d'épitaxie doit être finalement abordée en jouant sur les substrats employés, comme cela était prévu avec l'emploi de DSO et de LSAT. Il peut être particulièrement intéressant d'étudier l'évolution de la polarisation à saturation avec ces contraintes, puisque de fortes contraintes d'épitaxie peuvent induire une ferroélectricité [87].

# CONTRIBUTIONS PUBLIQUES

## 1. Publication

### **Epitaxial growth and structure of LaVO<sub>3</sub> and PrVO<sub>3</sub> thin films**

G. Masset, O. Copie, J. Ghanbaja, Karine Dumesnil, L. Pasquier, D. Pierre et S. Andrieu

*Physical Review Materials*, American Physical Society, 2020, 4 (6), ([10.1103/PhysRevMaterials.4.064417](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.064417))

## 2. Présentations orales

- ◆ Séminaire IJL-CEITEC - NANCY (France) – Avril 2018
- ◆ JEMS 2018 -MAINZ (Allemagne) - Septembre 2018
- ◆ Séminaire GP Spin 2019 - SENDAI (Tohoku - Japon) - Mars 2019
- ◆ Journée X-Gamma 2019 - NANCY (France) - Mars 2019
- ◆ MMM 2019 - LAS VEGAS (U.S.A.) - Novembre 2019
- ◆ XIIIème colloque RX et Matière - NANCY (France) - Novembre 2019

## 3. Présentations de posters

- ◆ MSNOWS 2018 – NANCY – Septembre 2018
- ◆ Colloque Louis Néel 2019 - TOULOUSE (France) - Avril 2019
- ◆ Doctoriale 2019 -ST DIE (France) -Mai 2019
- ◆ Séminaire de C2MP – METZ (France) - Mai 2019
- ◆ ISOE – CARGESE (France) – Juillet 2019
- ◆ Colloque Lorraine-Tohoku-Mainz 2019 – NANCY – Octobre 2019

# BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Cailloce, «CNRS Le Journal,» 16 Mai 2018. [En ligne]. Available: [www.lejournal.cnrs.fr/articles/numerique-le-grand-gachis-energetique](http://www.lejournal.cnrs.fr/articles/numerique-le-grand-gachis-energetique). [Accès le octobre 2020].
- [2] Delamarche et M., «L'Usine Nouvelle,» 29 juin 2018. [En ligne]. Available: [www.usinenouvelle.com/article/wmf2018-quand-le-stockage-de-donnees-consommeraplus-d-energie-que-le-monde-n-en-produit](http://www.usinenouvelle.com/article/wmf2018-quand-le-stockage-de-donnees-consommeraplus-d-energie-que-le-monde-n-en-produit). [Accès le octobre 2020].
- [3] J. Scott, «Multiferroic memories,» *Nature Materials*, vol. 6, p. 256, 2007.
- [4] W. Eerenstein et al., «Multiferroic and magnetoelectric materials,» *Nature*, vol. 442, p. 759, 2006.
- [5] W. Prellier et al., «Les matériaux multiferroïques. Chapitre II: Des composés massifs aux couches minces,» *Reflète phys.*, vol. 8, pp. 14-16, 2008.
- [6] J. Varignon, N. Bristowe, E. Bousquet et P. Ghosez, «Coupling and electrical control of structural, orbital and magnetic orders in perovskites,» *Scientific reports*, vol. 5, pp. 1 - 11, 2015.
- [7] G. Rose, *Ann. Phys.*, vol. 48, p. 558, 1839.
- [8] Z. Lin et J. Cheng, «Layered organic–inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering,» *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 12, p. 2646, 2010.
- [9] R. H. Mitchell, *Perovskites: Modern and Ancient*, Almaz, 2003.
- [10] E. Knittle et R. Jeanloz, «Synthesis and Equation of State of (Mg,Fe) SiO<sub>3</sub> Perovskite to Over 100 Gigapascals,» *Science*, vol. 235, pp. 668 - 670, 1987.
- [11] F. Brunet, D. Andrault et G. Chazot, *La Terre interne, roches et matériaux en conditions extrêmes*, Vuibert, 2007, pp. 140-149.
- [12] D. G. Schlom, L. Chen, X. Pan, M. Zurbuchen et A. Schmehl, «A Thin Film Approach to Engineering Functionality into Oxides,» *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, p. 2429–2454, 2008.
- [13] R. Sarmiento-Pérez, T. F. T. Cerqueira, S. K. B. Silvana et A. L. M. Miguel, «Prediction of Stable Nitride Perovskites,» *Chem. Mater.*, vol. 27, pp. 5957 - 5963, 2015.
- [14] H. Megaw, *Crystal structures : a working approach*, London: W. B. Saunders, pp. 216, 282, 1973.
- [15] R. D. Shannon, «Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances,» *Acta Cryst. A*, vol. 32, p. 751, 1976.
- [16] H. Rotella, *Etude de films minces de vanadates : contribution à la résolution de la structure et aux propriétés de transport*, Caen: Thèse, 2013.
- [17] V. M. Goldschmidt, «Die Gesetze der Kristallochemie,» *Naturwissenschaften*, vol. 14, p. 477–485, 1926.
- [18] A. S. Bhalla, R. Guo et R. Roy, *Materials Research Innovations*, vol. 4, pp. 3-26, 2000.
- [19] Y. Tokura et Y. Tomioka, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 200, pp. 1 - 23, 1999.
- [20] B. Roberge, *Étude optique et magnétique des composés RVO<sub>3</sub>*, thèse, 2016.
- [21] J. Varignon, N. Bristowe et P. Ghosez, «Electric Field Control of Jahn-Teller Distortions in Bulk Perovskites,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 116, 2016.
- [22] A. M. Glazer, «The classification of tilted octahedra in perovskites,» *Acta Cryst. B*, vol. 28, pp. 3384 - 3392, 1972.
- [23] A. M. Glazer, «Simple ways of determining perovskite structures,» *Acta Cryst. A*, vol. 31, pp. 756 - 762, 1975.
- [24] C. J. Howard et H. T. Stokes, «Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites,» *Acta Cryst. B*, vol. 54, pp. 728 - 789, 1998.
- [25] G. Shirane et Y. Yamada, «Lattice-Dynamical Study of the 110°K Phase Transition in SrTiO<sub>3</sub>,» *Phys. Rev.*, vol. 177, p. 858, 1969.
- [26] S. Miyasaka, Y. Okimoto, M. Iwama et Y. Tokura, «Spin-orbital phase diagram of perovskite-type RVO<sub>3</sub>,» *Phys. Rev. B*, vol. 68, 2003.
- [27] H. Jahn et E. Teller, «Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states,» *Proceedings of the Royal Society of London A*, vol. 161, p. 229, 1937.
- [28] J. Goodenough, «Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites,» *Phys. Rev.*, vol. 100, p. 564, 1955.

- [29] P. W. Anderson, «Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction,» *Phys. Rev.*, vol. 79, p. 350, 1950.
- [30] J.-S. Zhou et J. Goodenough, «Unusual Evolution of the Magnetic Interactions versus Structural Distortions,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, 2006.
- [31] A. Komarek, H. Roth et al., «Magnetoelastic coupling in RTiO<sub>3</sub> investigated with diffraction techniques and thermal expansion measurements,» *Phys. Rev. B*, vol. 75, 2007.
- [32] J.-G. Cheng, Y. Sui et al., «Transition from Orbital Liquid to Jahn-Teller Insulator in Orthorhombic Perovskites RTiO<sub>3</sub>,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, 2008.
- [33] J.-S. Zhou, J. A. Alonso, V. J. Pomjakushin et al., «Intrinsic structural distortion and superexchange interaction in the orthorhombic rare-earth perovskites,» *Phys. Rev. B*, vol. 81, 2010.
- [34] Z. J.-S. et J. Goodenough, «Intrinsic structural distortion in orthorhombic perovskite oxides,» *Phys. Rev. B*, vol. 77, 2008.
- [35] C. Dixon et al., «Thermal evolution of the crystal structure of the orthorhombic perovskite LaFeO<sub>3</sub>,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 230, p. 337–342, 2015.
- [36] C. Ulrich et al., «Magnetic Neutron Scattering Study of YVO<sub>3</sub> : Evidence for an Orbital Peierls State,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, p. 257202, 2003.
- [37] D. B. Rogers, A. Ferretti, D. H. Ridgley et al., «Single-Crystal Growth and Properties of the Perovskites LaVO<sub>3</sub> and YVO<sub>3</sub>,» *J. Appl. Phys.*, vol. 37, p. 1431, 1966.
- [38] D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika et al., «Metal-Insulator Transitions in Pure and Doped V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,» *Phys. Rev. B*, vol. 7, p. 1920, 1973.
- [39] M. H. Sage, G. Blake, C. Marquina et T. Palstra, «Competing orbital ordering in RVO<sub>3</sub> compounds: High-resolution X-ray diffraction and thermal expansion,» *Phys. Rev. B*, vol. 76, 2007.
- [40] P. Bordet, C. Chaillout, M. Marezio et al., «Structural aspects of the crystallographic-magnetic transition in LaVO<sub>3</sub> around 140 K,» *J. Solid State Chem.*, vol. 106, p. 253, 1993.
- [41] M. Noguchi et al., «Synchrotron X-ray-diffraction study of orbital ordering in YVO<sub>3</sub>,» *Phys. Rev. B*, vol. 62, 2000.
- [42] J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, J.-Q. Yan et Y. Ren, «Intrinsic structural distortion assisted optical and magnetic properties of orthorhombic rare-earth perovskite,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, 2007.
- [43] H. Kawano, H. Yoshizawa et Y. Ueda, «Magnetic behavior of a mott-insulator YVO<sub>3</sub>,» *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 63, p. 2857, 1994.
- [44] T. Mizokawa, D. Khomskii et G. Sawatzky, «Interplay between orbital ordering and lattice distortions in LaMnO<sub>3</sub>, YVO<sub>3</sub> and YTiO<sub>3</sub>,» *Phys. Rev. B*, vol. 60, p. 7309, 1999.
- [45] G. Blake, T. R. Y. Palstra et al., «Transition between Orbital Orderings in YVO<sub>3</sub>,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, 2001.
- [46] J.-S. Zhou et al., «Universal octahedral-site distortion in orthorhombic perovskite oxides,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, 2005.
- [47] M. Onoda et H. Nagasawa, «Magnetic and structural aspects of semiconducting perovskites RVO<sub>3</sub>,» *Solid State Communications*, vol. 99, p. 487, 1996.
- [48] M. Reehuis et al., «Spin and orbital disordering by hole doping in Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>VO<sub>3</sub>,» *Phys. Rev. B*, vol. 94, p. 104436, 2016.
- [49] R. Ramesh et N. A. Spaldin, «Multiferroics: progress and prospects in thin films,» *Nat. Mater.*, vol. 6, pp. 21 - 29, 2007.
- [50] D. Sando, A. Barthélémy et M. Bibes, «BiFeO<sub>3</sub> epitaxial thin films and devices: past, present and future,» *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 26, 2014.
- [51] N. Hill, «Why are there so few magnetic ferroelectrics?,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, pp. 6694-6709, 2000.
- [52] V. Bhide, K. Deshmukh et M. Hegde, «Ferroelectric properties of PbTiO<sub>3</sub>,» *Physica*, vol. 28, pp. 871-876, 1962.
- [53] P. Jangadea, P. R. Arjunwadkar et M. A. Nagarbawadi, *Journal of Applied Physics*, vol. 8, pp. 57-60, 2016.
- [54] R. E. Cohen, «Theory of ferroelectrics: a vision for the next decade and beyond,» *J. Phys. Chem. Sol.*, n° 161, pp. 139-146, 2000.
- [55] L. Wang et al., «First-principles study of tetragonal PbTiO<sub>3</sub>: phonon and thermal expansion,» *Materials Research Bulletin*, vol. 49, p. 509–513, 2014.
- [56] D. Khomskii, «Classifying multiferroics: Mechanisms and effects,» *Physics*, vol. 2, p. 20, 2009.
- [57] F. Kubel et H. Schmid, «Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO<sub>3</sub>,» *Acta Crystallogr. B*, vol. 46, pp. 698-702, 1990.
- [58] M. Fiebig et al., «The evolution of multiferroics,» *Nature Reviews Materials*, vol. 1, p. 1, 2016.

- [59] G. Smolenskii et V. Bokov, «Coexistence of magnetic and electric ordering in crystals,» *J. Appl. Phys.*, vol. 35, p. 915, 1964..
- [60] J. Brink et D. Khomskii, «Multiferroicity due to charge ordering,» *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 20, 2008.
- [61] S. Cheong et M. Mostovoy, «Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity,» *Nature Materials*, vol. 6, 2007.
- [62] S. Dong et e. al., «Multiferroic materials and magnetoelectric physics: symmetry, entanglement, excitation, and topology,» *Advances in Physics*, vol. 64, pp. 519-626, 2015.
- [63] J. Wen et e. al., «Robust charge and magnetic order under electric field/current in the multiferroic  $\text{LuFe}_2\text{O}_3$ ,» *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 144121, 2010.
- [64] M. Sotoudeh et e. al., «Electronic structure of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ,» *Phys. Rev. B*, vol. 95, p. 235150, 2017.
- [65] J. M. Rondinelli et C. Fennie, «Octahedral rotation-induced ferroelectricity in cation ordered perovskites,» *J. Adv. Materials*, vol. 24, p. 1961–1968, 2012.
- [66] M. Dawber et al., «Unusual behavior of ferroelectric polarization in  $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  superlattices,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, 2005.
- [67] M. Dawber et al., «Tailoring the properties of artificially layered ferroelectric superlattices,» *Adv. Mater.*, vol. 19, p. 4153–4159, 2007.
- [68] E. Bousquet et al., «Improper ferroelectricity in perovskite oxide artificial superlattices,» *Nature*, vol. 452, p. 732–736, 2008.
- [69] J. Neaton et K. Rabe, «Theory of polarization enhancement in epitaxial  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  superlattices,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, 2003.
- [70] N. A. Benedek et C. J. Fennie, «Hybrid improper ferroelectricity: a mechanism for controllable polarization-magnetization coupling,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, 2011.
- [71] A. Stroppa, P. Barone, P. Jain, J. M. Perez-Mato et S. Picozzi, «Hybrid improper ferroelectricity in a multiferroic and magnetoelectric metal-organic framework,» *Adv. Mater.*, vol. 25, p. 2284–2290, 2013.
- [72] N. Benedek et al., «Polar octahedral rotations: a path to new multifunctional materials,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 195, p. 11–20, 2012.
- [73] M. Brahlek, A. Choquette, C. Smith, R. Engel-Herbert et S. May, «Structural refinement of  $\text{Pbnm}$ -type perovskite films from analysis of half-order diffraction peaks,» *J. Appl. Phys.*, vol. 121, 2017.
- [74] R. Ramesh et D. G. Schlom, «Creating emergent phenomena in oxide superlattices,» *Nat. Rev.*, vol. 4, p. 257–268, 2019.
- [75] Ohtomo et Hwang, «A high-mobility electron gas at the  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  heterointerface,» *Nature*, vol. 427, pp. 423 - 426., 2004.
- [76] F. M. Pontes et e. al., «Study of the dielectric and ferroelectric properties of chemically processed  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  thin films,» *Thin Solid Films*, vol. 386, pp. 91-98, 2001.
- [77] A. Durán, E. Martínez et al., «Ferroelectricity at room temperature in Pr-doped  $\text{SrTiO}_3$ ,» *Journal of Applied Physics*, vol. 97, 2005.
- [78] Mitsui et W. B. Westphal, *Phys. Rev.*, vol. 124, p. 1354, 1961.
- [79] A. S. Kumar et al., *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 200, 2010.
- [80] K. Kang et al., «Ferroelectricity in  $\text{SrTiO}_3$  epitaxial thin films via Sr-vacancy-induced tetragonality,» *Applied Surface Science*, vol. 499, 2020.
- [81] M. Itoh, R. Wang et al., «Ferroelectricity induced by oxygen isotope exchange in strontium titanate perovskite,» *Phys.Rev.Lett.*, vol. 82, p. 3540, 1999.
- [82] M. Itoh et R. Wang, «Quantum ferroelectricity in  $\text{SrTiO}_3$  induced by oxygen isotope exchange,» *Appl.Phys.Lett.*, vol. 76, p. 221, 2000.
- [83] D. Han, «Poisson ratio and bulk lattice constant of  $(\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{0.75})\text{CrO}_3$  from strained epitaxial thin films,» *J. Appl. Phys.*, vol. 126, 2019.
- [84] J. Tsao, *Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy*, London, 1993.
- [85] K. Müller et H. Burkard, « $\text{SrTiO}_3$  : an intrinsic quantum paraelectric below 4K,» *Phys. Rev. B*, vol. 19, p. 3593, 1979.
- [86] J. Haeni, P. Irvin, W. Chang et al., «Room-temperature ferroelectricity in strained  $\text{SrTiO}_3$ ,» *Nature*, vol. 430, p. 758–761, 2004.
- [87] M. Biegalski et al., «Relaxor ferroelectricity in strained epitaxial  $\text{SrTiO}_3$  thin films on  $\text{DyScO}_3$  substrates,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, 2006.
- [88] Verma, S. Raghavan, S. S. Stemmer et D. Jena, «Ferroelectric transition in compressively strained  $\text{SrTiO}_3$  thin films,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, 2015.
- [89] S. Salmani-Rezaie, K. Ahadi, W. Strickland et S. Stemmer, «Order-Disorder Ferroelectric Transition of Strained  $\text{SrTiO}_3$ ,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 125, 2020.

