



**HAL**  
open science

# Etude multi-échelle de la transition métal-isolant de films minces du composé V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Clara Grygiel

► **To cite this version:**

Clara Grygiel. Etude multi-échelle de la transition métal-isolant de films minces du composé V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Matériaux. Université de Caen, 2008. Français. NNT : . tel-00330541

**HAL Id: tel-00330541**

**<https://theses.hal.science/tel-00330541v1>**

Submitted on 14 Oct 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**UNIVERSITE de CAEN / BASSE-NORMANDIE**

**U.F.R SCIENCES**

**ECOLE DOCTORALE S.I.M.E.M.**

**THÈSE**

présentée par

**Clara GRYGIEL**

et soutenue le 9 septembre 2008  
en vue de l'obtention du titre de

**DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ de CAEN**

(Arrêté ministériel du 07 août 2006)

**Spécialité : Chimie des Matériaux**

**Etude multi-échelle de la transition métal-isolant de  
films minces du composé  $V_2O_3$**

**Membres du Jury:**

Catherine DUBOURDIEU  
Claude PASQUIER  
Michel VIRET  
Bernard MERCEY  
Charles SIMON  
Wilfrid PRELLIER

Directeur de Recherches, LMGP CNRS, Université Grenoble I (**Rapporteur**)  
Professeur, LPS, Université Paris XI, Orsay (**Rapporteur**)  
Ingénieur, CEA, Saclay  
Professeur, ENSICAEN, CRISMAT, UCBN, Caen  
Directeur de Recherches, CRISMAT CNRS, UCBN, Caen  
Chargé de Recherches, CRISMAT CNRS, UCBN, Caen (**Directeur de thèse**)

# Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux de Caen. Je remercie Monsieur Antoine Maignan, directeur du laboratoire, de son accueil qui m'a permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions.

Je tiens à remercier tout particulièrement les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir juger mon travail. Merci à Madame Catherine Dubourdieu, directeur de recherches au laboratoire des Matériaux et du Génie Physique et à Monsieur Claude Pasquier, Professeur à l'Université de Paris-Sud XI, d'avoir accepté d'être mes rapporteurs. Merci pour leurs remarques constructives et pour l'attention avec laquelle ils ont lu ce manuscrit de thèse. Merci à Monsieur Michel Viret du Service de Physique de l'Etat Condensé du CEA Saclay, d'avoir accepté d'être examinateur.

Je remercie également Monsieur Charles Simon, directeur de recherches au laboratoire CRISMAT, d'avoir accepté de faire partie de ce jury. Merci à son enthousiasme sur ce sujet et à ses discussions autour de ce travail.

Merci à Monsieur Wilfrid Prellier, chargé de recherches au laboratoire CRISMAT, pour avoir accepté d'être mon directeur de thèse. Merci pour son enthousiasme face à ce sujet qui n'était pas le sien initialement et pour m'avoir fait confiance durant ce travail. Merci pour son soutien, sa gentillesse, les connaissances qu'il m'a transmises, ses qualités d'expert en bibliographie et pour ses remarques et corrections pertinentes et attentives.

Je remercie aussi Monsieur Bernard Mercey, Professeur à l'ENSICAEN, de m'avoir proposé ce sujet. Merci pour sa disponibilité et sa bonne humeur. Je le remercie aussi beaucoup pour tous les conseils concernant les films minces.

Je souhaite par ailleurs remercier Alain Pautrat avec qui j'ai notamment réalisé l'étude des microponts. J'ai énormément profité de ses compétences et de ses connaissances. Je lui suis très reconnaissante de son implication dans ce travail. Merci de sa bonne humeur et de sa disponibilité.

Merci à Philippe Boullay pour m'avoir initiée à la microscopie électronique en transmission. Merci pour ses conseils, le temps qu'il m'a accordé et ses connaissances qu'il m'a communiquées.

---

J'ai durant ces trois années partagé le bureau de Raymond Frésard, je le remercie beaucoup car ces années ont été agréables. Merci pour ses conseils, nos nombreuses discussions concernant la Science et  $V_2O_3$  plus particulièrement. Merci également pour son humeur joyeuse et ses blagues innombrables.

Je remercie également Dominique Grebille pour ces nombreux conseils concernant l'utilisation du diffractomètre 4-cercles et sur la cristallographie des films minces.

Merci à l'équipe de microscopie du laboratoire EMAT d'Anvers, au Professeur G. Van Tendeloo, au Professeur S. Bals et à Christophe Lepoittevin pour la réalisation et l'étude de section transverse de films de  $V_2O_3$ .

La préparation des microponts a été réalisé par Laurence Méchin du GREYC de L'ENSI-CAEN. Je la remercie vivement pour sa disponibilité et ses conseils.

Les mesures à basse température ont été réalisées par Pierre Rodière du MCBT de l'Institut Néel à Grenoble. Je le remercie de m'avoir accueillie dans son laboratoire pour effectuer ces mesures et pour son intérêt sur mon travail.

Merci à Antoine Ruyter du LEMA à Tours pour m'avoir accueillie dans son laboratoire quelques jours et pour les mesures, déjà réalisées et à venir, d'AFM conducteur.

J'adresse un remerciement tout particulier à l'équipe films minces du laboratoire avec qui j'ai passé quelques belles années. Merci à Sandrine A-L., qui m'a été d'une grande aide au début de ma thèse, Séverine, Arnaud, Mangala, Hank, Prahallad, Chris, Ranjith, Matteo, Yohann, Adrian, Ulrike, Jean-François, Daniel et Véronique pour la bonne-humeur, l'entraide, les discussions et le temps passé ensemble en salle de manip.

Merci à Philippe Lecoeur pour son aide et sa patience lors du remplacement de l'électronique et de la programmation de la chambre de dépôts.

Je tiens également à remercier pour leur disponibilité et leurs conseils Olivier Perez, Maryvonne Hervieu et Sylvie Hébert. Merci aussi à Christophe Tenailleau.

Merci à Jérôme Lecourt pour son aide et sa bonne humeur, à Laurent Gouleuf pour la découpe du saphir, à Laurence Hervé pour les discussions autour du 4-cercles, à François-Xavier puis Xavier puis Julien et à Frédéric pour l'humeur joyeuse qui règne autour des ppms.

Cette thèse serait encore écrite à la main dans un cahier sans notre duo de choc à l'informatique! Merci à Eric et Karim d'avoir toujours été disponibles, de savoir tout réparer et tout installer.

De façon générale, un grand merci à tout le personnel du CRISMAT, aussi bien thésards, post-docs que techniciens, ingénieurs, administratifs, chercheurs ou enseignant-chercheurs pour votre sympathie durant ces années que j'ai passées à vos cotés.

Je souhaite bon courage et bonne chance à mes camarades de promo : Antoine, Sébastien, Carlos, Mohammed, Christopher et François-Léon.

Merci aussi à l'équipe d'aquagym, de piscine ou de course à pied!!!! (j'en connais qui vont rigoler!) : Sylvie M., Sylvie H., Maud, Silvana, Natalia... Merci à l'équipe brasserie du midi!! et à l'équipe apéro d'après le boulot!! Un grand bravo à Natalia, qui fait le triathlon et avec qui je passe de très bons moments et de belles rigolades, affaire à suivre....

Je remercie enfin mes amis et ma famille pour le bon temps passé ensemble durant ces dernières années.

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>6</b>
<b>1 Introduction aux systèmes à corrélations fortes et revue bibliographique du composé <math>V_2O_3</math></b>	<b>8</b>
1.1 Les systèmes électroniques fortement corrélés : généralités	9
1.1.1 Problème électronique dans un solide réel	9
1.1.2 Introduction au modèle de Hubbard	9
1.1.3 Les oxydes de métaux de transition : des systèmes corrélés	11
1.1.4 Exemples de systèmes électroniques corrélés	13
1.1.5 Signature des systèmes fortement corrélés à travers leurs régimes de transport	13
1.1.6 Diagrammes de phase	15
1.2 Le sesquioxyde de vanadium $V_2O_3$ : revue bibliographique	18
1.2.1 Introduction	18
1.2.2 La phase paramagnétique métallique	20
1.2.2.1 Propriétés structurales	20
1.2.2.2 Propriétés de transport	23
1.2.2.3 Propriétés magnétiques	24
1.2.3 La phase antiferromagnétique isolante	24
1.2.3.1 Propriétés structurales	24
1.2.3.2 Propriétés de transport	24
1.2.3.3 Propriétés magnétiques	25
1.2.4 La phase paramagnétique isolante	25
1.2.4.1 Propriétés structurales	25
1.2.4.2 Propriétés de transport	27
1.2.4.3 Propriétés magnétiques	27
1.2.5 Stabilisation de la phase paramagnétique métallique	28
1.2.5.1 La substitution par le titane	28
1.2.5.2 L'application de la pression	28
1.2.5.3 La non-stoechiométrie	29
1.2.6 Stabilisation de l'état isolant	30
1.2.7 Structure électronique de $V_2O_3$ et problématique théorique	31
1.2.8 Films minces de $V_2O_3$	32