- [90] H. Jang, A. Kumar et al., «Ferroelectricity in strain-free SrTiO<sub>3</sub> thin films,» *Phys.Rev.Lett.*, vol. 104, 2010.
- [91] S. Geller, «Crystallographic studies of perovskite-like compounds,» *Acta Cryst.*, vol. 10, p. 243, 1957.
- [92] D. Rogers, A. Ferretti, D. Ridgley, R. Arnott et J. Goodenough, «Single-Crystal Growth and Properties of the Perovskites LaVO<sub>3</sub> and YVO<sub>3</sub>,» *J. Appl. Phys.*, vol. 37, p. 1431, 1966.
- [93] W. Choi, T. Sands et K.-Y. Kim, «Epitaxial growth of semiconducting LaVO<sub>3</sub> thin films,» *J. of Mater. Res.*, vol. 15, p. 1, 2000.
- [94] O. Copie, H. Rotella et al., «Structure and magnetism of epitaxial PrVO<sub>3</sub> films,» *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25, 2013.
- [95] Y. Hotta, T. Susaki et al., «Polar Discontinuity Doping of the LaVO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Interface,» *Phys.Rev. Lett.*, vol. 99, 2007.
- [96] H. Rotella, U. Lüders et al., «Octahedral tilting in strained LaVO thin films,» *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 184101, 2012.
- [97] H. Rotella, O. Copie et al., «Structural analysis of strained LaVO<sub>3</sub> thin films,» *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 27, p. 175001, 2015.
- [98] O. Copie, H. Rotella et al., «Structure and magnetism of epitaxial PrVO<sub>3</sub> films,» *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 25, p. 492201, 2013.
- [99] O. Copie, J. Varignon et al., «Chemical strain engineering of magnetism in oxide thin films,» *Adv. Mater.*, vol. 29, p. 1604112, 2017.
- [100] O. Copie et al., «Structural and magnetic properties of Co-doped (La, Sr) TiO<sub>3</sub> epitaxial thin films probed using x-ray magnetic circular dichroism,» *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 21, p. 406001, 2009.
- [101] O. Copie et al., «Structural characterization of PrVO<sub>3</sub> epitaxial thin films,» arXiv, 2014.
- [102] H. Meley et al., «Structural analysis of LaVO<sub>3</sub> thin films under epitaxial strain,» *Appl. Phys. Lett. Mater.*, vol. 6, p. 046102, 2018.
- [103] P. Boullay, A. David et al., «Microstructure and interface studies of LaVO<sub>3</sub>/SrVO<sub>3</sub> superlattices,» *Phys. Rev.B*, vol. 83, p. 125403, 2011.
- [104] D. Kumar, «Thin film growth by combinatorial epitaxy for electronic and energy applications,» Université de Caen Basse-Normandie, Thèse, 2019.
- [105] D. Kumar, A. David et al., «Magnetism tailored by mechanical strain engineering in PrVO<sub>3</sub> thin films,» *Phys. Rev. B*, vol. 99, p. 224405, 2019.
- [106] I. Vrejoiu et al., «Probing orbital ordering in LaVO<sub>3</sub> epitaxial films by Raman scattering,» *Appl. Phys. Lett. Mater.*, vol. 4, p. 046103, 2016.
- [107] H.-T. Zhang, «Self-regulated growth of LaVO<sub>3</sub> thin films by hybrid molecular beam epitaxy,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, p. 233102, 2015.
- [108] B. M. et al., «Mapping growth windows in quaternary perovskite oxide systems by hybrid molecular beam epitaxy,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, p. 101903, 2016.
- [109] D. Alexander, H. Meley et al., «Structural and Compositional Effects in Epitaxially-Strained Vanadate Thin Films,» *Microsc. Microanal.*, vol. 25, 2019.
- [110] S. Andrieu et P. Müller, *Les surfaces solides: concepts et méthodes*, Paris: CNRS Edition, 2005.
- [111] M. Seah et W. Dench, «Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids,» *Surf. Interface Anal.*, vol. 1, pp. 2-11, 1979.
- [112] J. Aarts et L. P.K., «Monolayer and bilayer growth on(111) and si(111),» *Surface Science*, vol. 188, p. 391 – 401, 1987.
- [113] Y. Hotta, Y. Mukunoki, T. Susaki et H. Hwang, «Growth and epitaxial structure of LaVO<sub>3</sub> films,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 031918, 2006.
- [114] S. Sanders, D. Stümmler, P. Pfeiffer et al., «Chemical Vapor Deposition of Organic-Inorganic Bismuth-Based Perovskite Films for Solar Cell Application,» *Sci Rep*, vol. 9, p. 9774, 2019.
- [115] G. Bräuer, *Films and Coatings: Technology and Recent Development*, *Comprehensive Materials Processing*, 2014.
- [116] Z. Konstantinović et al., «Self-organization processes in highly epitaxial La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> thin films grown on SrTiO<sub>3</sub> (001) substrate,» *J. of Appl. Phys.*, vol. 105, p. 063919, 2009.
- [117] Y. Y Zhao, Z. Yin et al., «Formation and local conduction of nanopits in BiFeO<sub>3</sub> epitaxial films,» *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, p. 11250, 2015.
- [118] H.-U. Habermeier, «Science and technology of cuprate-based high temperature superconductor thin films, heterostructures and superlattices,» *Low Temp. Phys.*, vol. 42, p. 840, 2016.
- [119] M. Allain, «Chapitre 2 Croissance et études de films minces et d'hétérostructures d'oxydes pérovskites réalisés par dépôt laser pulsé,» Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, thèse, 2014.

- [120] J. Vila-Funqueiriño et al., «Polymer assisted deposition of epitaxial oxide thin films,» *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, p. 3834, 2018.
- [121] J. Vila-Funqueiriño et al., «Direct and converse piezoelectric responses at the nanoscale from epitaxial BiFeO<sub>3</sub> thin films grown by polymer assisted deposition,» *Nanoscale*, vol. 10, pp. 20155-20161, 2018.
- [122] S. Chambers, «Epitaxial growth and properties of doped transition metal and complex oxide films,» *Adv. Mater.*, vol. 22, p. 219–248, 2010.
- [123] M. Brahlek et al., «Frontiers in the growth of complex oxide thin films: past, present, and future of hybrid MBE,» *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, p. 1702772, 2018.
- [124] «mbe-komponenten,» mars 2020. [En ligne]. Available: <https://www.mbe-komponenten.de/products/mbe-components/gas-sources/obs.php>.
- [125] F. C.K. et S. Jenkins, «Radical-mediated adsorption: ozone oxidation of passivated silicon,» *Surf. Sci.*, vol. 602, pp. 100-103, 2008.
- [126] C. Fink et al., «Silicon oxidation by ozone,» *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 21, p. 183001, 2009.
- [127] C. Fink, «Highly-reactive dissociative adsorption: molecular dynamics of ozone on silicon and diamond surfaces,» University of Cambridge, Thèse, 2008.
- [128] D. Berkley et al., «In situ formation of superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin films using pure ozone vapor oxidation,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 53, p. 1973, 1988.
- [129] T. Siegrist et al., «Crystal structure of the high-T<sub>c</sub> supraconductor Ba<sub>2</sub>YC<sub>u</sub>3O<sub>9-d</sub>,» *Phys. Rev. B*, vol. 35, p. 7137, 1987.
- [130] R. Haislmaier, R. Engel-Herbert et V. Gopalan, «Stoichiometry as key to ferroelectricity in compressively strained SrTiO<sub>3</sub> films,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, p. 032901, 2016.
- [131] A. Kajdos et S. Stemmer, «Surface reconstructions in molecular beam epitaxy of SrTiO<sub>3</sub>,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, p. 191901, 2014.
- [132] P. Moetakef, J. Y. Zhang et al., «Growth window and effect of substrate symmetry in hybrid molecular beam epitaxy of a Mott insulating rare earth titanate,» *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 31, p. 041503, 2013.
- [133] H.-T. Zhang, M. Brahlek et al., «High-Quality LaVO<sub>3</sub> Films as Solar Energy Conversion Material,» *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, p. 12556, 2017.
- [134] J. Moyer, C. Eaton et R. Engel-Herbert, «Highly Conductive SrVO<sub>3</sub> as a Bottom Electrode for Functional Perovskite Oxides,» *Adv. Mater.*, vol. 25, p. 3578, 2013.
- [135] C. Eaton, J. Lapano et al., «Self-regulated growth of CaVO<sub>3</sub> by hybrid molecular beam epitaxy,» *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 35, p. 061510, 2017.
- [136] «Kurt. J. Lesker,» avril 2020. [En ligne]. Available: <https://www.lesker.com/>.
- [137] «lenntech,» février 2020. [En ligne]. Available: [www.lenntech.fr/bibliotheque/ozone/generation/ozone/ozone-generation.htm](http://www.lenntech.fr/bibliotheque/ozone/generation/ozone/ozone-generation.htm).
- [138] J. Ozonek et al., «Thermodynamic Aspects of Equilibrium Ozone Generation,» *Plasma Process. Polym.*, vol. 4, p. 701–709, 2007.
- [139] T. T. Batakliiev et al., «Ozone decomposition,» *Interdiscip Toxicol.*, vol. 7, p. 47–59, 2014.
- [140] S. Migita et al., «Evaluation of the Ozone Density Condensed by an Adsorption Method Using Thermal Decomposition,» *Advances in Superconductivity VI*, pp. 897-900, 1994.
- [141] N. Pryds et V. Esposito, *Metal Oxide-Based Thin Film Structures Chap.2*, Elsevier, 2018.
- [142] H. Bouhani, A. Endichi et al., «Engineering the magnetocaloric properties of PrVO<sub>3</sub> epitaxial oxide thin films by strain effects,» *Adv. Mater.*, vol. 29, p. 1604112, 2017.
- [143] Guyard, Thèse Annexe B.2 p165.
- [144] M. Sage, G. Blake et T. Palstra, «Insulator-to-metal transition in (R, Ca)VO<sub>3</sub>,» *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 155121, 2008.
- [145] C. Esnouf, *Caractérisation microstructurale des matériaux : Analyse par les rayonnements ...*, METIS Lyon Tech, 2011.
- [146] C. Lichtensteiger, «InteractiveXRDFit: a new tool to simulate and fit X-ray diffractograms of oxide thin films and heterostructures,» *J. Appl. Cryst.*, vol. 51, pp. 1745-1751, 2018.
- [147] M. Birkholtz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, Weinheim: Wiley VCH, 2006.
- [148] A. Vailionis et al., «Misfit strain accommodation in epitaxial ABO<sub>3</sub> perovskites: Lattice rotations and lattice modulations,» *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 064101, 2011.
- [149] J. Rondinelli et al., «Control of octahedral connectivity in perovskite oxide heterostructures: An emerging route to multifunctional materials discovery,» *MRS Bulletin*, vol. 37, pp. 261-270, 2012.
- [150] R. Aso, D. Kan et al., «Atomic level observation of octahedral distortions at the perovskite oxide heterointerface,» *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 2214, 2013.
- [151] R. Aso, D. Kan et al., «Octahedral tilt propagation controlled by A-site cation size at perovskite oxide heterointerfaces,» *Cryst. Growth Des.*, vol. 14, p. 2128, 2014.

- [152] J. Fowlie et al., «Thickness-dependent perovskite octahedral distortions at heterointerfaces,» *Nano Lett.*, vol. 19, pp. 4188-4194, 2019.
- [153] J. Fujioka et al., «Orbital disordering and the metal-insulator transition with hole doping in perovskite-type vanadium oxides,» *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 024460, 2005.
- [154] A. Mahajan et al., «Magnetic properties of LaVO<sub>3</sub>,» *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 10966, 1992.
- [155] J.-S. Zhou et al., «Orbital hybridization in RVO<sub>3</sub> perovskites: A high-pressure study,» *Phys. Rev. B*, vol. 2009, p. 224422, 2009.
- [156] D. Bizen et al., «Orbital ordering in RVO<sub>3</sub> (R=Y,Tb) controlled by hydrostatic pressure,» *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 224104, 2008.
- [157] F. Wang et al., «Magnetic and transport properties of vanadate PrVO<sub>3</sub>,» *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 12, p. 3037, 2000.
- [158] A. Jana et al., «Studies of electronic and magnetic properties of LaVO<sub>3</sub> thin film,» *AIP Conference Proceedings*, vol. 1942, p. 080016, 2018.
- [159] H. Frederikse et W. Hosler, «Hall Mobility in SrTiO<sub>3</sub>,» *Phys. Rev.*, vol. 161, p. 315, 1967.
- [160] G. Silversmit et al., *J. of Elect. Spect. and Relat. Phen.*, vol. 135, p. 167–175, 2004).
- [161] J. Liang et e. al., «Reflected diffraction from linearly patterned surfaces,» *Am. Journal of Phys.*, vol. 86, p. 690, 2018.
- [162] H. Mortada, «Croissance et caractérisation de nanostructures de Ge et Si ... Chapitre III.4,» Université de Haute Alsace, Thèse, 2011.
- [163] E. Poggio-Fraccari et al., «Pr<sup>3+</sup> surface fraction in CePr mixed oxides determined by XPS analysis,» *J. of Elec. Spect. and Relat. Phen.*, vol. 222, pp. 1-4, 2018.
- [164] M. Sunding et al., «XPS characterisation of in situ treated lanthanum oxide and hydroxide using,» *J. of Elect. Spectr. and Relat. Phen.*, vol. 184, pp. 399-409, 2011.
- [165] Y. Yu et al., «Highly (100) oriented Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>/LaNiO<sub>3</sub> films grown on amorphous substrates by pulsed laser deposition,» *Appl. Phys. A*, vol. 88, p. 365, 2007.
- [166] A. Grishin et al., «Structure and polarization in epitaxial ferroelectric PbZr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>O<sub>3</sub>/YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>Nd: YAlO<sub>3</sub> thin films,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, p. 620, 1998.
- [167] M. Bayraktar et al., «Nanosheet controlled epitaxial growth of PbZr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>O<sub>3</sub> thin films on glass substrates,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, p. 132904, 2014.
- [168] J. Rouquette et al., «P–T phase diagram of PbZr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>O<sub>3</sub> (PZT),» *Solid State Sciences*, vol. 5, pp. 451-457, 2003.
- [169] S. Martin, *Caractérisation électrique multi-échelle d'oxydes minces ferroélectriques*, Thèse, 2016.
- [170] R. Moalla et e. al., «Large anisotropy of ferroelectric and pyroelectric properties in heteroepitaxial oxide layers,» *Scientific Reports*, vol. 8, p. 4332, 2018.
- [171] Q. Zhang et e. al., *J. Appl. Phys.*, vol. 75, p. 454, 1994.
- [172] Y. Aiura et al., «Effect of surface oxygen vacancies on electronic states of reduced SrTiO<sub>3</sub> (110) surface,» *Physica C: Superconductivity*, vol. 2, p. 235–240, 1994.
- [173] L. Wang et al., «Device Performance of the Mott Insulator as a Photovoltaic Material,» *Phys. Rev. Appl.*, vol. 3, p. 064015, 2015.
- [174] H. Dixit et al., «Performance Investigation of Mott-Insulator LaVO<sub>3</sub> as a Photovoltaic Absorber Material,» *J. of Elec. Mater.*, vol. 48, p. 12, 2019.
- [175] G. Herranz et al., «Controlling high-mobility conduction in SrTiO<sub>3</sub> by oxyde thin film deposition,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, p. 012113, 2009.
- [176] A. Janotti et al., «Effects of doping on the lattice parameter of SrTiO<sub>3</sub>,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, p. 26, 2012.
- [177] A. Janotti et e. al., «Effects of doping on the lattice parameter of SrTiO<sub>3</sub>,» *Applied Physics Letters*, vol. 100, p. 26, 2012.
- [178] N. Spaldin et M. Fiebig, «The renaissance of magnetoelectric multiferroics,» *Science*, vol. 309, p. 391, 2005.
- [179] «oxidationtech,» mars 2020. [En ligne]. Available: <https://www.oxidationtech.com//ozone/oxidation.html>.
- [180] I. Horcas, R. Fernández et al., *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, p. 013705, 2007.
- [181] Reehuis, *Phys. Rev. B*, vol. 94, p. 936, 2016.

# ANNEXE A : DIFFRACTION DES RAYONS X PAR UN SUPERRESEAU IDEAL

Le superréseau, dans l'espace direct, peut être vu comme un produit entre maille cristalline et motif du superréseau. Il en découle un produit de convolution dans l'espace réciproque.

On considère ici un superréseau idéal dont chaque motif est constitué de deux couches distinctes ;  $n_A$  plans atomiques de matériaux A de paramètres de mailles  $d_A$  et  $n_B$  plans atomiques de matériau B de paramètre de maille  $d_B$ . L'épaisseur du motif est donc  $D = n_A \cdot d_A + n_B \cdot d_B$  (Figure 167). Le motif est répété  $N_{\text{motif}}$  fois de telle sorte que l'épaisseur totale du superréseau est  $t = N_{\text{motif}} \cdot D$ .