TABLE DES MATIÈRES

---

<b>2</b>	<b>Techniques expérimentales : élaborations et caractérisations de films minces</b>	<b>35</b>
2.1	Les techniques d'élaboration de films minces . . . . .	36
2.1.1	Généralités sur la croissance de films minces . . . . .	36
2.1.2	Généralités et principe de l'ablation laser pulsé . . . . .	39
2.1.2.1	Historique de la technique . . . . .	39
2.1.2.2	Principe de l'ablation laser pulsé . . . . .	40
2.1.2.3	Dispositif expérimental . . . . .	41
2.1.2.4	Choix du substrat . . . . .	42
2.2	Les techniques d'analyses . . . . .	43
2.2.1	La diffractométrie X . . . . .	43
2.2.1.1	Diffractomètre classique . . . . .	43
2.2.1.2	Diffractomètre 4-cercles . . . . .	45
2.2.2	La microscopie électronique . . . . .	45
2.2.2.1	La microscopie électronique à balayage . . . . .	46
2.2.2.2	L'analyse par dispersion d'énergie (E.D.S.) . . . . .	47
2.2.2.3	La microscopie électronique en transmission . . . . .	47
2.2.3	La microscopie à Force Atomique (AFM) . . . . .	49
2.2.4	Mesures de transport . . . . .	50
2.2.4.1	Mesures de résistivité "4 points" . . . . .	50
2.2.4.1.1	Dispositif . . . . .	50
2.2.4.1.2	Facteurs de forme . . . . .	51
2.2.4.1.3	Magnétoresistance . . . . .	51
2.2.4.2	Mesures d'effet Hall . . . . .	52
2.2.4.3	Mesures locales à l'aide de micropont . . . . .	54
2.2.4.4	Mesures de resistivité à très basses températures . . . . .	54
2.2.5	Mesures de magnétisme . . . . .	55
<b>3</b>	<b>Etude de la croissance et des propriétés structurales et microstructurales de films de <math>V_2O_3</math></b>	<b>56</b>
3.1	Résumé du travail effectué précédemment au laboratoire sur $V_2O_3$ . . . . .	57
3.2	Stabilisation de films minces de $V_2O_3$ . . . . .	59
3.2.1	Les différents oxydes de vanadium . . . . .	59
3.2.2	Réduction du composé $V_2O_5$ . . . . .	59
3.2.3	Analyse XPS d'un film métallique . . . . .	60
3.2.4	Diffraction électronique d'un film métallique . . . . .	61
3.2.5	Conclusions . . . . .	61
3.3	Conditions de synthèse de films métalliques . . . . .	62
3.4	Estimation de l'épaisseur . . . . .	62
3.5	Etude structurale par diffraction des rayons X . . . . .	65
3.5.1	Paramètre de maille hors-plan . . . . .	66
3.5.2	Paramètre de maille dans-le-plan . . . . .	69
3.5.3	Relation d'épitaxie . . . . .	69
3.5.4	Evolution générale des paramètres de maille . . . . .	69
3.6	Caractérisation de l'état de surface . . . . .	73
3.7	Caractérisation structurale par microscopie électronique en transmission . . . . .	75
3.8	Discussion . . . . .	78

---

3.9	Conclusions . . . . .	83
<b>4</b>	<b>Etude des propriétés physiques à l'échelle macroscopique de films de <math>V_2O_3</math></b>	<b>84</b>
4.1	Introduction . . . . .	85
4.2	Propriétés de transport . . . . .	85
4.2.1	Propriétés générales de 2 à 360 K . . . . .	85
4.2.1.1	Evolution thermique de la résistivité longitudinale . . . . .	86
4.2.1.2	Valeurs caractéristiques . . . . .	88
4.2.1.3	Discussion . . . . .	92
4.2.2	Propriétés aux basses températures : $T < 20$ K . . . . .	94
4.2.3	Propriétés aux très basses températures : $T < 5-7$ K . . . . .	98
4.2.4	Effet Hall . . . . .	104
4.3	Propriétés magnétiques . . . . .	107
4.4	Effet de recuits . . . . .	107
4.5	Conclusions . . . . .	111
<b>5</b>	<b>Etude des propriétés physiques à l'échelle mésoscopique de films de <math>V_2O_3</math></b>	<b>113</b>
5.1	Introduction . . . . .	114
5.2	Etude du micropont M . . . . .	116
5.3	Etude du micropont M1 . . . . .	122
5.4	Etude du micropont M2 . . . . .	125
5.5	Modèle de résistances en parallèles . . . . .	126
5.6	Séparation de phase . . . . .	130
5.7	Conclusions . . . . .	133
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>135</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>138</b>
	<b>Publications</b>	<b>144</b>
	<b>Présentations lors de conférences</b>	<b>145</b>

# Introduction générale

Les oxydes de métaux de transition sont depuis de nombreuses années l'objet d'une recherche très poussée car ils présentent une grande variété de propriétés. La présence d'électrons  $d$  leur confère notamment des propriétés électroniques particulières. Ils peuvent ainsi être de bons métaux voire des supraconducteurs, des semi-conducteurs, ou encore de bons isolants. Ces matériaux sont par exemple à l'origine de la découverte de la supraconductivité à haute température critique dans les cuprates ou de la magnétorésistance colossale dans les manganites.[1, 2, 3]

A cet égard, l'étude des oxydes de vanadium représente un bon exemple de la complexité et de la potentialité des oxydes de métaux de transition. Leur diagramme de phases met en évidence l'existence d'un grand nombre d'oxydes de vanadium qui présentent le plus souvent une transition métal-isolant en fonction de la température. Les transitions de phases et notamment les transitions métal-isolant sont des aspects particulièrement intéressants de ces matériaux, tant pour la compréhension de processus physiques fondamentaux, que pour leurs applications potentielles.

A ce titre, le sesquioxyde de vanadium,  $V_2O_3$ , est un bon compromis de ces différents aspects. Découvert en 1946 par M.Foex,[4] ce composé a depuis cette date été très étudié tant par des chimistes ou des physiciens, expérimentateurs ou théoriciens. Le composé  $V_2O_3$  est en effet réputé pour sa transition de Mott, le plaçant ainsi comme l'exemple type des systèmes aux fortes corrélations électroniques. Il présente, de plus, une spectaculaire transition métal-isolant du premier ordre à 150 K, qui fait l'objet de cette thèse. Cette transition est également associée à une mise en ordre structurale et magnétique. Pour ce système électroniquement corrélé, de nombreuses perturbations internes (la substitution chimique ou la non-stoechiométrie) ou externes (la température ou l'application d'une pression hydrostatique) peuvent fortement influencer les propriétés.

Aujourd'hui, peu d'études se sont portées sur les films de  $V_2O_3$ . L'étude d'une transition métal-isolant est pourtant facilitée sur des films de composition simple, comme  $V_2O_3$ . Les difficultés en effet rencontrées, lors d'études de films minces de matériaux aux complexes stoechiométries et aux divers ordres cationiques, sont ainsi éliminées. Les seuls paramètres à contrôler sont par conséquent le rapport vanadium-oxygène et la contrainte induite par le substrat.

Lors de ce travail de thèse, nous avons tout d'abord choisi de préparer les films de  $V_2O_3$  par la technique d'ablation laser pulsé, dont les performances pour la croissance d'oxydes de qualité sont reconnues. L'épaisseur des films est ensuite utilisée comme paramètre variable



dans cette étude afin de vérifier l'influence de la taille du système sur les propriétés. Enfin, nous tenterons de relier les propriétés structurales de ces films à leurs propriétés physiques.

Ce manuscrit de thèse est composé de cinq chapitres.

Dans le premier chapitre est présentée une introduction phénoménologique aux systèmes électroniques fortement corrélés. Ce chapitre est consacré également à la description des propriétés structurales et physiques, sous forme massive et film mince, du composé étudié : l'oxyde de vanadium  $V_2O_3$ . Cette description s'appuie particulièrement sur le diagramme de phases pression-température du composé massif.

Le second chapitre présente les techniques expérimentales utilisées dans cette étude. Dans une première partie, sont exposées les techniques de préparation de films minces et plus particulièrement l'ablation laser pulsé. Une deuxième partie décrit les techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail.

Le troisième chapitre détaille la croissance et l'étude des propriétés structurales et micro-structurales des films de  $V_2O_3$ . Après un bref rappel des résultats obtenus lors du précédent travail réalisé au laboratoire sur ce composé, la synthèse d'une série de films de différentes épaisseurs comprises entre 14 Å et 1100 Å est présentée. Cette série de films est l'objet d'une calibration de l'épaisseur et d'une étude structurale à température ambiante. La diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission ont permis la mise en évidence de la symétrie, du groupe d'espace et des paramètres de maille de la série de films ainsi que la mise en évidence de la relation d'épitaxie entre le film et le substrat. Les analyses de surfaces effectuées par microscopie à force atomique sont également présentées afin d'observer notamment l'évolution de la rugosité de ces échantillons.

Le quatrième chapitre concerne l'étude des propriétés physiques (transport et magnétisme) de ces films. Les propriétés sont caractérisées à l'échelle de l'échantillon, macroscopique. Un accent est porté sur les propriétés de transport : la sonde la plus adéquate pour observer l'influence de la forme de film mince sur la transition observée pour le composé massif à 150 K. Nous nous concentrerons également sur les comportements électriques observés aux basses températures dont deux régimes aux caractéristiques différentes sont observés pour les températures inférieures à 20 K et pour celles inférieures à 5-7 K.

Au cinquième chapitre, nous compléterons l'analyse des propriétés de transport par des mesures réalisées à l'échelle mésoscopique sur des microponts. Les résultats obtenus sur trois microponts sont ainsi détaillés. Ils permettront d'étudier l'influence de la taille du système sur les propriétés de transport. Enfin, un modèle permettant de relier les résultats obtenus aux différentes échelles (aux chapitres IV et V) est présenté.

## Chapitre 1

# Introduction aux systèmes à corrélations fortes et revue bibliographique du composé $V_2O_3$

*L'objectif de ce chapitre est de présenter le contexte scientifique dans lequel s'inscrit ce travail de thèse qui débuta en Septembre 2005. Ce chapitre débute ainsi par une introduction phénoménologique aux systèmes à fortes corrélations électroniques et se poursuit par une revue bibliographique concernant le sesquioxyde de vanadium  $V_2O_3$  et certaines propriétés majeures observées pour ce composé.*

## 1.1 Les systèmes électroniques fortement corrélés : généralités

### 1.1.1 Problème électronique dans un solide réel

Une description générale d'un solide réel doit, en principe, inclure le mouvement des noyaux et des électrons, ainsi que l'interaction des noyaux entre eux, des électrons entre eux et l'interaction entre noyaux et électrons. C'est un problème à  $N$  corps extrêmement complexe et, finalement insoluble dans sa totalité. La chimie et la physique du solide ont pour objectif d'étudier les propriétés magnétiques et électriques. Elles sont créées par les couches électroniques externes des atomes qui ne sont remplies qu'en partie et dont l'énergie de liaison est de l'ordre de la dizaine d'électron-Volt ( $eV$ ). Leur influence sur les électrons des couches internes, qui eux sont liés au noyau avec une énergie de quelques dizaines de  $keV$ , est très faible. Nous pouvons par conséquent, nous limiter à décrire un système à l'état solide composé d'électrons et d'ions, dont les énergies typiques sont de quelques  $eV$ .

En chimie, l'arrangement exact des ions est déterminé par la composition chimique et la thermodynamique. Après condensation, les ions sont fixés sur leurs positions d'équilibre, hormis de petites oscillations ou phonons. Si on s'intéresse au comportement des solides à température ambiante ( $300\text{ K} \approx 30\text{meV}$ ), voir basse température ( $1\text{ K} \approx 0.1\text{meV}$ ), on peut alors considérer que la structure cristalline reste fixe, il faut alors analyser le comportement des électrons. Un grand nombre de propriétés physiques des métaux et plus particulièrement des métaux simples tels que le cuivre, peuvent être expliquées par le modèle des électrons libres, car les électrons de la dernière couche électronique sont très faiblement couplés aux noyaux atomiques et aux électrons de valence. Dans cette approximation, on considère que les électrons sont indépendants et évoluent dans le potentiel périodique des ions avec de faibles perturbations. Leur fonction d'onde est représentée par une onde non-stationnaire, caractérisée par une quantité de mouvement  $p$ . Suite à la périodicité du problème, on observe un gaz d'électrons libres sur le réseau, pour lequel les fonctions de Bloch représentent des ondes planes permettant le calcul de structure de bandes.[5] L'influence du potentiel des ions se manifeste dans les bandes d'énergies où sont localisées les électrons. Ces bandes sont séparées par des domaines ou bandes interdites dans lesquelles aucune orbitale ondulatoire d'électrons ne peut se trouver. L'existence de ces bandes interdites résulte donc de l'interaction des ondes associées aux électrons de conduction avec les ions du cristal. Dans certains matériaux, les interactions entre électrons, dues à la répulsion coulombienne, sont très importantes, et peuvent donner lieu à des propriétés physiques remarquables ; on parle alors d'électrons fortement corrélés. L'image du gaz d'électrons sans interaction, qui est raisonnable pour décrire les métaux simples, n'est alors plus du tout applicable. Afin de représenter ces systèmes, les phénomènes engendrés par la partie corrélée de l'interaction entre les électrons doivent être pris en compte dans les calculs.

### 1.1.2 Introduction au modèle de Hubbard

Pour décrire ces systèmes électroniques fortement corrélés, et comme l'interaction électron-électron modifie les bandes d'énergie, cette contribution de l'interaction doit être incluse dans la description du système. La version la plus simple de ce problème purement électronique est réalisée dans le modèle de Hubbard. Introduit en 1963, il est l'un des modèles les plus répandus en physique pour l'étude des électrons fortement corrélés.[6] Il fournit probablement la description quantique la plus simple incluant le mouvement des électrons et leurs interactions

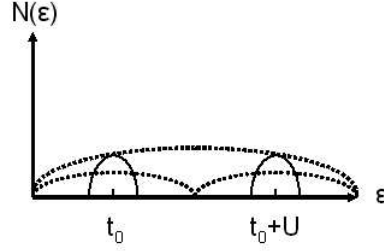


FIG. 1.1 – Variation de la densité d'états en fonction de l'énergie pour différentes valeurs du rapport  $t/U$ . [7]

mutuelles sur le réseau. Le modèle de Hubbard appliqué à l'étude des oxydes de métaux de transition, suppose que les électrons se déplacent d'un métal de transition à un autre, l'oxygène ne faisant pas parti de ce processus. La base de la description théorique des propriétés de transport est décrite par le modèle de Hubbard et par l'hamiltonien  $H$  suivant :

$$H = -\sum t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1.1)$$

Ce modèle considère uniquement la compétition entre la propagation des électrons et l'interaction. La propagation des électrons, définie par l'amplitude de saut  $t$  d'un site atomique à l'autre, est une fraction de la largeur de bande  $W$ . L'interaction électron-électron est déterminée par l'énergie de répulsion coulombienne  $U$ . Les propriétés de transport de ces systèmes vont donc dépendre du rapport  $t/U$  (ayant la même signification que  $W/U$ ) comme représenté sur la figure 1.1.

- Pour une répulsion nulle  $U=0$ , le modèle décrit des électrons libres sur le réseau : ils forment alors un gaz de Fermi libre et par conséquent un métal classique.

- Si le transfert de site à site est plus important que la répulsion mutuelle, le rapport  $t/U$  est élevé, l'état est celui d'un métal corrélé.

- Si le rapport  $t/U$  est faible, la répulsion coulombienne est alors forte mais le transfert d'un site à l'autre est encore possible, l'état est faiblement métallique. Dans le cas d'états sans double occupation électronique, un électron peut se déplacer à condition qu'il reste sur des sites inoccupés. Un état de double occupation virtuelle, décrite par le passage transitoire d'un électron sur un site occupé, n'est permis que si le spin des deux participants est opposé. Ceci est traduit par le modèle  $tJ$ , où  $J=2t^2/U$  est la constante de couplage entre spins voisins. On s'attend alors à avoir un état faiblement métallique, sauf dans la situation de la bande à moitié remplie, où le système est isolant.

- Pour un transfert nul  $t=0$ , les électrons ne peuvent sauter d'un site à l'autre, tout mouvement d'électrons est supprimé, ils sont alors localisés, l'état décrit est alors celui d'un isolant, isolant de Mott. Selon les prédictions de la théorie du champ moyen dynamique (DMFT), la transition de l'état métal corrélé vers l'état isolant n'a lieu qu'à partir d'une certaine répulsion critique  $U_c$  et s'effectue par une transition de premier ordre.