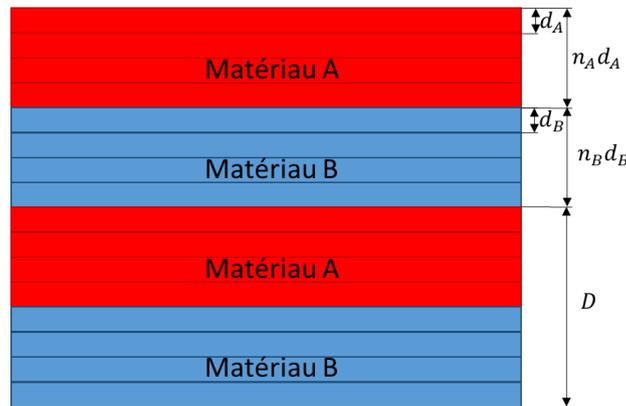


Figure 167 : Schéma d'un superréseau

Notons  $\vec{H}$  les vecteurs du réseau réciproque. Le facteur de structure de la bicouche (du motif),  $F_D(\vec{H})$ , prend en compte les facteurs de structure des matériaux A et B ( $F_A(\vec{H})$  et  $F_B(\vec{H})$ ) corrigés par leurs fonctions d'interférences propres ( $\Gamma_A(\vec{H})$  et  $\Gamma_B(\vec{H})$ ) et leur position relative dans la bicouche :

$$F_D(\vec{H}) = F_A(\vec{H})\Gamma_A(\vec{H}) + e^{2\pi i \vec{H} n_A \vec{d}_A} F_B(\vec{H})\Gamma_B(\vec{H})$$

Le champ diffusé par le superréseau s'exprime donc :

$$E_{Tot} = E_e \Gamma_D(\vec{H}) F_D(\vec{H}) = E_e \Gamma_D(\vec{H}) \left( F_A(\vec{H})\Gamma_A(\vec{H}) + e^{2\pi i \vec{H} n_A \vec{d}_A} F_B(\vec{H})\Gamma_B(\vec{H}) \right)$$

Nous pouvons remplacer les fonctions d'interférences par leurs expressions :

$$E_{Tot} \propto \frac{\sin(N\pi\vec{H}\vec{D})}{\sin(\pi\vec{H}\vec{D})} \cdot \left( F_A(\vec{H}) \cdot \frac{\sin(n_A\pi\vec{H}\vec{d}_A)}{\sin(\pi\vec{H}\vec{d}_A)} + e^{2\pi i\vec{H}n_A\vec{d}_A} \cdot F_B(\vec{H}) \cdot \frac{\sin(n_B\pi\vec{H}\vec{d}_B)}{\sin(\pi\vec{H}\vec{d}_B)} \right)$$

$$E_{Tot} \propto S(\vec{H})F_D(\vec{H})$$

$S(\vec{H})$  est la fonction d'interférence de Laue du superréseau.

Comparons les fonctions d'interférences des matériaux A et B avec la fonction d'interférence de Laue du superréseau. On se rend compte que cette dernière possède des maximums pour  $\vec{H}$  multiple de  $\frac{1}{D}$ . De la même manière les maximums de  $\Gamma_A(\vec{H})$  et  $\Gamma_B(\vec{H})$  sont positionnés pour  $\vec{H}$  respectivement multiple de  $\frac{1}{d_A}$  et  $\frac{1}{d_B}$ . Puisque  $D > d_A$  et  $D > d_B$ , les maximums de la fonction d'interférence du superréseau sont plus rapprochés les uns des autres que ceux des matériaux A et B.

La comparaison peut également être faite sur la largeur à mi-hauteur de ces pics de diffraction. Pour la fonction d'interférence du superréseau elle est de  $\frac{1}{ND}$  et pour les fonctions d'interférence des matériaux A et B,  $\frac{1}{n_A d_A}$  et  $\frac{1}{n_B d_B}$ . Dans le cas d'un superréseau idéal et infini les pics de diffractions du superréseau tendent donc vers un peigne de Dirac. Les matériaux A et B n'étant pas infinis la largeur à mi-hauteur des pics qui leur sont attribués est bien supérieure à celle des pics du superréseau.

La mesure effectuée en diffraction est au final un produit de convolution entre ces 3 composantes. Rappelons que l'intensité mesurée s'exprime :

$$I = E_{Tot} \cdot E_{Tot}^*$$

$$I \propto S^2(\vec{H}) \cdot \left( F_A^2(\vec{H}) \cdot \Gamma_A^2(\vec{H}) + F_B^2(\vec{H}) \cdot \Gamma_B^2(\vec{H}) + 2F_A(\vec{H}) \cdot \Gamma_A(\vec{H}) \cdot F_B(\vec{H}) \cdot \Gamma_B(\vec{H}) \cdot \cos(\pi\vec{H}n_A\vec{d}_A) \right)$$

Le pic que l'on observe est le pic de superréseau pour  $\vec{H}$  multiple de  $\frac{1}{D}$ .

Puisque  $D = n_A d_A + n_B d_B$  le paramètre de maille mesuré est bien une moyenne des paramètres de mailles  $d_A$  et  $d_B$  pondérée sur la composition des motifs ( $n_A$  et  $n_B$ ) :

$$\bar{c} = \frac{n_A d_A + n_B d_B}{n_A + n_B}$$

# ANNEXE B : DEPOT ET ETUDE D'UNE ELECTRODE $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ POUR LES MESURES DE TRANSPORTS

Le choix du matériau pour nos électrodes s'est arrêté sur STO dopé car ce matériau est largement étudié et discuté dans la littérature. En outre le dopage est particulièrement efficace pour augmenter la conductivité électrique dans STO. Le dopage de STO peut être fait par introduction de lacune d'oxygène (réduction sous atmosphère réductrice à haute température) ou de cations. Parmi les cations les plus couramment utilisés nous retrouvons le Nb ( $\text{Nb}^{5+}$ ) et le La ( $\text{La}^{3+}$ ). Le dopage par cation ne nécessite qu'une très faible proportion de dopant ( $<0,1\%$ ) pour obtenir un nombre de porteurs de charge de l'ordre de  $10^{19}$  -  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et une mobilité de l'ordre de  $3000\text{-}5000 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ . Pour un dopage par réduction et pour une efficacité équivalente au dopage par cations, le STO doit être chauffé plusieurs heures en atmosphère réductrice (ultra vide par exemple) à près de  $1000^\circ\text{C}$ . [159] [175]. Ce dernier dopage est donc long et contraignant, et n'est pas réalisable sur d'autres substrats comme DSO et LSAT. Nous faisons le choix d'électrode de STO dopé La. Ce matériau est déposé dans l'enceinte MBE assisté par ozone.

## 1.1 Croissance du $\text{SrTiO}_3$ dopé La

Le dopage optimal visé est de  $1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  soit  $0,006\%$  de La. Une telle précision de dopage ne peut être contrôlée par l'emploi du QCM de la MBE. Un dopage le plus faible possible est donc envisagé, il sera compris entre  $0,5\%$  et  $4\%$  de La soit un dopage compris entre  $8,4.10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et  $6,7.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Cet intervalle est limité par la précision du QCM pour les faibles flux atomiques. Un dopage de  $0,5\%$  de La correspond à un réglage à  $0,0002 \text{ \AA.s}^{-1}$  de la vitesse de dépôt de La quand la résolution d'affichage est de  $0,0001 \text{ \AA.s}^{-1}$ . Le dopage de  $4\%$  nécessite un réglage à  $0,0015 \text{ \AA.s}^{-1}$ . Pour les flux atomiques faibles la stabilisation des vitesses de dépôt doit pouvoir faire abstraction du dégazage de la cellule. Ce dégazage engendre un flux atomique de polluant pouvant fausser la mesure du QCM. Une attention particulière est donc donnée au dégazage de la cellule de La avant d'abaisser et stabiliser la température pour obtenir le flux atomique souhaité. Les sources de Sr et Ti sont des cellules de Knudsen respectivement basse et haute température.

### 1.1.1 Observation RHEED et croissance

La croissance de STO dopé La (LSTO) est testée sur un substrat de LSAT(001). (cubique  $Pm\bar{3}m$  comme STO) Sr est stabilisé sur un flux de  $0,0500 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$  et Ti de  $0,0174 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ . Le flux de La est quant à lui stabilisé à  $0,0015 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$  soit un dopage théorique de 4% ( $6,7\cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Le dépôt est réalisé à  $920^\circ\text{C}$  et la pression d'ozone fixée à  $7,0\cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ . L'épaisseur souhaitée est de  $250 \text{ \AA}$ , le temps de dépôt est de  $4179 \text{ s}$  ( $\sim 1\text{h}10\text{min}$ ).

L'épitaxie de LSTO sur LSAT est vérifiée par RHEED (Figure 168). Des clichés de diffraction RHEED sont enregistrés avant dépôt sur la surface du LSAT à  $200^\circ\text{C}$  et après dépôt de LSTO à  $920^\circ\text{C}$ . Les azimuts des directions principale de diffraction du substrat sont conservés par le LSTO. Aucune reconstruction de surface n'est visible sur LSTO, et la diffraction est celle d'une maille cubique (STO cubique  $Pm\bar{3}m$ ) épitaxiée sur LSAT. Nous pouvons noter une reconstruction de surface ( $\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ )R45° sur LSAT (raies en 1/2 uniquement sur la direction [110], flèches blanches)

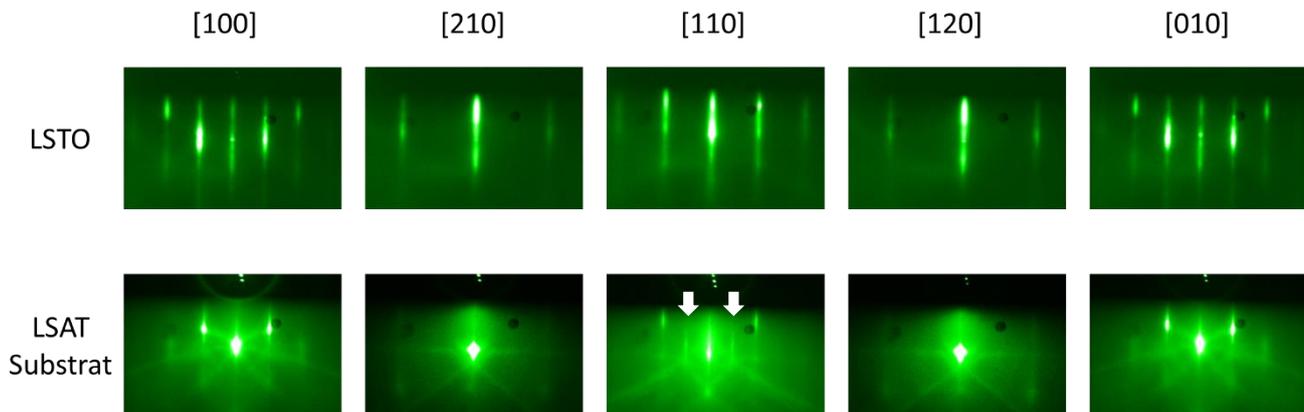


Figure 168 : Clichés RHEED pris sur la surface du substrat (LSAT) avant dépôt ( $200^\circ\text{C}$ ) et du LSTO après dépôt ( $920^\circ\text{C}$ ). Les azimuts des directions de diffraction sur LSAT sont conservés sur LSTO. La présence d'une reconstruction de surface ( $\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ )R45° sur LSAT est notée (flèche blanche).

### 1.1.2 Composition chimique

La composition chimique est vérifiée par mesure XPS *in situ*. La mesure est faite avec une électrode Al, l'incrément en énergie est de  $0,5 \text{ eV}$  (Figure 169). L'absence de pollution (C, S ... etc) est ainsi vérifiée, les différentes contributions observées étant attribuées aux éléments composant LSTO (La en bleu, Sr en vert foncé, Ti en vert clair et O en noir). Ce spectre permet donc de vérifier la présence de La avec en particulier le seuil 3d de cet élément visible à l'énergie de liaison  $\sim 840 \text{ eV}$  et le seuil 4p à  $\sim 19 \text{ eV}$ . Une quantification des éléments a été tentée avec le logiciel Casa. Mais ces quantifications sont hasardeuses et dépendent de la terminaison de surface ici inconnue. Une imprécision existe sur cette quantification, elle donne

toutefois une idée de la composition réelle. Nous avons obtenu en pourcentages atomiques (entre parenthèses les valeurs théoriques) :

O : 58,95 % (60%)

Ti : 16,85 % (20%)

Sr : 23,79 % (16%)

La : 0,41 % (4%)

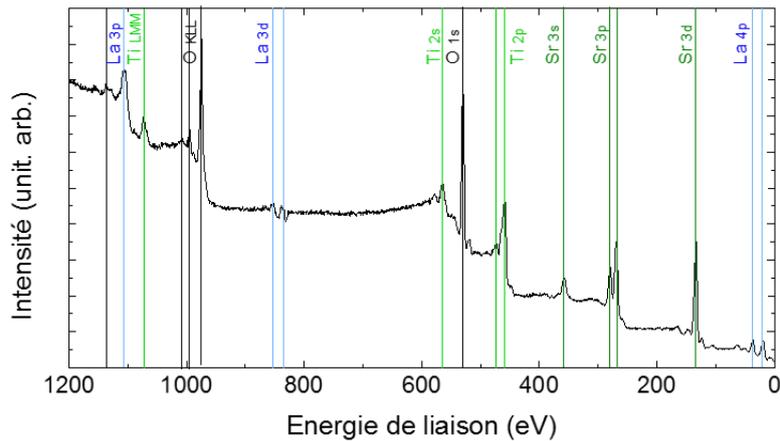


Figure 169 : Spectre XPS mesuré sur la surface de LSTO.

Cette analyse confirme une faible proportion de La dans le film de STO épitaxié.

### 1.1.3 Mesure de réflectivité (XRR) : vérification de l'épaisseur

Dans le but de vérifier le contrôle des vitesses de dépôt pour LSTO, comme cela a été fait pour PVO et LVO, l'épaisseur du film est vérifiée *ex situ* par réflectivité des rayons X (Figure 170 a)). L'analyse de l'épaisseur est faite en relevant les positions des maxima des franges (Figure 170 b)).

L'épaisseur du film ainsi mesurée est de 235,4 Å pour une épaisseur visée de 250 Å. L'écart entre ces valeurs est de l'ordre de grandeur de la résolution de la mesure (~10 Å). Le contrôle des épaisseurs et des vitesses de dépôt semble donc correct.

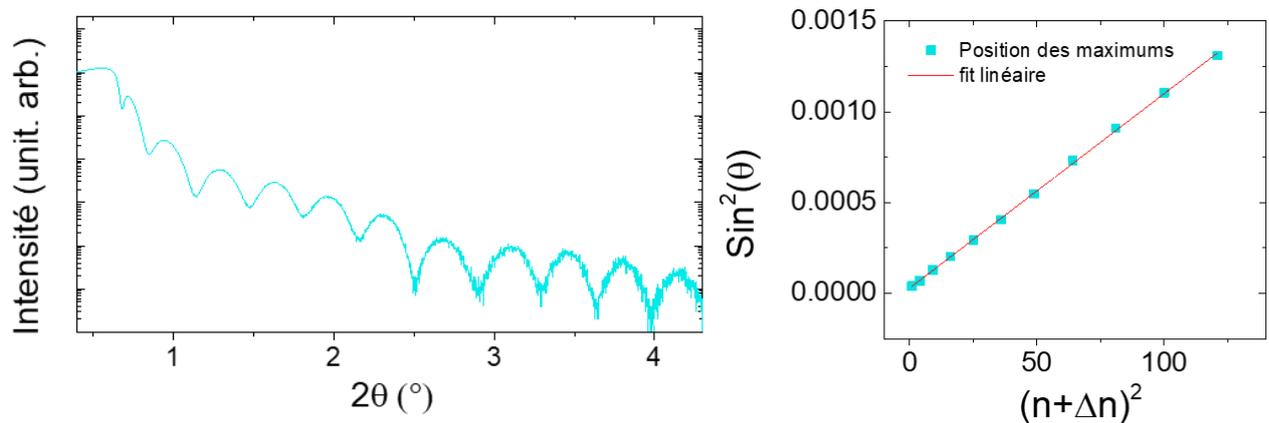


Figure 170 : Mesure XRR du film de LSTO sur LSAT (a). L'analyse des positions des franges est modélisée par un fit linéaire (b). La pente obtenue indique une épaisseur de 235,4 Å.

#### 1.1.4 Mesure de diffraction (XRD) : structure

La structure de l'électrode est observée par XRD. Une mesure en géométrie spéculaire sur les pics (001), (002), (003) et (004) du substrat est réalisée (Figure 171 a)). Les pics équivalents de diffraction de LSTO sont visibles dans le voisinage des pics de substrat. L'absence de pics de phases parasites caractérise l'obtention d'une phase unique épitaxiée de LSTO

L'observation plus précise du pic (002) LSTO (Figure 171 b)) est utilisé pour déterminer le paramètre hors plan de ce matériau :  $c = 3,947$  Å. Une élongation hors plan de la maille épitaxiée est donc obtenue. Il est possible de déterminer un coefficient de Poisson pour ce film mince. Pour cela nous pouvons considérer pour LSTO massif une maille cubique équivalente à celle de STO. Cette dernière hypothèse est appuyée par des études antérieures sur le dopage de

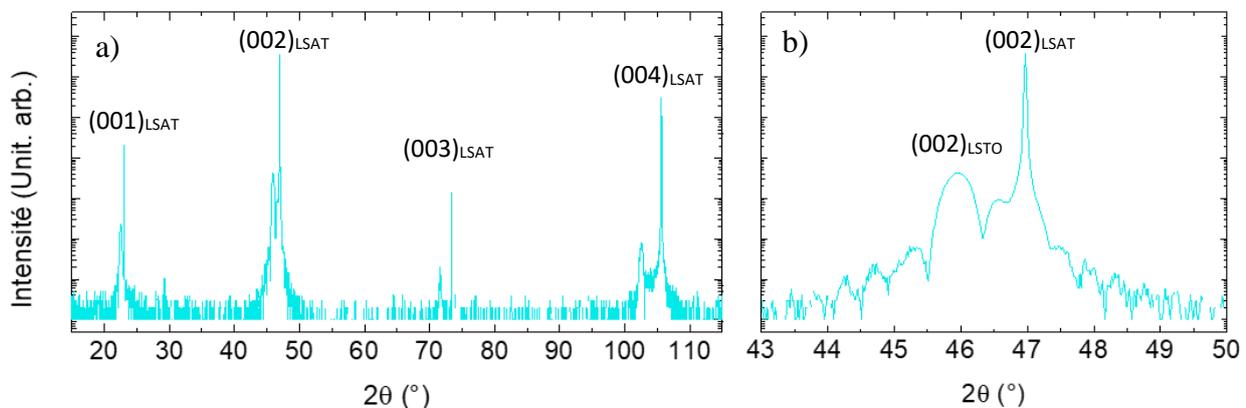


Figure 171 : Diffractogramme XRD en géométrie spéculaire sur les pics de Bragg (001), (002), (003) et (004) de LSAT (a). Les pics voisins sont ceux de LSTO. Une vue du diffractogramme dans la région du pic (002) du substrat est donnée en b).

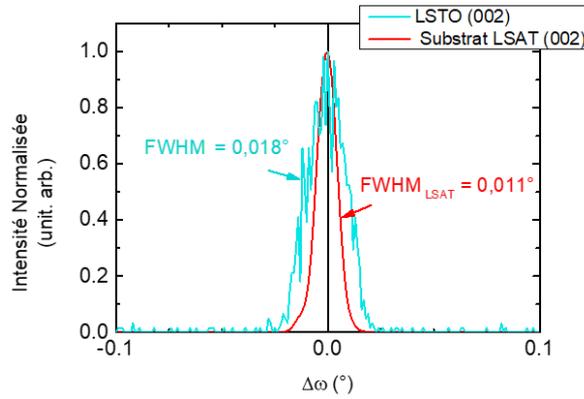


Figure 173 :  $\omega$  – scan sur les pics (002) du substrat (en rouge) et du film mince de LSTO (en bleu). Les largeurs à mi-hauteur sont indiquées pour chacun.

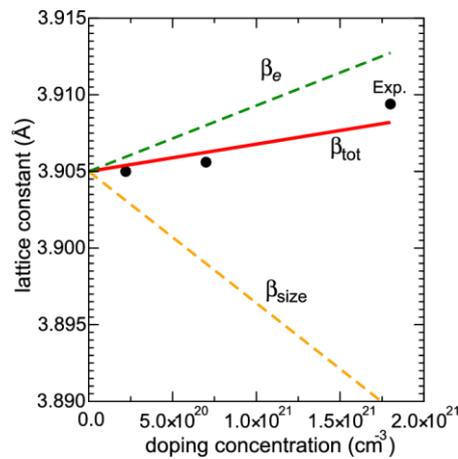


Figure 172 : Evolution du paramètre de maille de STO en fonction de la concentration de dopage en La (D'après [165]).

STO et leurs effets sur la structure et le paramètre de maille de STO. Des dopages de l'ordre de  $1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à  $1.10^{21} \text{ cm}^{-3}$  impactent peu le paramètre de maille de STO d'après A. Janolli *et al.* [176] (Figure 172).

En considérant donc pour LSTO massif un paramètre de maille de  $3,905 \text{ \AA}$ , le coefficient de Poisson de ce matériau calculé est  $\nu = 0,36$ .

La mosaïcité du film est analysée par comparaison des mesures  $\omega$  – scan sur les pics (002) du substrat et du film mince (Figure 173). Les intensités des pics sont normalisées afin de faciliter la comparaison. Les largeurs à mi-hauteur des pics du LSAT et du LSTO sont du même ordre de grandeur,  $0,011^\circ$  pour LSAT et  $0,018^\circ$  pour LSTO. La mosaïcité dans le film de LSTO est donc faible. L'adoption par le film de LSTO des directions de LSAT dans le plan est vérifiée en réalisant une mesure  $\phi$  – scan sur des pics asymétriques  $\{103\}$ . Ces  $\phi$  – scan sont montrés en Figure 175.

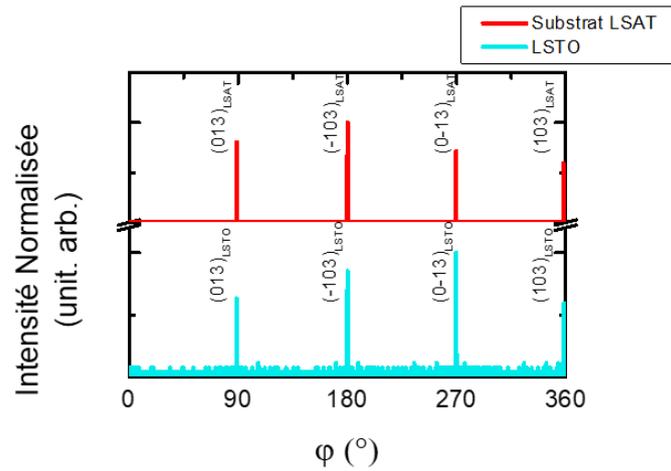


Figure 175 :  $\phi$  – scan sur les pics  $\{103\}$  du LSAT (en rouge) et du LSTO (en bleu). La symétrie 4 du substrat est conservée par LSTO.

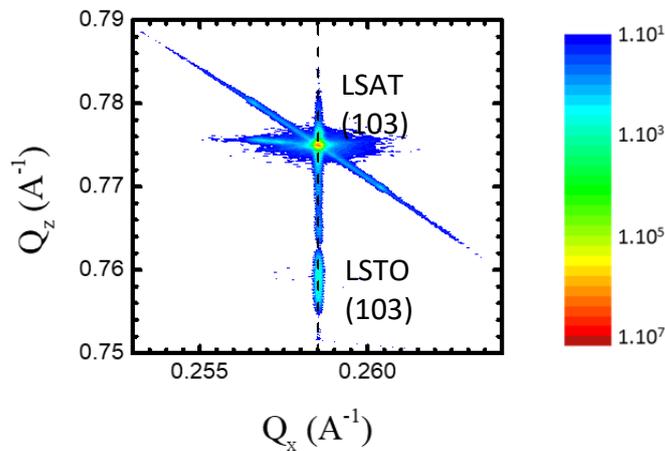


Figure 174 : Carte du réseau réciproque dans la région des pics  $\{103\}$  de LSAT et LSTO. La position dans l'espace réciproque du pic de LSAT dans le plan d'épitaxie est indiquée par la ligne pointillée noire.

Les pics de diffraction  $\{103\}$  de LSTO sont alignés sur ceux de LSAT, ce qui confirme les observations RHEED. Le LSTO adopte non seulement la direction hors plan du substrat mais également ces directions dans le plan.

Pour conclure cette étude de la structure du film de LSTO épitaxié sur LSAT nous avons souhaité vérifier le paramètre de maille dans le plan de LSTO. Pour cela une carte du réseau réciproque sur les pics de diffraction  $\{103\}$  du LSAT et du LSTO a été réalisée par XRD (Figure 174). Le pic de diffraction  $\{103\}$  de LSTO est aligné dans le plan avec le pic  $\{103\}$  de LSAT (ligne pointillée noire). Le paramètre dans le plan de LSTO ainsi mesuré est exactement le paramètre de maille du LSAT :  $a = 3,868 \text{ \AA}$ . L'ensemble de ces observations caractérisent un film de LSTO complètement contraint dans le plan par le substrat.

### 1.1.5 Propriété électrique

L'objectif de cette étude étant d'utiliser ce matériau comme électrode des caractérisations électriques ont été réalisées afin de vérifier l'effet du dopage sur la conductivité

de STO. La première mesure effectuée est la mesure de la résistivité du film en fonction de la température. Pour cette mesure on fait varier la température entre 300 K et 10 K en appliquant une tension de 5mV. La mesure de l'intensité est faite entre les contacts internes. Une correction de la tension due à la géométrie est nécessaire. La résistance mesurée est au final la résistance du film entre les contacts internes. La mesure sur le film de LSTO est montrée en Figure 176 avec une première acquisition en température décroissante (en bleu) et une seconde acquisition en température croissante (en rouge). Les deux acquisitions ne se superposent pas idéalement à cause du temps de stabilisation en température pendant la mesure.

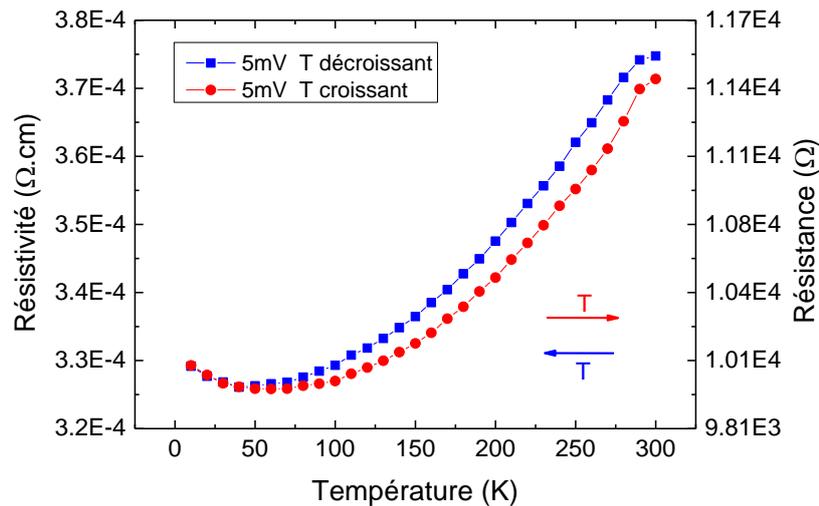


Figure 176 : Mesure de résistance en fonction de la température effectuée sur le film mince de LSTO. La mesure est faite en température décroissante (bleue) et croissante (rouge). Le décalage entre les mesures est attribué à une imprécision instrumentale sur la température.

Le comportement électrique observé sur le film de LSTO en Figure 176 est le comportement caractéristique d'un matériau conducteur avec augmentation de la résistivité en augmentant la température. La résistivité mesurée sur ce film est comprise entre  $3,75 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  à 300 K et  $3,27 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  à environ 50 K. Notons que la résistance mesurée entre les contacts internes est de l'ordre de 10 k $\Omega$  et que ces contacts sont éloignés de 3mm.

Le STO massif non dopé est un isolant dont la résistivité est de l'ordre de  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ . Le dopage La ici réalisé par MBE assistée par ozone est donc efficace pour rendre ce matériau conducteur, il permet de diviser par  $10^{13}$  la résistivité du matériau. Pour compléter l'étude il peut être intéressant de connaître le nombre de porteurs et leur mobilité.

## 1.2 Vérification de la conductivité par Effet Hall : méthode Van Der Pauw

Les mesures d'effet Hall sont employées sur les semiconducteurs pour déterminer le nombre de porteurs et la mobilité de ceux-ci. Pour réaliser une telle mesure nous avons choisi

d'employer la méthode de Van Der Pauw simplifiant grandement la préparation de l'échantillon en évitant les étapes de lithographie.

### 1.2.1 Principe de la méthode Van Der Pauw

La méthode développée par Van Der Pauw nécessite 4 contacts électriques pris en surface de l'échantillon et le plus près possible des bords. Ces contacts doivent être ponctuels et constitués du même matériau. Cette méthode est applicable sur des échantillons de formes quelconques pour peu qu'ils soient plats, que le film soit homogène et d'épaisseur constante. Mais comme nous allons le voir, un échantillon rond ou carré ainsi que des contacts symétriques facilitent l'analyse.

Dans ses travaux Van Der Pauw propose de réaliser deux mesures de résistance, réalisées en appliquant une tension entre deux contacts adjacents 1 et 2 ou 2 et 3 par exemple. L'acquisition de l'intensité est alors faite entre les contacts opposés respectivement 3 et 4 ou 1 et 4. Les résistances ainsi obtenues sont donc :

$$R_{12-34} = \frac{U_{12}}{I_{34}} \quad \text{et} \quad R_{23-14} = \frac{U_{23}}{I_{14}}$$

Ces résistances sont reliées par la formule de Van Der Pauw :

$$e^{(-\pi \cdot R_{12-34} \cdot \frac{t}{\rho})} + e^{(-\pi \cdot R_{23-14} \cdot \frac{t}{\rho})} = 1$$

avec  $\rho$  la résistivité du film et  $t$  son épaisseur.

La solution de cette équation s'écrit :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot t \cdot \frac{R_{12-34} + R_{23-14}}{2} \cdot f(R_{12-34}, R_{23-14})$$

La fonction  $f(R_{12-34}, R_{23-14})$  est un facteur de forme dépendant de la répartition des contacts électriques en surface des électrodes. Si la répartition est symétrique,  $R_{12-34} \approx R_{23-14}$  et  $f(R_{12-34}, R_{23-14}) \approx 1$ . L'expression de  $\rho$  se simplifie donc.

On peut également définir la résistance de feuille du film :

$$R_S = \frac{\rho}{t}$$

La mesure d'effet Hall est ensuite réalisée en appliquant une tension entre les contacts 1 et 3 :  $V_{1-3}$ . L'acquisition de l'intensité est faite entre les contacts 2 et 4 ( $I_{2-4}$ ). Le champ magnétique  $\vec{B}$  est appliqué hors plan.

Le coefficient de Hall du matériau est défini comme étant :

$$R_H = \frac{V_{1-3}}{I_{2-4}} \cdot \frac{t}{B} = t \cdot \frac{dR_{13-24}}{dB}$$

Connaissant  $\rho$  et  $R_H$  nous pouvons remonter à la mobilité des charges  $\mu$  et au nombre de charges  $n$  :

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} \quad \text{et} \quad n = \frac{1}{q \cdot R_H}$$

### 1.2.2 Mesure d'effet Hall

Notre échantillon est coupé en un carré de 5,5 mm × 5,5 mm, et les contacts électriques sont réalisés aux sommets de ce carré par pontage avec un fil Al de 25µm.

L'échantillon est placé dans un magnétomètre PPMS Quantum Design. Les mesures sont réalisées avec un sourcemètre Keithley 2400.

La caractérisation électrique donne  $R_{12-34} = 3087 \Omega$  et  $R_{23-14} = 3111 \Omega$ , soit  $R_{12-34} \approx R_{23-14}$ . Par cette méthode, nous calculons une résistivité du film  $\rho_{LSTO} = 3,5 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ . La résistance de feuille est quant à elle  $R_S = 14 \text{ k}\Omega$ .

Une mesure d'effet Hall est réalisée à 10 K en faisant varier le champ magnétique de 4T à -4T (Figure 177). La mesure est caractérisée par une brisure de pente, cette brisure est attribuée à un écart d'orientation de l'échantillon dans le film ou bien à un déplacement de celui-ci dans le magnétomètre. Deux pentes sont donc extraites de cette mesure (droites rouges). Ces deux pentes ont été employées pour l'analyse et nous verrons que l'incertitude à l'origine de cette erreur de mesure est faible devant les valeurs obtenues. Les deux pentes sont  $p_1 = -3,729 \Omega \cdot T^{-1}$  et  $p_2 = -0,892 \Omega \cdot T^{-1}$ . De ces pentes nous calculons le coefficient de Hall :  $R_{H1} = -9,32 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ ,  $R_{H2} = -2,23 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ .

La mobilité des électrons dans le LSTO déposé en film mince est finalement  $\mu = 2,6 - 0,6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et le nombre de porteurs de charge (électrons)  $n = 6,7 \cdot 10^{19} - 2,8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

Le nombre de porteur de charges mesuré par effet Hall sur ce film mince est de l'ordre de  $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  en bon accord avec le dopage prévu par les vitesses de croissance, 4% de La soit  $n = 6,7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

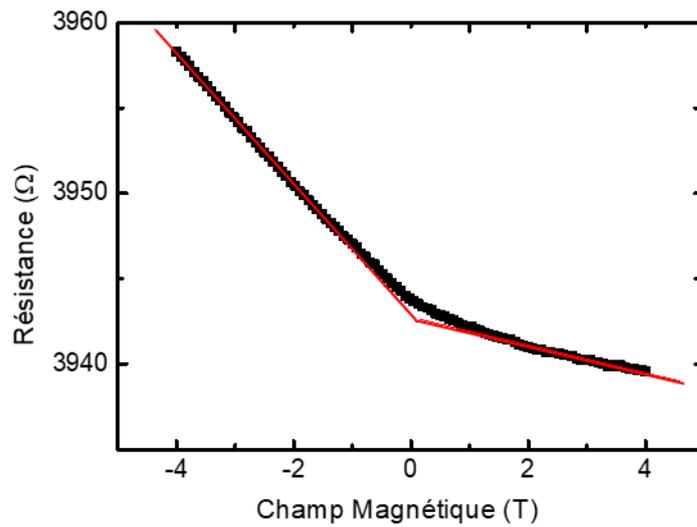


Figure 177 : Mesure de résistance du film de LSTO en fonction du champ magnétique (H) par effet Hall à 10K. Deux pentes sont obtenues, l'une pour  $H < 0$  T et la seconde pour  $H > 0$ T (en rouge).

Finalement, l'utilisation de ce matériau est parfaitement envisageable comme électrode inférieure pour nos superréseaux. Les paramètres de croissance employés ont permis d'obtenir un film de LSTO épitaxié sur LSAT avec un contrôle de l'épaisseur satisfaisant. Une phase unique de LSTO a été obtenue avec une très faible mosaïcité et une faible rugosité permettant de limiter l'impact de l'électrode sur la qualité structurale et les interfaces des superréseaux déposés par la suite dessus. De plus STO étant cubique, LSTO ne contribuera pas à l'émergence de pics de diffraction dits demi-entiers qui pourraient être confondus avec ceux attendus de  $RVO_3$ .

# ANNEXE C : ETUDE DES SUPERRESEAUX EPITAXIES SUR DYSCO<sub>3</sub>(110)

Deux superréseaux [(LVO)<sub>5</sub>/(PVO)<sub>5</sub>]<sub>22</sub> ont été déposés sur des substrats DSO(110) en utilisant des paramètres de croissance équivalents aux croissances sur STO décrites précédemment. La pression d'ozone appliquée durant la croissance est :  $P_{O_3} = 7 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ . La température du substrat est :  $T_{\text{Substrat}} = 920^\circ\text{C}$ . Le même protocole de nettoyage et dégazage du substrat est appliqué que pour STO. L'un des deux superréseaux est déposés sur une électrodes de LSTO de 15nm d'épaisseurs préalablement épitaxiée sur DSO.