Néanmoins dans les oxydes de métaux de transition, cette version du modèle de Hubbard présente des limitations. Elle ne prend en compte ni les degrés de liberté orbitaux, ni les distorsions structurales dues à la taille des ions, ni l'effet Jahn-Teller, ni les couplages d'échanges magnétiques.

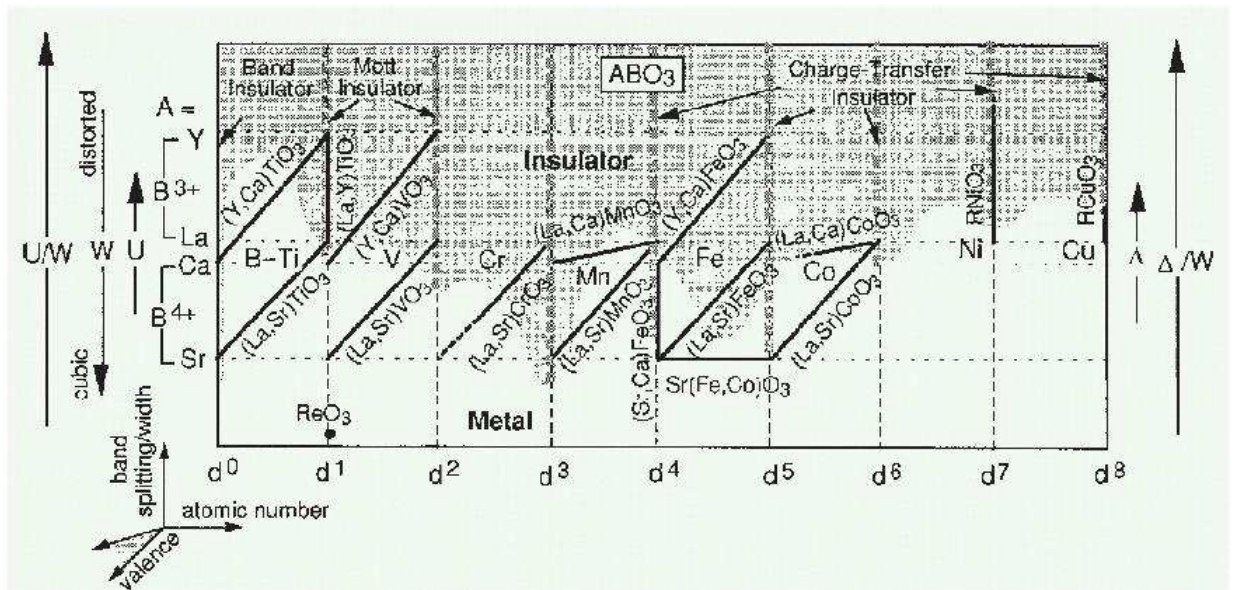


FIG. 1.2 – Diagramme présentant l'évolution du caractère métal-insolant des oxydes de structure perovskite en fonction du remplissage du niveau 3d et de la largeur de bande  $W$ . [10]

### 1.1.3 Les oxydes de métaux de transition : des systèmes corrélés

Les interactions entre électrons peuvent être responsables du caractère isolant de divers matériaux, le mécanisme de localisation électronique joue alors un rôle clef dans la physique des matériaux à corrélations électroniques. [8, 9]

La figure 1.2 illustre ces interactions électron-électron dans le cas des oxydes de métaux de transition cristallisant dans la structure perovskite  $ABO_3$ . [11] Ce diagramme peut être vu comme une carte des divers composés à électrons corrélés de structure perovskite. En effet, suivant le métal de transition B et le cation alcalino-terreux ou terre rare A choisis, une variation du rapport  $U/W$ , caractéristique des corrélations électroniques, est observée entre l'énergie coulombienne  $U$  (répulsion électron-électron) et la largeur  $W$  de la bande de valence  $3d$ . La nature du métal de transition B et la variation de son nombre d'électrons de valence correspondent à un remplissage progressif du niveau  $3d$  alors que les substitutions sur le site A permettent de changer la valence du métal de transition ou encore les paramètres structuraux de manière isoélectronique. La région supérieure du diagramme, correspondant à une augmentation de la répulsion coulombienne et par conséquent à une diminution de la largeur de bande, représente les composés isolants alors que la partie inférieure correspond aux composés métalliques. Le caractère anisotrope des propriétés électroniques observées dans ces oxydes provient en partie de la distribution particulière de la fonction d'onde des électrons de valence des éléments de transition qui les composent. Contrairement à un électron de type  $s$  qui a une distribution uniforme de la charge dans l'espace, les orbitales de type  $d$  sont non uniformes et directionnelles. Dans ces matériaux, le recouvrement direct entre les orbitales  $d$  des métaux est généralement petit. En revanche est observée une grande hybridation entre ces orbitales  $d$  et les orbitales  $2p$  de l'atome d'oxygène. C'est précisément la dégénérescence de ce niveau électronique  $d$  qui entraînera la richesse des propriétés des matériaux composés

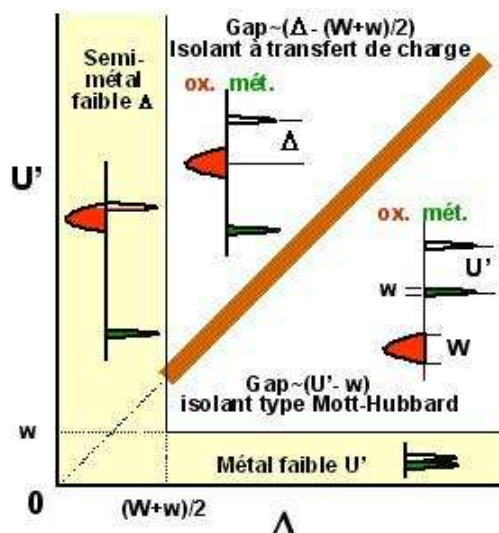


FIG. 1.3 – Diagramme de phase métal/isolant en fonction de la position des bandes électroniques.

de métaux de transition lors de leurs liaisons avec les atomes environnants. Selon la symétrie du champ cristallin dans lequel baigne le métal de transition, la dégénérescence du niveau  $3d$  sera partiellement et différemment levée. Par exemple, dans une structure perovskite cubique de type  $ABO_3$ , six oxygènes entourent le métal de transition B formant ainsi un octaèdre. Cet environnement octaédrique permet une levée de dégénérescence de orbitale  $3d$  en deux niveaux :  $t_{2g}$  qui est triplement dégénéré et  $e_g$  qui est doublement dégénéré. L'hybridation entre ces niveaux  $3d$  et les orbitales  $2p$  des atomes d'oxygène implique la création d'orbitales liantes et anti-liantes. Cela suggère deux questions importantes responsables de différentes propriétés physiques des oxydes de métaux de transition fortement corrélés.

- Le niveau de Fermi se trouve-t-il entre les multiplets  $t_{2g}$  et  $e_g$  ?
- Quelle est la position relative du niveau  $2p$  de l'oxygène par rapport aux niveaux  $3d$  du métal de transition ?

L'importance du niveau  $2p$  de l'atome d'oxygène mis en évidence en 1984 par Fujimori intègre les niveaux de l'oxygène avec ceux du métal de transition à la représentation des bandes d'énergie, impliquant ainsi l'existence de deux types de transitions métal-isolant suivant la position relative du niveau de Fermi par rapport au niveau électronique des éléments de transition et de l'oxygène (Fig. 1.3).[10]

Selon que les plus bas niveaux électroniques non occupés du métal (bande de conduction) soient plus proches des niveaux électroniques occupés du métal les plus élevés (gap  $U'$ ) ou des niveaux  $2p$  de l'atome d'oxygène (gap  $\Delta$ ), deux types d'isolants corrélés existent : l'isolant de Mott-Hubbard (localisation des électrons sur les sites du métal de transition) ou l'isolant à transfert de charges (localisation des électrons sur les sites de l'oxygène). Si ces différences énergétiques ( $U'$  et  $\Delta$ ) deviennent plus faibles que les largeurs de bande  $W$ , les oxydes deviennent métalliques ou semi-métallique.

### 1.1.4 Exemples de systèmes électroniques corrélés

Quels sont ces systèmes électroniques fortement corrélés ?