L'étude *in situ* de la croissance par RHEED est présenté en Chapitre 4. Nous présentons ici les caractérisations structurales et électriques de ces superréseaux.

## 1. Mesures de réflectivité : épaisseurs totales

Des mesures de réflectivités des rayons X pour ces deux superréseaux sont montrées en Figure 178. L'intensité mesurée sur le superréseau sans électrode (Figure 178 a), en noir) est multipliée par 1000 afin de décaler les deux courbes l'une de l'autre ; ces intensités sont tracées en échelle logarithmique. Les franges associées à la période des superréseaux sont notées SL.

En Figure 178 b) les positions des maximums des franges de Kiessig sont tracées en fonction de  $(n+\Delta n)$ . A partir des pentes des fits linéaires, une épaisseur de  $853 \pm 10 \text{ \AA}$  est déterminée pour l'échantillon sans électrode et de  $1059 \pm 10 \text{ \AA}$  pour le superréseau avec électrode. L'épaisseur théorique des superréseaux étant de  $864 \text{ \AA}$  et celle de LSTO de  $150 \text{ \AA}$ , les épaisseurs totales théoriques sont donc en bon accord avec les épaisseurs totales mesurées (l'épaisseur totale théorique avec LSTO est de  $1016 \text{ \AA}$ ).

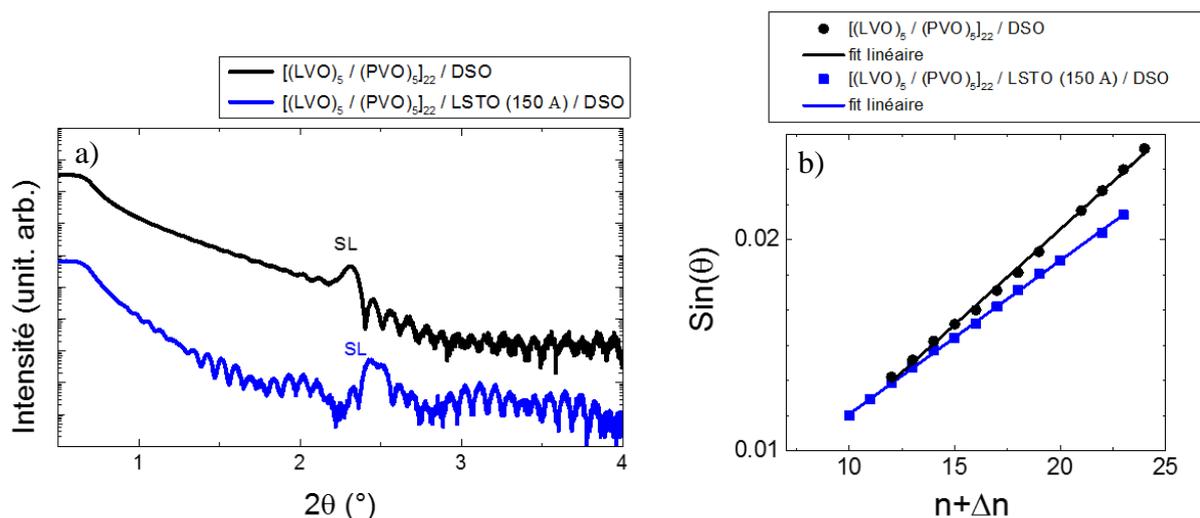


Figure 178 : Réflectivité des rayons X a) sur les superréseaux (LVO)<sub>5</sub>/(PVO)<sub>5</sub> déposés sur DSO sans et avec électrode inférieure de LSTO. Les positions des maximums des franges sont analysées par un fit linéaire b).

## 2. Caractérisations structurales XRD

Des mesures de diffractions ont été réalisées : configuration spéculaire, rocking curves et cartographies de réseau réciproque.

Les résultats des mesures en configuration spéculaire sont présentés en Figure 179 au voisinage des pics (110), (220) et (330) du substrat. Les pics moyens du superréseau ainsi que les pics satellites (notés -1 et +1) sont visibles. Seuls les pics satellites autour du pic (330) sont absents pour le superréseau déposé sur l'électrode de LSTO. L'observation plus précise de ces diffractogrammes dans la région du pic DSO (220) permet d'identifier de nettes franges de Laue pour le superréseau sans électrode. Elles sont moins intenses pour le second superréseau. On peut aussi noter la présence du pic de l'électrode LSTO pour ce dernier.

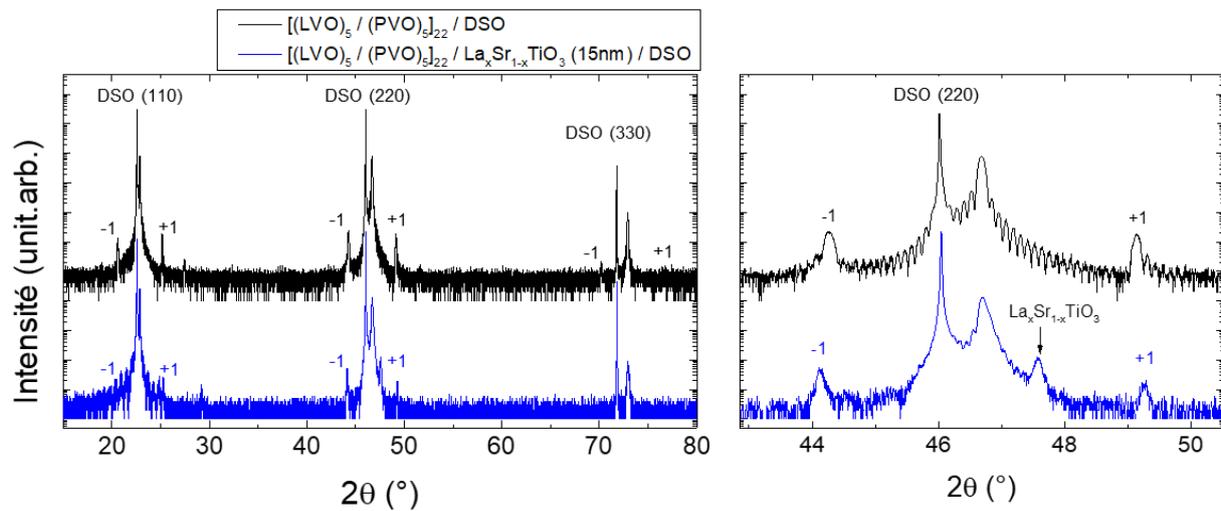


Figure 179 : Diffractogrammes XRD en géométrie spéculaire sur les deux superréseaux (LVO)<sub>5</sub>/(PVO)<sub>5</sub> déposés sur DSO (noir : sans électrode inférieure ; bleu : avec électrode LSTO). Les pics visibles sont les pics de substrat ainsi que les pics moyens du superréseau, les pics satellites (notés -1 et +1) ainsi que les pics de LSTO. Aucun pic parasite n'est observé.

La position des pics de substrat nous renseigne sur le paramètre de maille hors plan des superréseaux. Sans l'électrode celui-ci est  $\bar{c} = 3,888 \text{ \AA}$ , et avec électrode  $\bar{c} = 3,887 \text{ \AA}$ . Notons que pour l'épitaxie de PVO et LVO sur DSO, les paramètres de maille hors plan calculés grâce aux coefficients de Poisson sont  $c_{DSO}^{PVO} = 3,843 \text{ \AA}$  et  $c_{DSO}^{LVO} = 3,900 \text{ \AA}$ . Le paramètre de maille attendu par ces calculs pour les superréseaux [(LVO)<sub>5</sub> / (PVO)<sub>5</sub>]<sub>22</sub> est donc  $\bar{c} = 3,871 \text{ \AA}$ .

La compression des mailles du superréseau dans la direction de croissance est effective et celle-ci est reproductible avec et sans l'électrode basse de LSTO. Le LSTO possède un paramètre de maille hors plan  $c = 3,819 \text{ \AA}$ . Si l'on considère le coefficient de Poisson de LSTO  $\nu \approx 0,36$  déterminé en Annexe B, le paramètre de maille hors plan de LSTO attendu est  $c = 3,854 \text{ \AA}$  en assez bon accord avec notre mesure. Notons que le paramètre de maille de LSTO massif est considéré égal à celui de STO car le dopage est faible [177].

Les mesures  $\omega$ -scan ont été réalisées sur les pics de substrat (220) ainsi que sur les pics des superréseaux équivalents (pour V<sub>I</sub> ou V<sub>II</sub> (220)<sub>o</sub>, et pour V<sub>III</sub> (001)<sub>o</sub>). Elles sont reportées en Figure 180. Les pics de substrat (en rouge) ont une largeur à mi-hauteur de  $0,006^\circ$ . Les

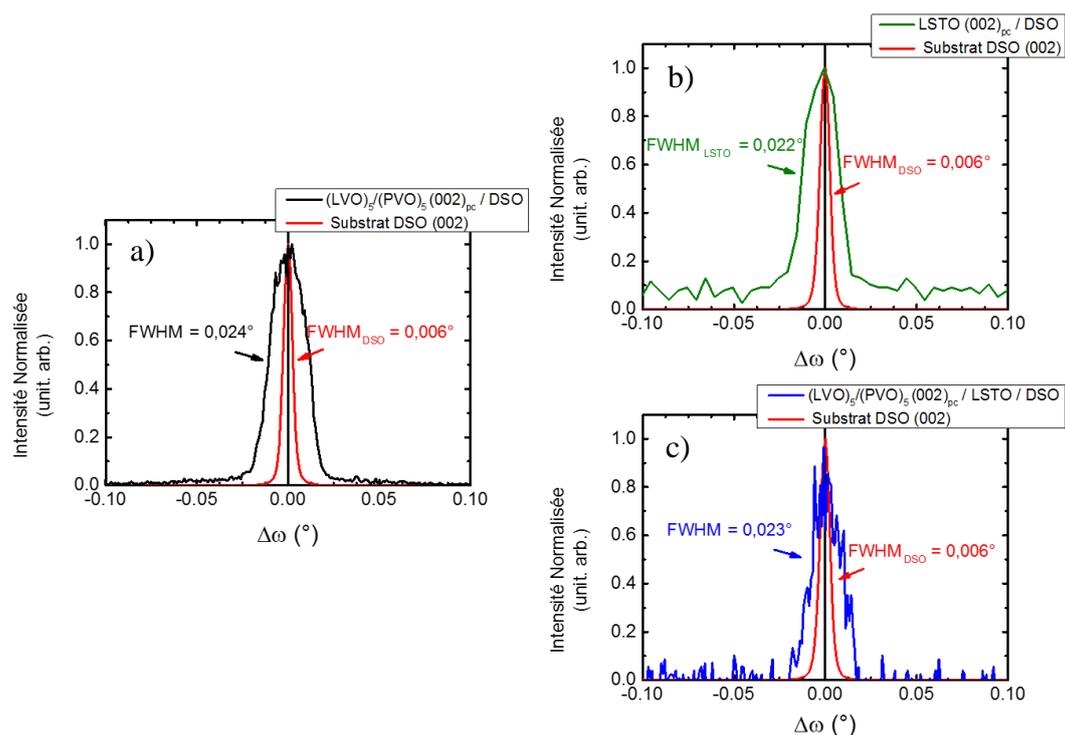


Figure 180 :  $\omega$  – scans sur le pic de diffraction (220) du DSO et le pics équivalent ((002)<sub>pc</sub>) de superréseau et LSTO. La mesure en a) est faite sur le superréseau déposé directement sur DSO. Les mesures en b) et c) sont respectivement celles du LSTO et du superréseau déposés sur LSTO.

superréseaux sont quant à eux caractérisés par une largeur à mi-hauteur de  $0,024^\circ$  sans l'électrode (Figure 180 a)) et  $0,023^\circ$  (Figure 180 c)) avec électrode. La mesure  $\omega$ -scan de l'électrodes est montrés en b), la largeur a mi-hauteur est du même ordre de grandeur que les mesures des superréseaux ( $0,022^\circ$ ). Ces superréseaux présentent donc une faible mosaïcité, qu'ils soient déposés directement sur DSO ou sur une électrode LSTO intermédiaire.

Enfin des cartes du réseau réciproque dans la région du pic asymétrique (332) du substrat (pic équivalent à (013)<sub>pc</sub>) sont montrées en Figure 181, pour le superréseau sans électrode (a) et le superréseau avec électrode (b). L'intensité est en unité arbitraire et l'échelle de couleur est commune aux deux cartographies. La position en Qx du pic du substrat est représentée par les lignes pointillées noires.

Le pic de superréseau est visible sur ces cartographies (noté SL) ainsi qu'un pic satellite du superréseau (noté -1). L'indexation du pic de superréseau dépend des variants existants dans les deux matériaux, LVO et PVO :

$$V_I : (240)_o$$

$$V_{II} : (332)_o$$

$$V_{III} : (116)_o$$

Les deux mesures révèlent l'alignement en Qx des pics du substrat et des pics du superréseau. Le paramètre de maille dans le plan ainsi déterminé pour les superréseaux est de  $3,948 \text{ \AA}$  sans électrode et  $3,949 \text{ \AA}$  avec électrode. Le paramètre de maille correspondant pour DSO dans la direction de mesure est  $\frac{c_{DSO}^{DSO}}{2} = 3,950 \text{ \AA}$ . Les superréseaux sont déformés dans le plan

par le substrat et la présence de l'électrode ne modifie pas les paramètres de mailles dans le plan.

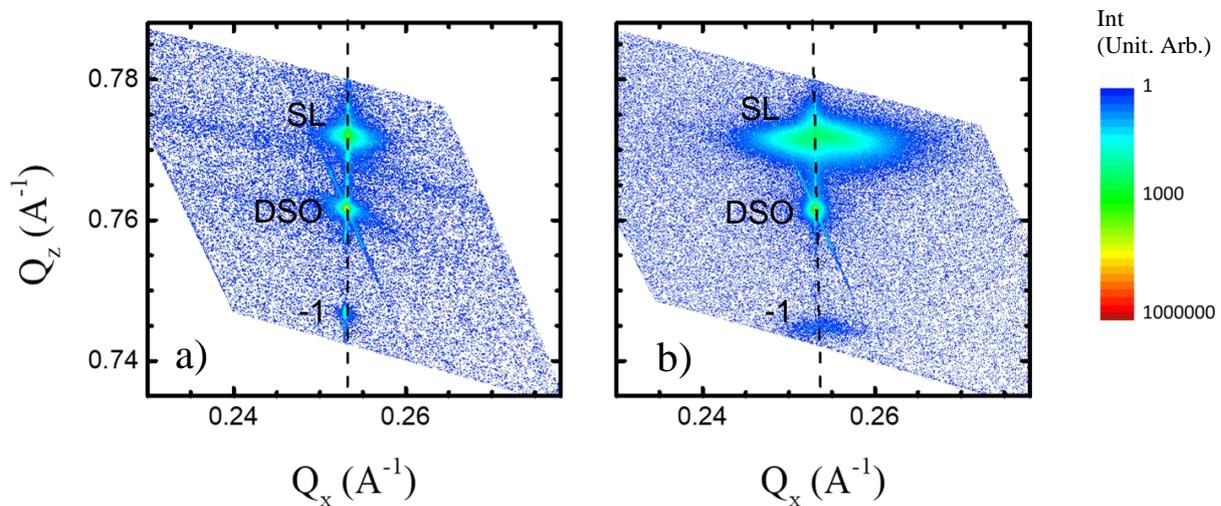


Figure 181 : Cartes du réseau réciproque autour du pic asymétrique (332) de DSO pour le superréseau sans électrode a) et le superréseau avec électrode b). Les pics des superréseaux sont notés (SL) et les pics satellites visibles (-1). La position en  $Q_x$  du pic de substrat est indiquée par les pointillés noirs.

### 3. Détermination des variants par diffraction pour le superréseau avec électrode

Comme dans le cas des croissances sur STO, les pics dits demi-entiers ont été mesurés pour analyser la présence et les proportions des différents variants. Cette étude a été réalisée sur le superréseau déposé avec une électrode LSTO. Les alignements du goniomètre ont été réalisés à partir des paramètres de maille dans le plan de DSO et du paramètre de maille hors plan du superréseau.

Les cartes du réseau réciproque mesurées autour de ces positions sont données en Figure 182. Les intensités diffractées sont en unité arbitraire, et l'échelle de couleur est logarithmique. Le pic de diffraction le plus intense,  $\left(0 \frac{1}{2} 1\right)_{pc}$ , est dû à la diffraction (111) du substrat. Mais ce plan de diffraction est également attribué au variant  $V_{II}$  de LSTO et du superréseau. Ce variant correspond à l'alignement de l'axe long orthorhombique de LVO et PVO selon l'axe long du substrat. La diffraction  $\left(\frac{1}{2} 0 1\right)_{pc}$  est attribuée au variant  $V_I$  avec l'axe long orthorhombique dans le plan d'épitaxie mais perpendiculaire à l'axe long du substrat. L'absence de diffraction  $\left(0 1 \frac{1}{2}\right)_{pc}$  et  $\left(1 0 \frac{1}{2}\right)_{pc}$  caractérise l'absence de variant VIII aussi bien dans le LSTO que dans le superréseau. De ces observations, nous pouvons conclure à la présence de variants VI et à l'absence de variants VIII dans le superréseau. Le variant VII ayant la même orientation que la maille orthorhombique du substrat, on ne peut conclure ici à la présence ou absence de VII.

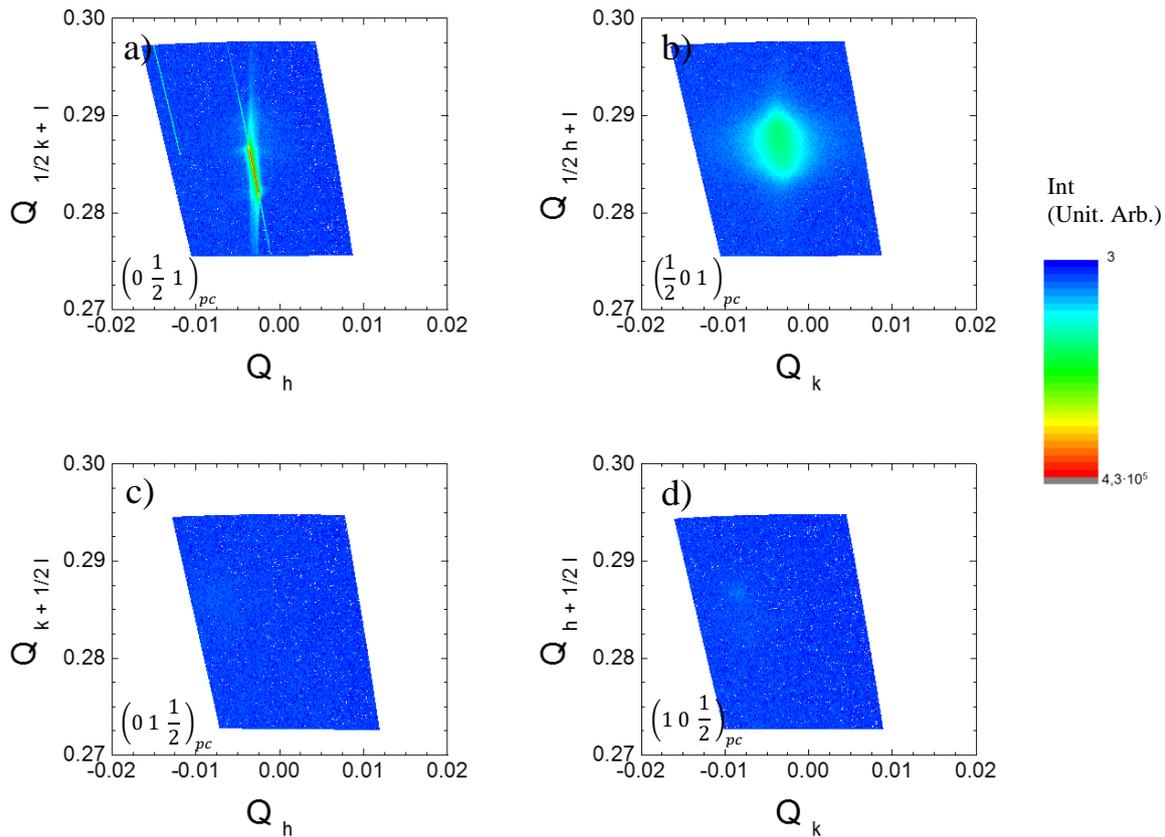


Figure 182 : Cartes du réseau réciproque des pics dit 1/2 entiers pour un superréseau  $(LVO)_5/(PVO)_5$  déposé sur une électrode de LSTO, elle-même déposée sur un substrat de DSO(110). Le pic  $(0, \frac{1}{2}, 1)$  intense est dû au pic (111) du substrat a). Le pic  $(\frac{1}{2}, 0, 1)$  b) traduit la présence de variant  $V_I$  dans le superréseau. L'absence de diffraction en c) et d) caractérise l'absence de  $V_{III}$ .

#### 4. Observation par microscopie électronique du superréseau avec électrode

Les observations par microscopie électronique ont été réalisées selon l'axe de zone  $[-110]$  de DSO. L'axe long de la maille orthorhombique de DSO est donc dans le plan image. L'objectif est de pouvoir étudier la microstructure et les déplacements de terre rare dans l'électrode et le superréseau. Les observations sont faites sur le même microscope que les observations déjà présentées sur les films minces et sur les superréseaux déposés sur STO. La configuration est inchangée. Des vues transverses de ce superréseau sont montrées en chapitre 4 et des FFTs sur celles-ci ont permis d'identifier un variant unique  $V_I$  dans le superréseau. Nous présentons ici des observations STEM à l'échelle atomique.

Une étude à l'échelle atomique du superréseau (STEM HAADF en Figure 184) permet de visualiser la cristallinité et la microstructure des matériaux. Ces images permettent de constater l'épitaxie des matériaux dans l'espace direct et de visualiser les interfaces. Cette observation est particulièrement intéressante pour l'interface entre LSTO et le superréseau. Comme cela a été observé par AFM sur le test de croissances de LSTO déposé sur LSAT (Annexe B) la rugosité de ce matériau est de  $2,0 \text{ \AA}$  soit une demi maille pseudocubique. La netteté des interfaces sur les images STEM n'est pas uniquement un indice d'une faible rugosité des films déposés mais aussi de l'absence d'interdiffusion. Les cartographies chimiques (EELS en Figure 183) confirment l'absence d'interdiffusion. Les différents matériaux et leurs interfaces sont

identifiables sur ces analyses chimiques. Les éléments chimiques sont confinés dans leurs couches respectives. L'électrode ne subit donc pas d'interdiffusion à 920°C avec DSO ou LVO.

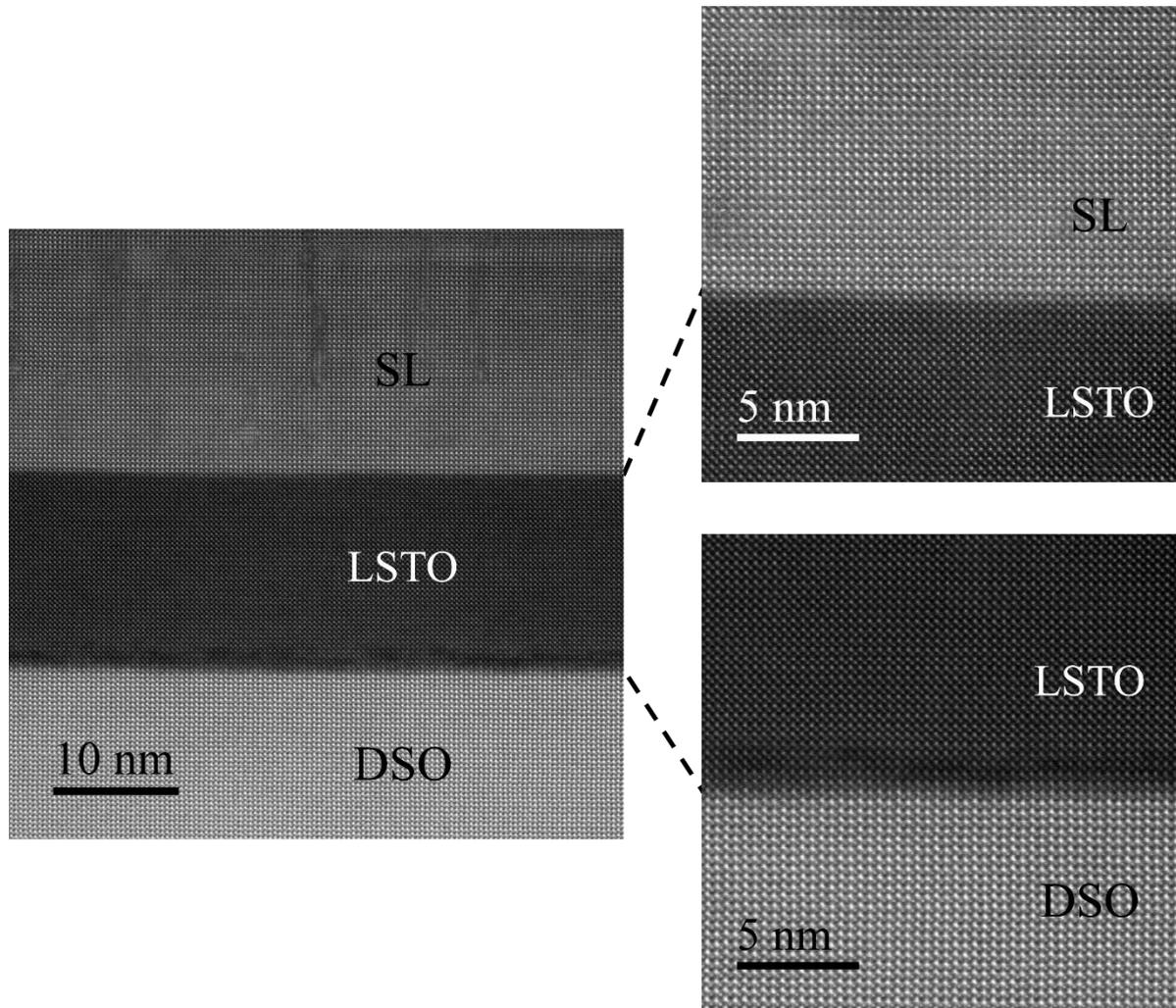


Figure 184 : Images STEM HAADF présent à l'échelle atomique avec divers grandissements sur les interfaces entre matériaux (DSO, LSTO, superréseau). Les atomes les plus intenses sont les terres rares et Sr. Le déplacement hors plan de Dy dans DSO est visible sur le grandissement le plus élevé. En plus de l'épitaxie, des interfaces nettes sont obtenues.

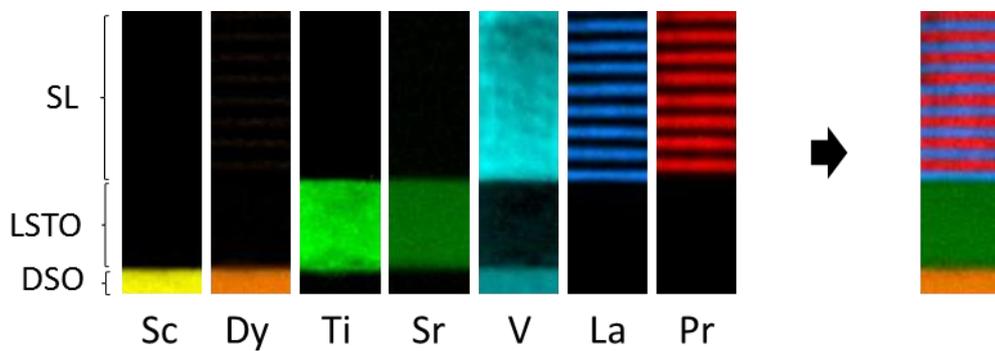


Figure 183 : Cartographies d'analyses chimiques par EELS des métaux de transitions (Sc, Ti et V), des terres rares (Dy, La et Pr) et de Sr. Une carte assemblant Dy, Sr, La et Pr est également reconstruite. Les éléments chimiques sont confinés, les interfaces sont nettes.

## 5. Analyse des déplacements des terres rares

Pour terminer les caractérisations structurale et microstructurale du superréseau et de LSTO, des analyses des déplacements des terres rares ont été réalisées aux deux interfaces (LSTO/DSO et SL/LSTO). L'objectif est d'obtenir une vue directe de ces déplacements et ainsi de valider la présence du variant  $V_I$  dans le superréseau. Les analyses sont faites sur des images HAADF STEM sur lesquelles les positions des terres rares et de Sr sont analysées. Le résultat est montré en Figure 185 avec en a) et d) les images STEM analysées pour chacune des interfaces, en b) et e) l'analyse des déplacements hors plan et en c) et f) l'analyse des déplacements dans le plan. L'échelle de couleur est en picomètre. Les interfaces sont indiquées par les lignes blanches et noires.

Le déplacement hors plan des atomes de Dy dans le substrat (Figure 185 e)) est typique de l'orientation du variant  $V_{II}$ . Ce déplacement disparaît très rapidement dans LSTO. La transition à l'interface est brutale, cela est particulièrement visible si l'on trace la valeur absolue

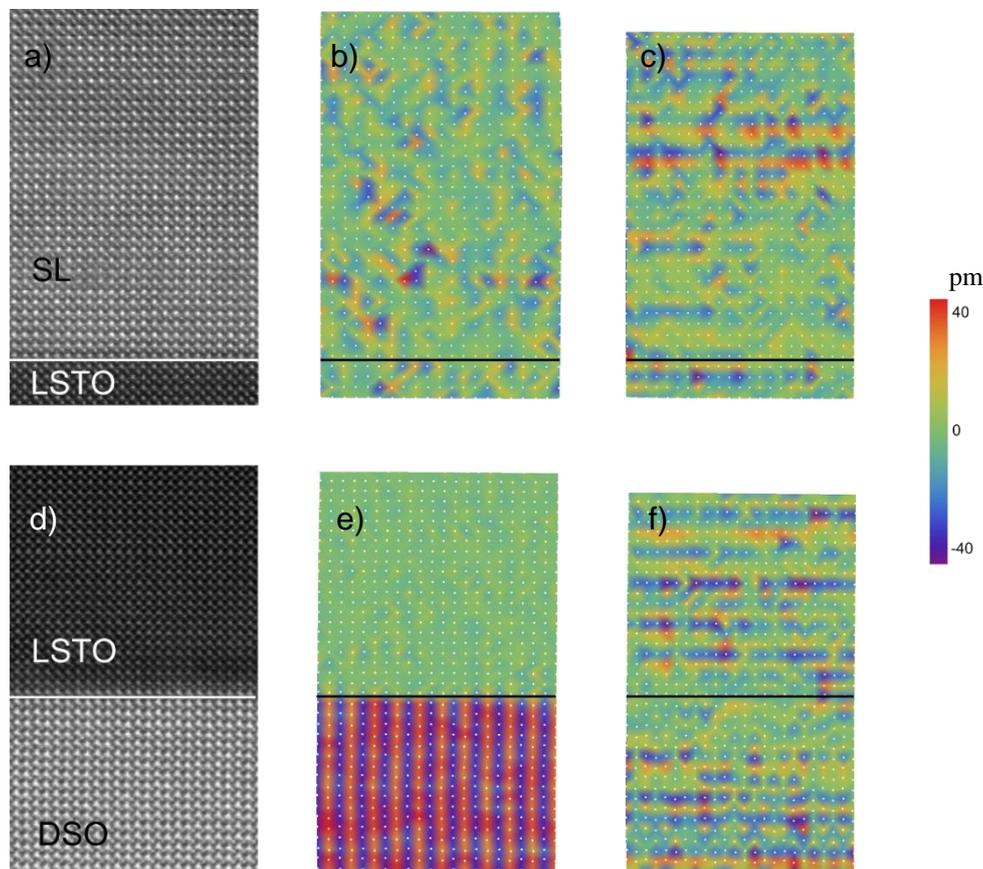


Figure 185 : Etude des déplacements des terres rares (Dy, La et Pr) par l'analyse de leurs positions. Pour LSTO c'est la position de Sr qui est analysée. L'étude est faite aux deux interfaces, SL/LSTO (a) b) et c)) et LSTO/DSO (d)e) et f)). Les images STEM HAADF des zones analysées sont montrées en a) et d). Les cartes en b) et e) sont les analyses des déplacements hors plan. Les cartes c) et f) sont les analyses des déplacements dans le plan. La position de l'interface est donnée par les lignes noires. Le déplacement hors plan de Dy dans DSO est en accord avec l'axe de zone observé (équivalent au variant VII). L'absence de déplacement de Sr dans LSTO est en accord avec la structure cubique de STO sans déplacement de Sr dans la maille. L'absence de déplacement visible de La et Pr est due à un variant  $V_I$  dans le superréseau.

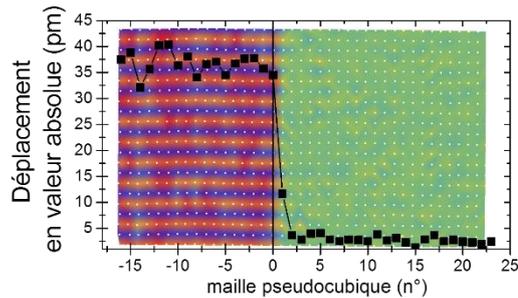


Figure 186 : Valeurs absolues du déplacement de Dy et Sr en fonction de la maille pseudocubique observée. L'origine de l'abscisse est fixée à la dernière ligne de Dy, à l'interface avec LSTO. La valeur absolue du déplacement de Dy dans DSO est  $\sim 35$  pm. Le déplacement de  $\sim 3$  pm visible pour Sr dans LSTO est attribué au bruit de fond de la mesure.

des déplacements ligne par ligne (Figure 186). Le déplacement de Dy dans DSO est d'environ 35 pm selon cette projection. A l'interface, deux mailles de LSTO sont suffisantes pour annuler le déplacement hors plan (aucun déplacement de terres rares n'existe dans STO, les 2 pm mesurés sont attribués aux imprécisions de mesure et d'analyse). Les déplacements dans le plan sont absents dans DSO et dans LSTO (Figure 185 f)), les déplacements visibles sur cette analyse forment un arrière-plan dû aux imprécisions de mesure. Ces observations sont donc cohérentes avec l'absence de déplacement de Sr dans STO (et dans LSTO ici).

Les analyses des déplacements des terres rares à l'interfaces entre LSTO et le superréseau ne permettent pas de détecter de déplacement hors plan ou dans le plan pour La et Pr (Figure 185 b) et c)). PVO et LVO sont néanmoins orthorhombiques et le déplacement des terres rares a été observé dans les films minces et les superréseaux déposés sur STO. L'impossibilité de détecter ce déplacement sur le superréseau déposé sur DSO avec une électrode est en accord avec la présence du variant  $V_I$ .

Pour conclure, la croissance des  $RVO_3$  directement sur DSO semble favoriser l'adoption du variant existant dans DSO. Cette sélection est sans doute favorisée par l'existence, dans DSO, d'un système de rotation des octaèdres et de déplacements des terres rares, les  $RVO_3$  déposés dessus adoptent alors le même système que DSO. La présence d'une électrode de LSTO semble favoriser le variant  $V_I$  pour LVO et PVO. Dans ce cas, les rotations d'octaèdres d'oxygènes et les déplacements de terres rares de DSO sont annihilés par LSTO. L'épitaxie de LVO et PVO sur LSTO par la suite n'est donc contrainte que par les paramètres de mailles dans le plan de DSO. En considérant uniquement la métrique, nous semblons favoriser le variant  $V_I$  sur le variant  $V_{II}$ .