Une grande partie des systèmes électroniques sont des systèmes à fermions fortement corrélés et la plupart des systèmes électroniques, magnétiques étudiés de nos jours appartiennent à cette classe. Alors que les métaux classiques présentent des orbitales sphériques simples ( $\text{Cu}$ ,  $3d^{10}4s^1$ ) dans lesquelles les électrons sont délocalisés et sans interaction, des systèmes comme ceux de structure perovskite présentent des orbitales  $d$  ou  $f$  de symétrie plus complexe, engendrant des interactions entre électrons et des corrélations électroniques. Les oxydes de métaux de transition sont donc des exemples de choix car leurs propriétés particulières sont généralement attribuées à ces corrélations électroniques. Certains de ces systèmes ont d'ailleurs trouvé des applications tels que les cobaltites au fort pouvoir thermoélectrique ou encore les manganites et autres systèmes à magnétorésistance géante ou colossale.[12, 13] On trouve également parmi ces systèmes des composés présentant une transition métal-isolant due au désordre (isolants d'Anderson), ou due uniquement aux interactions (isolants de Mott) comme  $\text{V}_2\text{O}_3$  ou certains conducteurs organiques.[4, 14] Outre les systèmes isolants à localisation électronique, des systèmes corrélés sont aussi observés comme les oxydes de cuivre supraconducteurs à haute température critique ou encore l'hélium  $^3\text{He}$ ,[15] qui est le modèle des liquides de Fermi. La théorie établie en 1956 par L. D. Landau permet de décrire ces liquides quantiques de Fermi.[16] Cette théorie traite des états de basse énergie et décrit un système tridimensionnel, présentant des quasiparticules. En effet, les électrons sont en mouvement dans une mer d'électrons qui créent ainsi un nuage d'interactions par répulsion mutuelle, ces interactions produisent ainsi des excitations électron-trou ou quasiparticules. Un électron pris individuellement et sorti de cette mer d'électrons, aura une masse plus grande que celle d'un électron libre  $m$  en raison des interactions, on parle ainsi de masse effective  $m^*$ . La description du liquide de Fermi est alors très fondamentale car ce liquide permet de décrire de nombreux systèmes métalliques, allant du niobium où peu d'interactions électron-électron sont observées et  $m^* \sim 1$ , aux systèmes dits à fermions lourds qui présentent quant à eux une masse effective très élevée pouvant atteindre 1000, d'où leur nom.[17, 18] Deux signatures des liquides de Fermi sont facilement mesurables expérimentalement : la chaleur spécifique  $C$  qui est linéaire en température et la résistivité  $\rho$  qui suit une dépendance quadratique en température. Dans le cadre de ce travail de thèse sur des films minces, la mesure de chaleur spécifique n'est pas adaptée car elle dépend du volume d'échantillon, on s'intéresse alors essentiellement à la résistivité et aux caractéristiques des propriétés de transport.

Une description phénoménologique des systèmes à corrélations est ainsi possible et le paragraphe suivant présente l'influence des corrélations électroniques dans les propriétés de transport.

### 1.1.5 Signature des systèmes fortement corrélés à travers leurs régimes de transport

Pour les métaux simples, la dépendance en température de la résistivité  $\rho$  est décrite par une somme de plusieurs contributions liées à la nature des "interactions". La règle de Matthiessen définit cette somme de la façon suivante [19] :

$$\rho(T) = \rho_{res} + \sum_i \rho_i(T) \quad (1.2)$$

Le premier terme  $\rho_{res}$  correspond à la résistivité résiduelle résultant de la diffusion des électrons sur les impuretés, cette contribution est indépendante de la température. L'insertion de défauts ou dislocations ne change donc pas la dépendance en température de la résistivité globale tant que l'on vérifie la règle de Matthiessen. Le second terme dépend quant à lui de la température et correspond à une diffusion autre que celle des impuretés, considérant ainsi la résistivité du matériau "pur". Les principaux types d'interactions contribuant à ce second terme proviennent de la diffusion des électrons sur les phonons et de l'interaction électron-électron.

La contribution des phonons décrite par l'équation de Bloch-Gruneissen est issue de la mécanique statistique.[19, 20, 21] Cette fonction permet de déterminer la dépendance en température du système (pour les cas limites) d'après l'équation 1.3 :

$$\rho_{ph}(T) = \rho_0 + A \left( \frac{T}{\Theta_R} \right)^n \int_0^{\frac{T}{\Theta_R}} \frac{x^n}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \quad (1.3)$$

où  $\rho_{ph}$  est la résistivité attribuée aux phonons,  $\rho_0$  la résistivité résiduelle,  $A$  une constante dépendant de la densité en électrons et de la vitesse des électrons au niveau de Fermi,  $\Theta_R$  la température de Debye et  $n$  la puissance. La limite haute température de cette expression tend vers  $T^3$ , alors que pour les basses températures ( $T < \frac{\Theta_R}{50}$ ) la limite tend vers  $T^5$ . La résistivité dépend donc fortement de la température de Debye et d'autres cas plus complexes, de combinaisons de dépendances, sont également observés.

La contribution des interactions électron-électron, pour les systèmes dit "à corrélations fortes ou liquide de Fermi", présente quand à elle une dépendance de la température en  $T^2$ , décrite ci-dessous.

Dans certains cas, une déviation à la loi de Matthiessen est observée, notamment lorsque la quantité de défauts est conséquente et qu'un couplage phonon-défaut est constaté. Ainsi d'autres types de comportements existent selon les propriétés intrinsèques du matériau étudié. Dans le cas de matériaux magnétiques par exemple, comme les systèmes Kondo, on observe de la diffusion des électrons par les impuretés magnétiques induisant une dépendance supplémentaire logarithmique de la température.

Les systèmes à corrélations fortes présentent différents régimes de transport en fonction de la température.

- Pour un régime liquide de Fermi, la résistivité obéit donc à une loi en  $T^2$  :

$$\rho(T) = \rho_0 + A \cdot T^2 \quad (1.4)$$

où le préfacteur  $A$  représente le coefficient de transport dans le liquide de Fermi. La théorie de Landau a été validée par des calculs issus d'une théorie qui a émergé ces dernières années traitant de l'isolant de Mott et de l'état métallique fortement corrélé et basée sur la théorie du champ moyen dynamique.[22, 23] Ces calculs ont montré la présence d'un pic de quasiparticules dans la densité d'états au niveau de Fermi (voir Fig. 1.4 pour un grand rapport  $t/U$ ). Le liquide de Fermi est ainsi observé à basses températures pour  $T \ll \epsilon_F^*/k$ , avec  $\epsilon_F^*$  énergie proportionnelle au poids des quasiparticules et  $k$  la constante de Boltzmann.



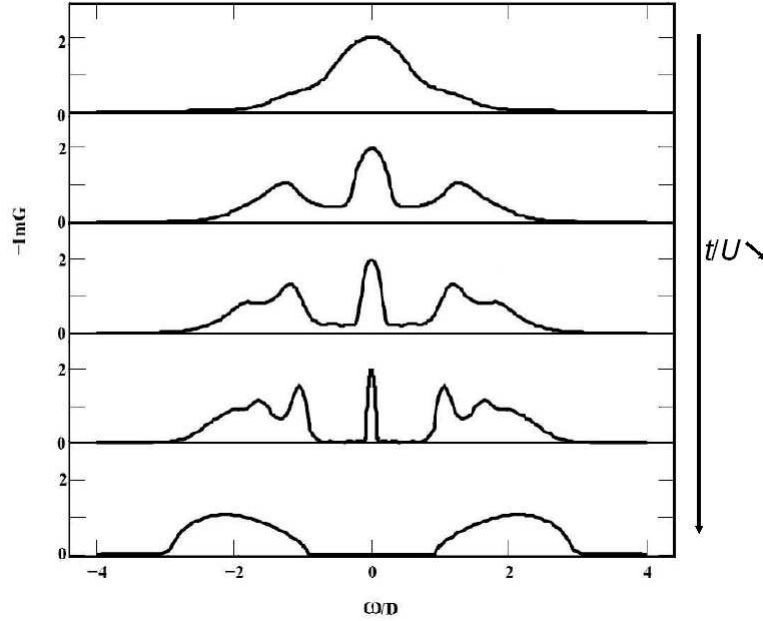


FIG. 1.4 – Représentation des densités d'états à  $T=0$  pour diverses valeurs d'interaction (du haut vers le bas :  $t/U$  diminue), la courbe du haut correspond à un métal très fortement corrélé, la courbe du bas correspond à un isolant de Mott.[22]

La dépendance de la résistivité en  $T^2$  n'est pas uniquement la signature d'un système à fortes corrélations électroniques. Une telle dépendance est également observée dans des systèmes magnétiques comme les ferromagnétiques (Fe, Co) ou les matériaux à onde de spins ( $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  ou  $\text{Ce}(\text{Ru}_{0.85}\text{Rh}_{0.15})_2\text{Si}_2$ ).[24, 25, 26]

- Pour  $T \sim \epsilon_F^*/k$ , le régime est celui d'un métal incohérent ou mauvais métal. Le temps de vie des quasiparticules est très court et leur pic de densité d'états est fortement diminué bien que toujours présent (voir Fig. 1.4 pour  $t/U$  intermédiaire). La résistivité est de type métallique, elle suit une loi en  $T$ .

- Pour  $\epsilon_F^*/k \ll T \ll \Delta/k$ , les quasiparticules ont disparu et deux bandes de Hubbard sont observées autour du niveau de Fermi et elles sont séparées par un pseudogap  $\Delta$  (voir Fig. 1.4 pour un faible rapport  $t/U$ ). Le régime de transport est isolant. Cette transition est le résultat de l'établissement de très fortes corrélations au-dessus du couplage  $U_c$ , impliquant une divergence du coefficient  $A$  et de la masse effective  $m^*$ .

### 1.1.6 Diagrammes de phase

Des diagrammes de phase pour des systèmes électroniques fortement corrélés sont établis à partir de leurs propriétés de transport électronique et de leur comportement magnétique. La figure 1.5 présente les diagrammes de phase de trois systèmes : les supraconducteurs à haute température critique, un oxyde de vanadium substitué au chrome et un composé organique bidimensionnel.[27, 28, 29] La variation de la température, le dopage chimique ou l'application d'une pression hydrostatique sont fréquemment utilisés pour étudier les domaines de stabilité de composés car ces variables sont facilement maniables expérimentalement et permettent

notamment le passage de l'état métallique à isolant.

Ces trois exemples présentent les régimes caractéristiques des systèmes fortement corrélés tels que le régime liquide de Fermi, le régime métal incohérent et le régime isolant de Mott. Une caractéristique commune à ces systèmes est la présence d'un ordre antiferromagnétique à basse température. Aucune transition supraconductrice n'est observée dans le cas de l'oxyde de vanadium substitué au chrome, alors qu'elle est observée pour les deux autres composés qui présentent tous les deux un caractère bidimensionnel.

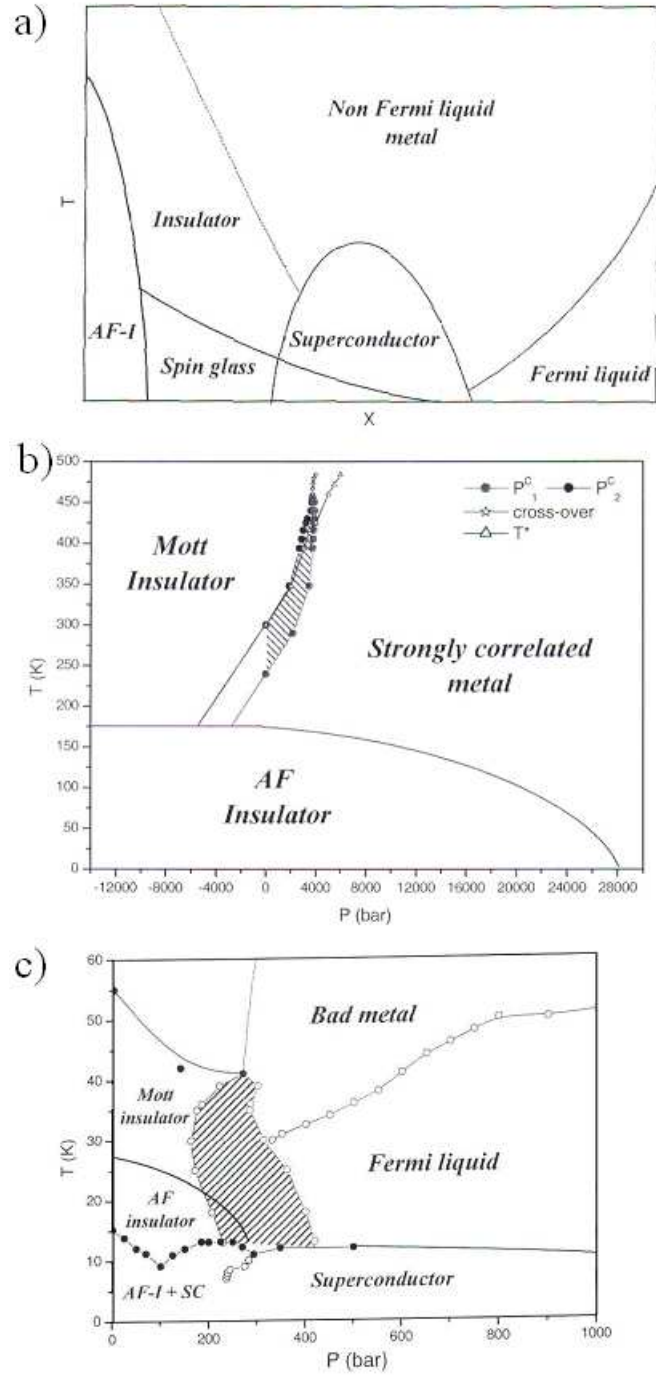


FIG. 1.5 — : Diagrammes de phase de trois systèmes types : a) supraconducteurs à haute température critique, b) composé  $V_{1.978}Cr_{0.022}O_3$  et c) composé organique  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Cl.

## 1.2 Le sesquioxyde de vanadium $V_2O_3$ : revue bibliographique

### 1.2.1 Introduction

De nombreux oxydes de vanadium, à valence entière ou mixte présentent une transition métal-isolant du premier ordre plus ou moins abrupte à une température donnée, comme par exemple VO (à 125 K),  $V_2O_3$  (150 K),  $VO_2$  (340 K),  $V_3O_5$  (430 K),  $V_4O_7$  (250 K),  $V_5O_9$  (135 K),  $V_6O_{11}$  (170 K),  $V_8O_{15}$  (70 K) ou  $V_6O_{13}$  (150 K). D'autres oxydes de vanadium sont soit métalliques ( $V_7O_{13}$ ), soit isolants ( $V_3O_7$ ,  $V_2O_5$ ). Parmi ces oxydes, le sesquioxyde de vanadium  $V_2O_3$  a suscité un engouement particulier de part sa spectaculaire transition métal-isolant (TMI) observée à  $150\text{ K}^1$  de 7 ordres de grandeurs et parce qu'il est considéré comme étant le prototype des systèmes électroniques fortement corrélés. La masse effective des électrons dans  $V_2O_3$  est en effet de 30 à 50 fois supérieure à la masse d'un électron libre. Découvert en 1946 par N. F. Foex, le composé  $V_2O_3$  a ainsi été l'objet de nombreuses études réalisées autant par des théoriciens que par des expérimentateurs et plus particulièrement sur ses propriétés de transport.[4, 8, 30, 31, 28]

Le diagramme de phases de  $V_2O_3$  a été très étudié essentiellement dans le plan pression-température (P,T) (voir Fig. 1.6). Les effets de pression qui influencent les transitions de phases de  $V_2O_3$  sont de deux types : externe (pression hydrostatique appliquée) ou interne (chimique). L'effet de pression chimique peut par exemple être induit par la substitution du vanadium  $V^{3+}$  ( $3d^2$ , rayon ionique  $r_i=0.64\text{ \AA}$ ) par un autre élément de transition tel que le chrome  $Cr^{3+}$  ( $3d^3$ ,  $r_i=0.615\text{ \AA}$ ), le titane  $Ti^{3+}$  ( $3d^1$ ,  $r_i=0.67\text{ \AA}$ ) ou par un déficit en vanadium, créant ainsi des ions  $V^{4+}$  ( $3d^1$ ,  $r_i=0.58\text{ \AA}$ ) pour la neutralité électrique.[30, 32, 31, 33] L'impact de ces effets de pression est ainsi majeur sur les transitions de phases du composé, comme le montre la figure 1.6. Trois transitions de phases sont reportées en fonction de la température et de l'application de la pression hydrostatique ou chimique ( $(V_{1-x}M_x)_2O_3$  avec  $M=Cr, Ti$ ).

A température ambiante, le composé  $V_2O_3$  pur est une phase stable paramagnétique métallique (PM) qui cristallise dans une structure type corindon de symétrie rhomboédrique (groupe d'espace  $R\bar{3}c$ ). Quand la température diminue, la phase (PM) présente une transition (TMI) à 150 K de premier ordre vers une phase antiferromagnétique isolante (AFI) de structure monoclinique (groupe d'espace  $I2/a$ ).[34] En revanche, lorsque la température ou la teneur en chrome augmente, la phase (PM) laisse place à une phase paramagnétique isolante (PI) de même symétrie.[33] Au-delà d'une certaine teneur en chrome, la transition de phase (PI)-(AFI) est également observée en fonction de la température.

Le diagramme de phases met en évidence que la substitution par le chrome augmente la température de la transition métal-isolant (TMI) jusqu'à stabiliser complètement l'état isolant. Alors que l'effet de la pression hydrostatique, la substitution par le titane ou la non-stoechiométrie  $V_{2-y}O_3$  (non présente sur le diagramme) diminue la température de TMI jusqu'à une suppression complète et la stabilisation de la phase (PM) sur toute la gamme de température.