## 6. Propriétés électriques des superréseaux

Une caractérisation du comportement électrique des deux superréseaux épitaxiés sur DSO (sans et avec électrode) est effectuée pour vérifier le rôle de l'électrode. Cette caractérisation se résume en une mesure de résistance en fonction de la température. Les mesures sont effectuées en géométrie 4 pointes. La tension est générée par un sourcemètre Keithley 2400 et l'intensité mesurée par ce même instrument. Les contacts électriques sont réalisés au préalable par un câblage par fil (ou pontage) à l'aide d'un fil d'aluminium de diamètre  $25\mu\text{m}$ . La fixation du fil se faisant par soudure par point, le contact électrique n'est pas à proprement parlé en surface des superréseaux mais aussi en profondeur. Dans le cas du superréseau déposé sur

électrode de LSTO, les contacts sont donc aussi faits sur LSTO. Les mesures sont réalisées en température décroissante puis en température croissante.

## 6.1 Superréseau sans électrode

Les mesures pour le superréseau sans électrode sont montrées en Figure 187. Les résistances sont données sur l'axe des ordonnées de droite. Notons que le décalage observé entre les acquisitions en température croissante et décroissante est attribué à une imprécision en température des mesures.

L'évolution de la résistivité ( $\rho$ ) sur le superréseau sans électrode est caractéristique d'un comportement isolant en accord avec la loi d'Arrhenius. Des fits exponentiels ont donc été réalisés et ont été ajoutés aux mesures Figure 187. Les énergies d'activation ainsi calculées pour les acquisitions en T décroissant et T croissant sont respectivement  $E_a = 165 \text{ meV}$  et  $E_a = 145 \text{ meV}$ . De la même façon, les résistivités résiduelles sont  $\rho_0 = 34 \Omega \cdot \text{cm}$  et  $\rho_0 = 46 \Omega \cdot \text{cm}$ . Les énergies d'activation sont comparables à celles rapportées dans la littérature pour PVO massif ( $E_a = 179 \text{ meV}$ ) [39] et pour un film mince de PVO déposé par PLD sur STO ( $E_a = 151,4 \text{ meV}$ ) [98]. En revanche, les résistivités résiduelles mesurées sur notre superréseau sont bien plus élevées que celles rapportées dans ces articles,  $\rho_0 = 0,36 \Omega \cdot \text{cm}$  pour PVO massif et  $\rho_0 = 0,013 \Omega \cdot \text{cm}$  pour le film mince de PVO. A ce stade, nous ne savons pas si nos résistivités résiduelles sont réelles ou bien dues à des erreurs de mesure.

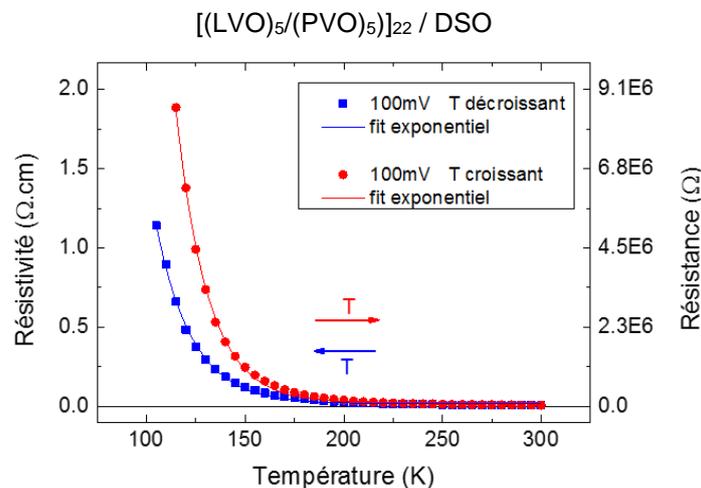


Figure 187 : Résistivité du superréseau épitaxié sur DSO en fonction de la température. La résistance mesurée est donnée sur l'axe des ordonnées de droite. Les mesures sont faites en température décroissante (bleu) et croissante (rouge). Ces courbes sont modélisées par un fit exponentiel (loi d'Arrhenius).

## 6.2 Superréseau avec électrode

Le comportement électrique observé sur le second superréseau, avec électrode (Figure 188) est différent. Dans une géométrie de mesure identique et avec des distances entre contacts

électriques identiques, la résistance mesurée sur le superréseau avec électrode est moins élevée que celle mesurée sans l'électrode ( $\sim 10^4 \Omega$  au lieu de  $\sim 10^6 \Omega$ ). La résistance mesurée est ici similaire à celle mesurée sur le LSTO en annexe C toujours dans la même géométrie ( $7.10^3 \Omega$ ). La mesure en Figure 188 est donc cohérente avec une mesure de l'électrode inférieure de LSTO et non du superréseau. La résistivité de cette électrode est donc projetée sur l'axe des ordonnées de gauche de la Figure 188. Le profil de ces mesures est difficile à analyser car il ne correspond ni à un comportement parfaitement conducteur ni à un comportement isolant.

Pour l'électrode conductrice de LSTO, on attend des résistivités croissantes avec la température, ce qui est le cas entre  $\sim 200$  K et  $300$  K. Il existe en revanche un changement de tendance entre  $\sim 100$  K et  $\sim 200$  K avec augmentation de la résistance lorsque la température diminue. A plus basse température ( $T < 100$  K), un comportement conducteur reprend le dessus.

Le changement de comportement observé en température n'est donc pas parfaitement expliqué pour le moment. Néanmoins la mesure est réalisée sur l'électrode de LSTO et nous constatons que celle-ci remplit son rôle en étant moins résistive que le superréseau ou le substrat.

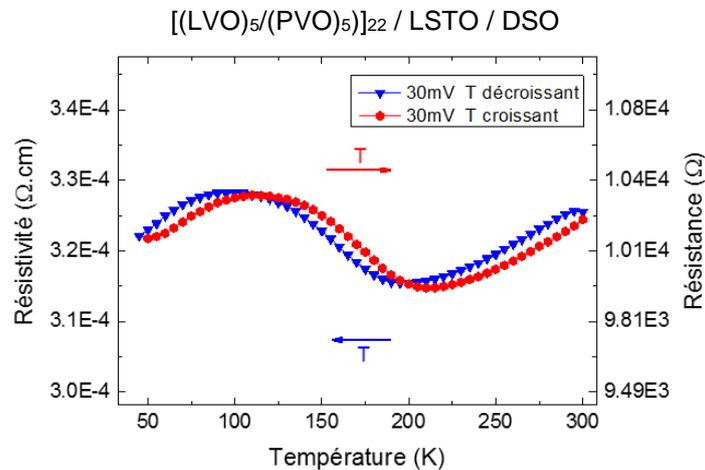


Figure 188 : Résistivité mesurée en fonction de la température sur le superréseau et électrode de LSTO déposée sur DSO. Les mesures sont faites en température décroissante (bleu) et croissante (rouge). La résistance mesurée est donnée sur l'axe des ordonnées de droite.

# ANNEXE D : ETUDE DU SUPERRESEAU EPITAXIE SUR LSAT(001)

Un superréseau  $[(LVO)_5/(PVO)_5]_6$  a été déposé sur un substrat de LSAT (001), dans le but d'étudier sa croissance sur ce substrat et d'étudier les effets des contraintes (compressive dans le plan) sur les propriétés physiques des superréseaux. Rappelons que LSAT, de formule chimique complète  $(La_{0.18}Sr_{0.82})(Al_{0.59}Ta_{0.41})O_3$ , est une pérovskite cubique de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  et de paramètre de maille  $a = 3,868 \text{ \AA}$ .

La croissance du superréseau a été précédée du dépôt d'une électrode de LSTO (environ 4% de La). L'électrode déposée a une épaisseur d'environ  $150 \text{ \AA}$ . Les paramètres de croissance de cette électrode sont identiques à ceux déterminés en annexe C et utilisés pour l'électrode de LSTO déposée sur DSO. Ces paramètres de croissance sont les mêmes pour la croissance du superréseau,  $T_{\text{substrat}} = 920^\circ\text{C}$  et  $P_{O_3} = 7.10^{-7} \text{ mbar}$ . La croissance de ce superréseau, suivit par RHEED, est présentés en chapitre 4. Nous présentons ici succinctement les caractérisations structurales de ce superréseau.

## 1. Mesures de réflectivité : épaisseurs totales

En se fiant aux observations RHEED, l'épaisseur totale du superréseau est d'environ  $236 \text{ \AA}$  et l'épaisseur de l'électrode de  $148 \text{ \AA}$  (Chapitre 4). L'épaisseur totale est donc  $\sim 384 \text{ \AA}$ . Afin d'avoir une vérification de l'épaisseur, une mesure de réflectivité des rayons X (XRR) a été réalisée *ex situ* (Figure 189). L'analyse des positions des maximums est conduite de la même manière que pour les films minces et superréseaux précédents. Ces positions sont tracées en fonction du rang des franges (Figure 189 b)). Nous calculons, avec la pente du fit linéaire (en rouge), une épaisseur totale de dépôt de  $387,9 \pm 10 \text{ \AA}$  (LSTO + superréseau) en bon accord avec les observations RHEED.

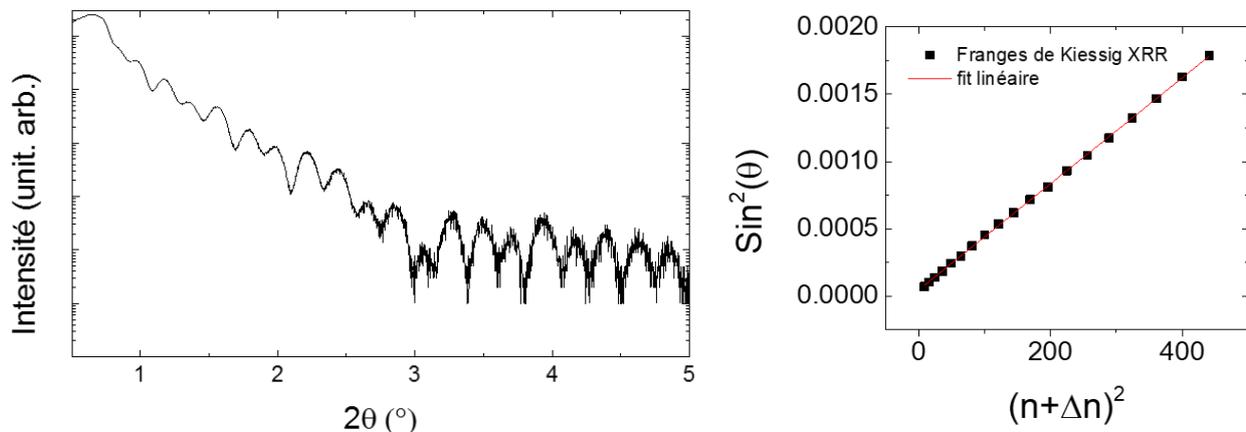


Figure 189 : Mesures XRR du superréseau avec électrode inférieure de LSTO déposé sur LSAT. L'analyse des positions des maximums des franges de Kiessig est faite par un fit linéaire respectant la fonction  $(\text{Sin}(\theta))^2 \propto (\frac{\lambda}{2t})^2 \cdot (n + \Delta n)^2$ .

## 2. Caractérisations structurales XRD

La structure est caractérisée par XRD aux grands angles en géométrie spéculaire. Ces mesures (Figure 191) autour des pics (001), (002), (003) et (004) du substrat (Figure 46 a)) permettent de vérifier l'absence de phases parasites. Seuls les pics de substrat ainsi que les pics équivalents de LSTO et du superréseau sont mesurés dans cette géométrie. Les paramètres de croissance utilisés permettent de produire des phases uniques de LVO, PVO et LSTO sur LSAT. Notons que la qualité médiocre de ce diffractogramme, en particulier la faible intensité entre les pics de substrat, est attribuée à la faible épaisseur du superréseau ( $\sim 236$  Å au lieu de  $\sim 855$  Å pour les superréseaux précédents). Afin d'obtenir une mesure analysable dans la région du pic (002) du LSAT, le temps d'intégration par point a été augmenté de 10s à 40s (Figure 191 b)). Le résultat montre le pic moyen du superréseau ainsi que le pic de l'électrode LSTO à proximité. Un pic satellite du superréseau (-1) est également discernable. Le paramètre de maille moyen hors plan du superréseau ainsi déterminé est  $\bar{c} = 3,943$  Å. Le paramètre de maille hors plan du LSTO est quant à lui  $c = 3,975$  Å.

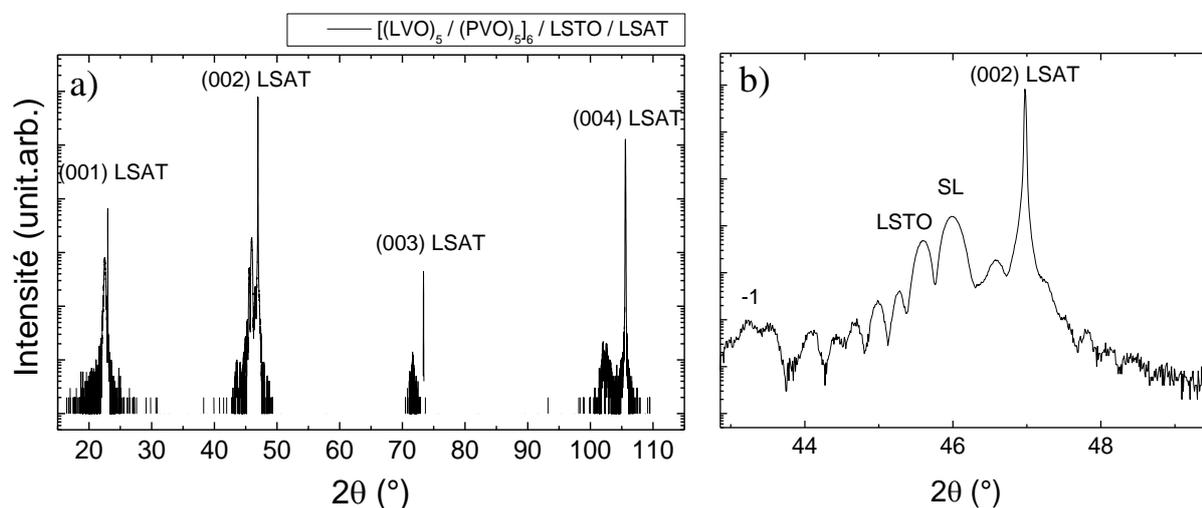


Figure 191 : Diffractogrammes mesurés en géométrie spéculaire aux grands angles autour des pics (001), (002), (003) et (004) du LSAT a) et dans la région du pic (002) du LSAT avec un temps d'intégration supérieur b). Le pic moyen (002)<sub>p</sub> du superréseau (SL), le pic (002) du LSTO et le pic satellite -1 sont ici visibles.

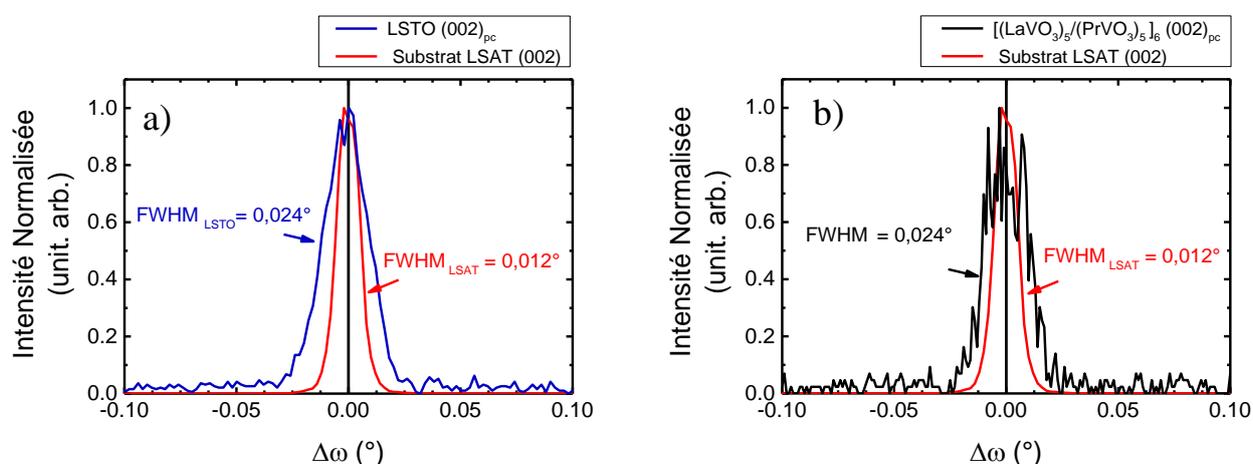


Figure 190 :  $\omega$  – scans mesurés sur le pic (002) du LSTO et (002)<sub>p</sub> du superréseau et comparés à la mesure faite sur le LSAT (002). Les largeurs à mi-hauteur des pics de LSTO et du superréseau sont comparables.

Des  $\omega$  – scans enregistrés sur les pics (002) du LSTO et du superréseau (référentiel pseudocubique) (Figure 190) permettent de déterminer la mosaïcité des matériaux déposés, en comparaison de celle du LSAT (ajoutée en rouge). Il apparaît que les largeurs à mi-hauteur obtenues sur les pics de LSTO a) et du superréseau b) sont toutes les deux de  $0,024^\circ$ , donc double de celle obtenue pour le LSAT mais du même ordre de grandeur. La mosaïcité reste donc faible dans LSTO, LVO et PVO sur LSAT. Cette valeur est similaire à celle obtenue pour les films minces et les superréseaux déposés sur STO et DSO. De plus elle ne change pas entre LSTO et le superréseau comme cela a déjà été observé en Annexe C pour les épitaxies sur DSO.