Bien que la transition (PM)-(AFI) présente de fortes similitudes avec les habituelles transitions magnétiques, la transition (PM)-(PI) correspond à une transition de Mott. Qualitativement, cette transition de Mott est décrite par le modèle Hubbard considérant l'énergie de répulsion coulombienne ( $U$ ) entre les électrons  $3d$  du métal et la largeur des bandes électroniques ( $W$ ) proches du niveau de Fermi. Lorsque cette énergie coulombienne entre deux

---

<sup>1</sup>La température de transition est généralement reportée dans la littérature entre 150 et 160 K.

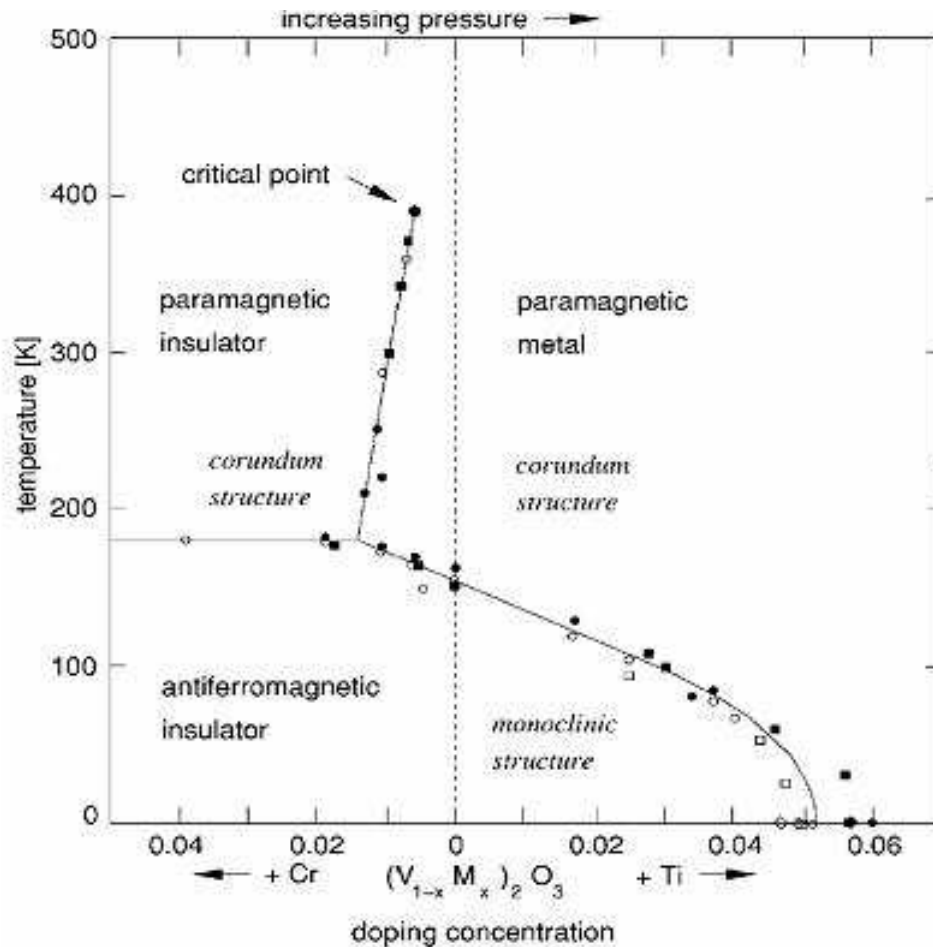


FIG. 1.6 – Diagramme de phases de  $V_2O_3$  en fonction de la température, de la substitution en chrome, ou en titane et de la pression hydrostatique (4 kbar par graduation). L'effet de non-stoechiométrie, non montré sur ce diagramme est similaire à celui de la substitution par le titane ou de la pression hydrostatique.

électrons d'une même orbitale est suffisante, chaque électron est alors localisé sur un atome et le matériau est isolant. En d'autres termes, une augmentation de la teneur en chrome induit une augmentation du rapport  $U/W$ , comme décrit précédemment (p.10-11). Dans un système proche du point de Mott (point triple), les fluctuations thermiques déstabilisent la phase (PM) dopée au chrome et l'augmentation de température induit la transition vers la phase (PI).[35, 36, 22, 37]

Dans la suite de ce chapitre, le composé  $V_2O_3$  sera décrit en s'appuyant sur ce diagramme de phases. Les propriétés structurales ainsi que physiques de chacune des phases (PM), (AFI) et (PI) seront détaillées afin de mieux comprendre les phénomènes qui gouvernent les transitions. Un accent sera davantage porté sur les propriétés de transport que sur les propriétés magnétiques, qui seront peu étudiées au cours de ce travail de thèse. L'influence des effets de pressions, externe et chimique, sur les propriétés de  $V_2O_3$  sous forme massive sera également détaillée. Nous terminerons ce chapitre par une brève présentation des travaux réalisés avant

ce travail de thèse sur des films minces de  $V_2O_3$ .

## 1.2.2 La phase paramagnétique métallique

Ce paragraphe détaille les propriétés structurales et physiques (transport, magnétisme) de la phase PM.

### 1.2.2.1 Propriétés structurales

La phase paramagnétique métallique PM de  $V_2O_3$ , stable à température ambiante est isostructurale du corindon  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , comme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  ou encore  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Cette phase possède une symétrie rhomboédrique de groupe d'espace  $R\bar{3}c$ . Les données cristallographiques de  $V_2O_3$  déduites d'enregistrements de diffraction des rayons X obtenus sur monocristal sont résumées dans le tableau 1.1.[38]

Système cristallin	Hexagonal	Rhomboédrique
Groupe d'espace	$R\bar{3}c$ (n°167)	$R\bar{3}c$ (n°167)
$Z$	6	2
Paramètres de maille	$a = 4.951 \text{ \AA}$ $c = 14.003 \text{ \AA}$	$a = 5.4714 \text{ \AA}$ $\alpha = 53.7811^\circ$
$V$	$297.26 \text{ \AA}^3$	$98.98 \text{ \AA}^3$
$c/a$	2.828	1
Atome	Site (maille hexagonale)	$(x,y,z)_{hex}$
V	12c	(0,0,0.34634)
O	18e	(0.3122,0,1/4)

TAB. 1.1 – Données cristallographiques de  $V_2O_3$  obtenues sur monocristal à température ambiante.[38]

La structure de la phase métallique consiste en un empilement hexagonal pseudo-compact d'oxygènes de type  $ABAB$  définissant des couches octaédriques de type  $\text{CdI}_2$  déficitaires en cations (Fig. 1.7,1.8). Dans  $V_2O_3$ , toutes les couches de sites octaédriques sont occupées avec un taux d'occupation de  $2/3$ . Les liaisons entre octaèdres  $[\text{VO}_6]$  se font par mise en commun respectives d'arêtes dans une même couche pseudo-compacte  $AB$ , et de faces et de sommets entre couches successives. Chaque octaèdre est donc entouré dans la même couche de trois octaèdres partageant une arête. Dans les deux couches adjacentes, l'octaèdre partage trois sommets avec six octaèdres d'un côté, une face et trois sommets avec quatre octaèdres de l'autre (Fig. 1.7,1.8).

Bien que tous les atomes de vanadium occupent des positions équivalentes, il est nécessaire de les différencier et de les numéroter. On nomme dans le système hexagonal V1 la position (0,0,z), V2 (0,0,1/2-z), V3 (0,0,-z) et V4 (0,0,1/2+z). Les atomes d'oxygène sont également équivalents entre eux. Chaque cation, en environnement octaédrique, est entouré de six atomes d'oxygène numérotés dans l'ordre de notation adopté dans "International Tables of Crystallography", O1 (x,0,1/4), O2 (0,x,1/4), O3 (-x,-x,1/4), O4 (-x,0,3/4), O5 (0,-x,3/4) et O6 (x,x,3/4), aux translations de réseaux près [(0,0,0) ; (2/3,1/3,1/3) et (1/3,2/3,2/3)]. Le tableau 1.2 présente les distances et les angles inter-atomiques de la phase (PM) à température ambiante.