Sur la carte du réseau réciproque mesurée autour du pic asymétrique (103) du LSAT (Figure 192), et comme pour les croissances sur STO et sur DSO, les pics (103)<sub>pc</sub> des matériaux déposés (LSTO et superréseau) apparaissent pour une même valeur de  $Q_x$  que le pic de substrat. Le paramètre de maille dans le plan mesuré pour le superréseau est  $a_{SL} = 3,870 \text{ \AA}$  proche du paramètre de maille du LSAT ( $3,868 \text{ \AA}$ ). De même, le paramètre de maille dans le plan du LSTO est  $a_{LSTO} = 3,869 \text{ \AA}$ . Les contraintes épitaxiales dans le plan sont donc adoptées par le LSTO sur LSAT puis par le LVO et le PVO sur LSTO.

Les paramètres de maille hors plan déduits de cette carte du réseau réciproque sont  $\bar{c} = 3,946 \text{ \AA}$  pour le superréseau et  $c = 3,970 \text{ \AA}$  pour LSTO. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues en géométrie spéculaire,  $3,943 \text{ \AA}$  et  $3,975 \text{ \AA}$  respectivement. Au final les dépôts semblent respecter les contraintes d'épithaxie imposé par le substrat dépôt d'une maille pseudocubique sur une maille cubique de LSAT.

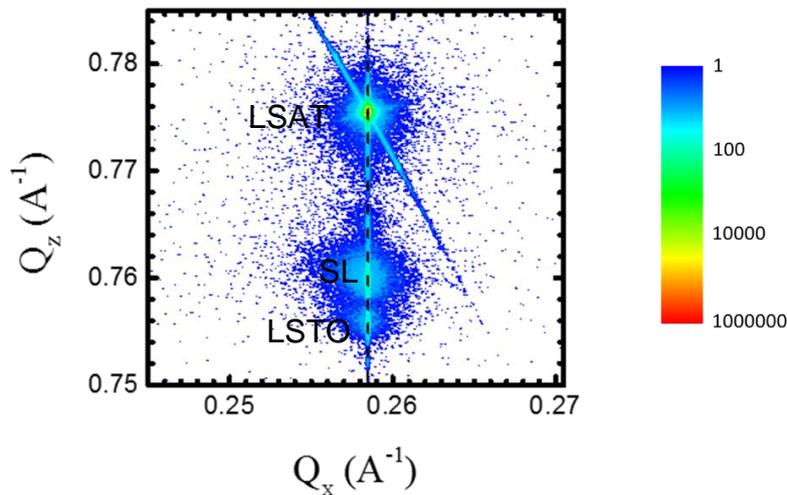


Figure 192 : Carte du réseau réciproque dans la région du pic asymétrique (103) de LSAT. Les pic (103)<sub>pc</sub> du superréseau (SL) et de LSTO sont alignés dans le plan avec le pic du substrat.

### 3. Détermination des variants par diffraction

Des mesures des pics dit demi-entiers sont effectuées sur ce superréseau afin d'étudier les variants et confirmer les observations faites précédemment en RHEED et en DRX. Si ces observations sont correctes, les variants  $V_I$  et  $V_{II}$  sont présents. La présence du variant  $V_{III}$  n'avait pu être discutée jusqu'ici. Les cartes du réseau réciproque mesurées sur ces pics demi-entiers sont montrées en Figure 193. Le LSAT étant cubique, les pics de diffraction mesurés ne peuvent être attribués qu'aux matériaux déposés.

Seuls les pics  $(0 \frac{1}{2} 1)_{pc}$  et  $(\frac{1}{2} 0 1)_{pc}$  sont détectés. Rappelons que ces pics sont attribuables aux variants  $V_I$  et  $V_{II}$  respectivement, ce qui confirme donc les observations réalisées en RHEED et TEM et présenté en chapitre 4. L'absence de pics de diffraction ici sur les deux dernières cartographies est caractéristique de l'absence de variant  $V_{III}$ .

Les intensités des deux pics existants  $(0 \frac{1}{2} 1)_{pc}$  et  $(\frac{1}{2} 0 1)_{pc}$  sont parfaitement comparables. En intégrant les intensités de ces pics, nous évaluons à 50,7 % et 49,3% les proportions de variants  $V_I$  et  $V_{II}$  respectivement. Rappelons que ces deux variants sont parfaitement identiques dans le cas d'une épitaxie sur un substrat cubique orienté (001). Ils sont donc équiprobables et les proportions attendues sont 50% / 50%. Notre observation est donc en accord avec ce point.

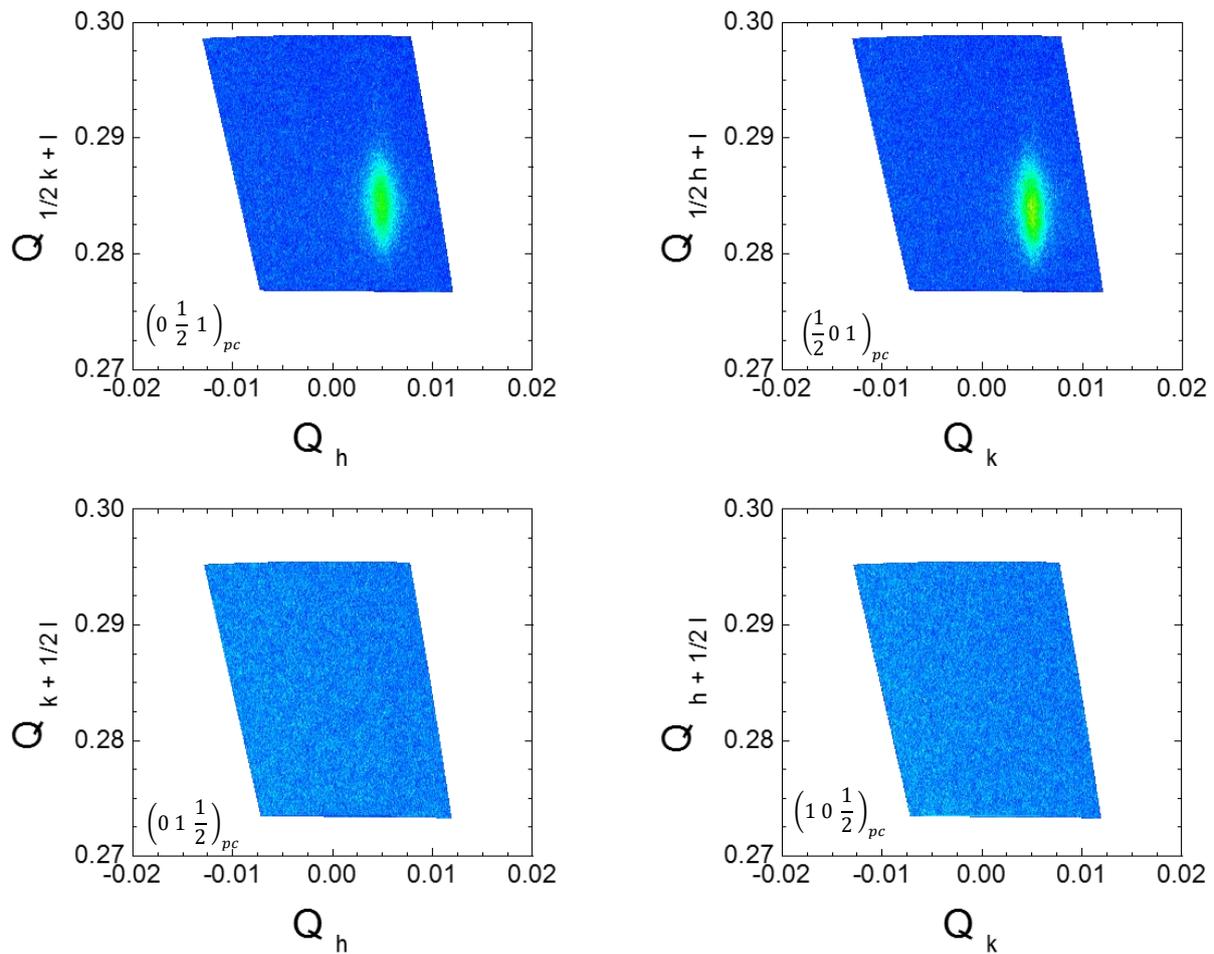


Figure 193 : Cartes du réseau réciproque sur les pics dit demi-entiers. La présence des pics de diffractions  $(0 \frac{1}{2} 1)_{pc}$  et  $(\frac{1}{2} 0 1)_{pc}$  sont attribuables à la présence de variant VI et VII dans le superréseau. L'absence des deux pics  $(0 1 \frac{1}{2})_{pc}$  et  $(1 0 \frac{1}{2})_{pc}$  est due à l'absence de VIII dans le superréseau.

## ANNEXE E : CHOIX DU PREMIER MATERIAU, TEST DE CROISSANCE DE [(LVO)/(PVO)] ET [(PVO)/(LVO)]

D'un point de vue des propriétés physiques des superréseaux, et en particulier pour l'étude de la ferroélectricité, le choix du premier matériau déposé sur le substrat, LVO ou PVO, n'a pas d'importance majeure. Le comportement ferroélectrique que l'on souhaite étudier est propre au superréseau et, dans une certaine mesure, ces propriétés ferroélectriques sont indépendantes du substrat et de l'interface avec celui-ci. Le choix du premier matériau peut donc reposer sur la qualité structurale obtenue et sur la capacité à contrôler les croissances en commençant par l'un ou l'autre des matériaux. Pour tester les deux matériaux en premier, nous avons réalisé deux superréseaux aux motifs identiques mais à l'ordre des matériaux inverse: [(LVO)<sub>10</sub>/(PVO)<sub>10</sub>]<sub>10</sub> et [(PVO)<sub>10</sub>/(LVO)<sub>10</sub>]<sub>10</sub>. Ces deux tests sont réalisés sur un substrat de STO sans terminaison spécifique.

La qualité épitaxiale de ces deux superréseaux est évaluée par les oscillations d'intensité RHEED, Figure 194. Sur cette figure les séquences de dépôt de LVO sont représentées en bleu et les séquences de PVO en rouge. Entre chaque séquence, une pause de 10 secondes est appliquée durant laquelle les sources de R (La, Pr) et V sont fermées et seule l'atmosphère

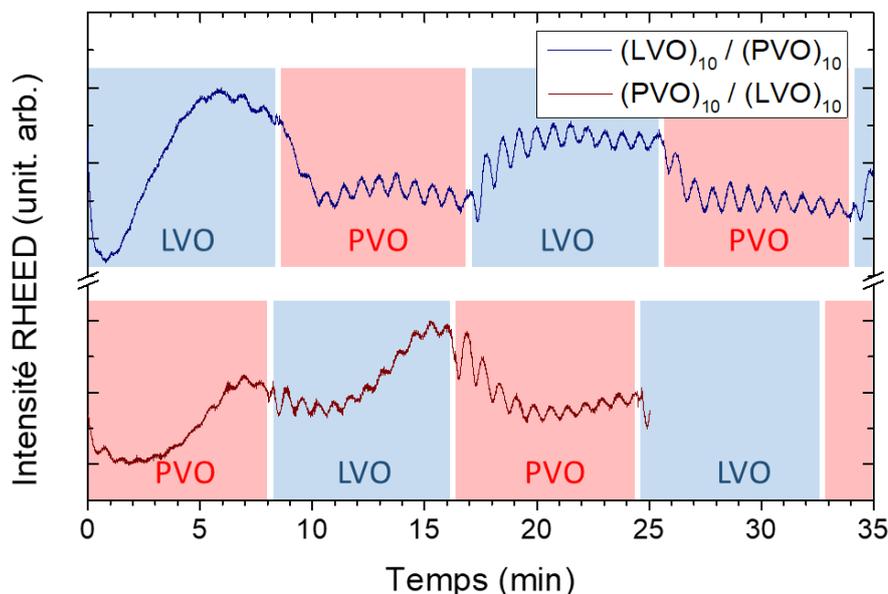


Figure 194 : Profils d'intensité RHEED enregistrés sur la frange (00) de la direction [100] de STO pour deux superréseaux aux motifs visés identiques mais au matériau d'interface avec le substrat différent : (LVO)<sub>10</sub> / (PVO)<sub>10</sub> (courbe bleue) et (PVO)<sub>10</sub> / (LVO)<sub>10</sub> (courbe rouge). Les séquences de co-dépôt de PVO et LVO sont représentées en arrière-plan en rouge et bleu respectivement. Une pause de 10 s est appliquée entre chaque séquence de dépôt. Aucune correction des durées de séquence n'est appliquée sur ces croissances conduisant à des écarts au motif visé.

oxydante est maintenue. Enfin, aucune correction sur les temps de dépôt n'est appliquée pour ces deux superréseaux.

Les deux superréseaux présentent de nettes oscillations d'intensité RHEED dès le début du dépôt à  $t=0$  min. Ces oscillations sont ensuite conservées en déposant LVO sur PVO (et inversement PVO sur LVO). L'épitaxie en croissance 2D est ainsi vérifiée pour les deux superréseaux. Le choix du premier matériau déposé peut donc être arbitraire. Nous nous sommes arrêtés sur le choix de LVO.

Les oscillations d'intensité RHEED permettent de vérifier et corriger, si besoin, les temps de dépôt de chaque séquence. Cette correction n'a pas été effectuée ici par choix afin de visualiser les écarts de vitesse de dépôt.

En l'absence de correction nous avons obtenu 2 superréseaux :

[(LVO)<sub>11</sub>/(PVO)<sub>10,5</sub>]<sub>10</sub>

[(PVO)<sub>10,5</sub>/(LVO)<sub>11</sub>]<sub>10</sub>

Pour ces deux croissances, la vitesse de dépôt est donc supérieure d'environ +10% pour LVO et d'environ +5% pour PVO. L'objectif pour les superréseaux suivants a été d'ajuster les temps de dépôt pour un contrôle à la demi-maille pseudocubique près (soit à la couche atomique près). Pour cela, les temps de dépôt des séquences de LVO et PVO ont été réduits de 10% et 5% respectivement. Pour terminer, une vérification et un ajustement ont été réalisés au cours des 3-4 premiers motifs afin de corriger finement les motifs. Le but est de pouvoir terminer la croissance des superréseaux avec le motif visé.

---

## Résumé

Récemment, un nouveau type de ferroélectricité a été découvert et étudié dans des superréseaux de pérovskites  $ABO_3/A'BO_3$  ( $A$  = terres rare ou alcalino-terreux,  $B$  = métal de transition 3d, 4d ou 5d). Ce phénomène, nommé ferroélectricité hybride impropre, suscite un intérêt important puisqu'il pourrait conduire, dans des systèmes de pérovskites magnétiques, à un comportement multiferroïque, voire magnétoélectrique. Parmi les matériaux pérovskites prometteurs pour l'apparition d'une telle ferroélectricité et d'un comportement multiferroïque, les vanadates de terres rares ( $RVO_3$ ) ont été identifiés. Nous rapportons dans ce manuscrit le travail de thèse dont l'objectif est de synthétiser et d'étudier les superréseaux  $RVO_3/R'VO_3$  et leurs propriétés physiques. La croissance épitaxiale de films minces de  $PrVO_3$  et  $LaVO_3$  par épitaxie par jet moléculaire (MBE) assistée par ozone est rapportée en détails. Appuyés entre autres par des caractérisations *in situ* de diffraction d'électrons (RHEED), et *ex situ* de diffraction des rayons X (XRD), le processus de croissance a été optimisé. La croissance 2D couche-par-couche permet la croissance de superréseaux  $LaVO_3/PrVO_3$  parfaitement contrôlés et de grande qualité cristalline. L'analyse par microscopie électronique (TEM) met en évidence des interfaces abruptes et permet d'identifier les variants structuraux et les déplacements atomiques, autant d'éléments clés pour l'apparition de la ferroélectricité hybride impropre. Les premières mesures des propriétés électriques sur les superréseaux suggèrent un comportement ferroélectrique dans un superréseau  $(LaVO_3)_1/(PrVO_3)_1$ .

## Summary

Recently, a new origin for ferroelectricity has been discovered and studied in perovskite superlattices  $ABO_3/A'BO_3$ , ( $ABO_3$  with  $A$  = rare earth or alkaline earth,  $B$  = 3d, 4d or 5d transition metal). This phenomenon, called improper hybrid ferroelectricity, rises considerable interest, since it may yield the emergence of a multiferroic or even magnetoelectric behavior in magnetic perovskites. Among the promising perovskite materials for such a ferroelectric and magnetoelectric behavior, rare earth vanadates (compounds  $RVO_3$ ) have been identified. The thesis work reported in this manuscript aimed at studying  $RVO_3/R'VO_3$  superlattices and their physical properties. The epitaxial growth of  $PrVO_3$  and  $LaVO_3$  thin films by ozone-assisted molecular beam epitaxy (MBE) is thoroughly investigated. An optimization of the growth process is carried out, mainly supported by *in situ* electron diffraction (RHEED), and *ex situ* X-ray diffraction (XRD). The epitaxy with layer-by-layer 2D growth mode for  $LaVO_3$  and  $PrVO_3$  on  $SrTiO_3(001)$  allows the deposition of high quality  $LaVO_3/PrVO_3$  superlattices. The analysis by electrons microscopy (TEM) highlights abrupt interfaces and enables the determination of structural variants and atomic displacements, key elements for the emergence of improper hybrid ferroelectricity. The first results on the superlattices' electric properties suggest the occurrence of a ferroelectric behavior in a  $(LaVO_3)_1/(PrVO_3)_1$  superlattice.