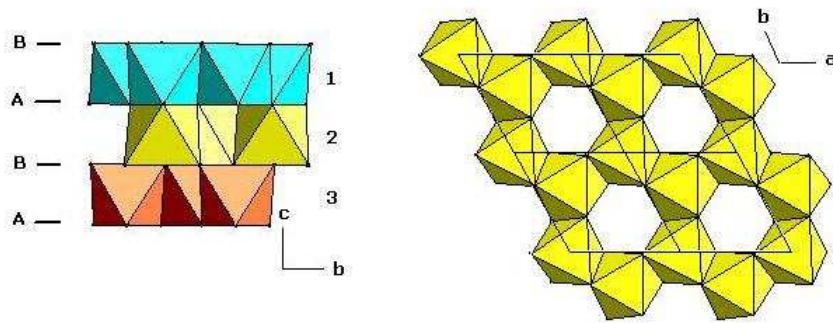


FIG. 1.7 – Empilement de trois couches d’octaèdres (à gauche) et projection d’un feuillet de  $V_2O_3$  dans le système hexagonal (à droite).

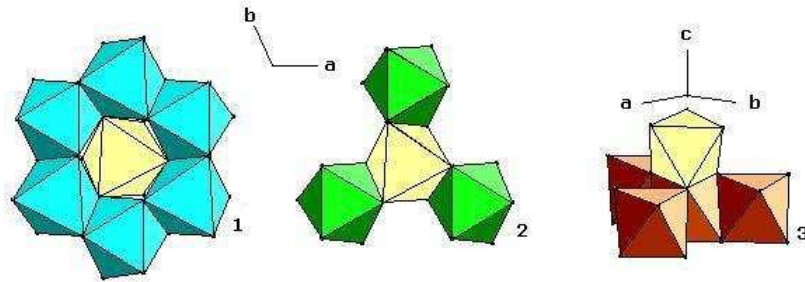


FIG. 1.8 – Description de l’environnement immédiat d’un octaèdre de  $V_2O_3$  (les chiffres permettent de différencier les trois types de plans d’octaèdres qui mettent en commun des sommets, des arêtes ou des faces avec l’octaèdre sélectionné).

Le sesquioxyde de vanadium  $V_2O_3$  possède dans la maille hexagonale un rapport  $c/a$  de 2.828 dans les conditions normales de pression et de température. Ce rapport équivaut au rapport  $c/a$  idéal d’un empilement hexagonal compact ( $2\sqrt{2}$ ), impliquant que le composé  $V_2O_3$  ne présente pas de compression octaédrique suivant l’axe  $c$ . L’étude de l’évolution thermique des paramètres de maille de  $V_2O_3$  montre que le rapport  $c/a$  augmente lorsque la température diminue (Fig. 1.9), juste au dessus de la transition métal/isolant  $c/a = 2.839$ . [39] Dans  $V_2O_3$ , le rapport  $c/a$  croît également avec la pression et peut atteindre la valeur de 2.850 sous l’effet d’une pression de 47 kbar. [40]

La cristallographie de  $V_2O_3$  est d’un grand intérêt si l’on veut essayer de comprendre les mécanismes mis en jeu au cours des transitions de phases. Plus particulièrement, comme le prédisait la théorie de Mott, l’étude de la structure de  $V_2O_3$  a permis de mettre en évidence que les distances vanadium-vanadium de la phase (PM) sont plus petites que celles de la phase (AFI).

Notations	Distances (Å), angles (°)
[V1 - V2]	2.697
[V1 - V3]	2.880
[V1 - O1]	2.051
[V1 - O5]	1.968
[O1 - O2]	2.676
[O1 - O4]	2.804
[O1 - O5]	2.889
[O4 - O5]	2.952
<O1-V1-O2>	81.45
<O1-V1-O4>	88.46
<O1-V1-O5>	91.90
<O1-V1-O6>	168.62
<O4-V1-O5>	97.17
<V1-O1-V2>	82.23
<V1-O1-V3>	91.54
<V1-O6-V2>	123.60
<V2-O1-V3>	133.21

TAB. 1.2 – Distances et angles inter-atomiques dans un monocristal de  $V_2O_3$  à température ambiante.

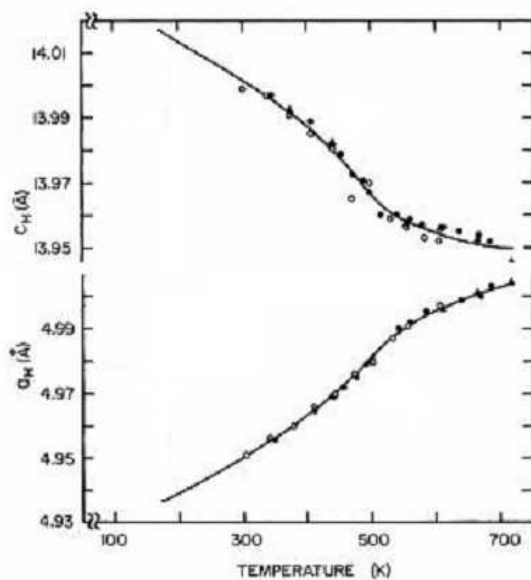
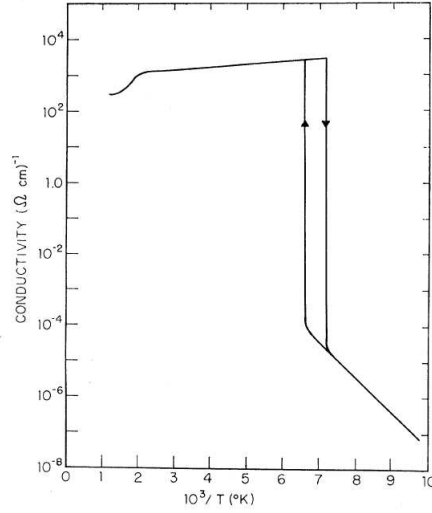


FIG. 1.9 – Evolution thermique des paramètres de maille de  $V_2O_3$  dans le système hexagonal.[39]




 FIG. 1.10 – Evolution de la conductivité électrique en fonction de la température du composé  $V_2O_3$  pur.[41]

### 1.2.2.2 Propriétés de transport

Comme le montre la figure 1.10, la courbe de résistivité d'un monocristal de  $V_2O_3$  en fonction de la température présente une anomalie liée à la transformation (PM)-(AFI) à 150 K. Parmi tous les oxydes de métaux de transition présentant une transition métal-isolant,  $V_2O_3$  est l'un des plus spectaculaires puisqu'il subit une augmentation de la résistivité de plus de sept ordres de grandeur à 150 K. La transition métal-métal à 500 K est, quant à elle, bien moins remarquable.

$V_2O_3$  présente une faible anisotropie de conduction selon les axes d'un monocristal, à 0°C, la résistivité mesurée parallèlement à l'axe cristallographie  $c$  est  $\rho_{//c} = 5.6 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  et la résistivité mesurée perpendiculairement à  $c$  est  $\rho_{\perp c} = 6.3 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ . Les propriétés électriques de la phase (PM) de  $V_2O_3$  sont récapitulées dans le tableau 1.3.

Résistivité ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\rho = 227 \pm 1.4 \cdot T$ (150 K < T < 350 K)
Coefficient de Hall	$R_H = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{C}$ Conducteur de type p $\mu_H = 0.6 \text{ cm}^2/\text{V.s}$
Nombre de porteurs	$c = 2.7 \cdot 10^{22} / \text{cm}^3$
Coefficient de Seebeck	$12 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$
$\theta_D$	580 K

 TAB. 1.3 – Propriétés électriques de la phase métallique (160 K-500 K) de  $V_2O_3$ .

Comparées aux valeurs observées dans les métaux simples tel que le cuivre où  $\rho = 1.7 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  à température ambiante, les valeurs de résistivité sont de 2 ordres de grandeurs supérieures. La mobilité des porteurs (trous) à température ambiante est quant à elle faible comparée à celle mesurée pour des semiconducteurs tels que Si ( $\mu_H = 480 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ) ou GaAs ( $\mu_H = 300 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ). La phase (PM) à température ambiante est caractérisée par une faible

mobilité de porteurs de charges (trous). Au dessus de 500 K, le coefficient de Hall et la concentration des porteurs sont constants.

### 1.2.2.3 Propriétés magnétiques

Dans la gamme de températures 160-400 K, le comportement de la phase (PM) est de type paramagnétique classique comme attendu pour un métal. La susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss du type  $\chi = C/(T-\theta)$  avec  $C = 0.657 \text{ emu.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $\theta = -600 \text{ K}$ . Le moment magnétique effectif par atome de vanadium vaut alors  $2.37 \mu_B$ . [42]

### 1.2.3 La phase antiferromagnétique isolante

Ce paragraphe détaille les propriétés structurales, de transport et magnétiques de la phase (AFI).

#### 1.2.3.1 Propriétés structurales

La phase (AFI) de  $V_2O_3$  stable aux températures inférieures à 150 K, possède la symétrie monoclinique de groupe d'espace  $I2/a$ . Les données cristallographiques de cette phase sont présentées dans le tableau 1.4. [34] La distorsion qui intervient à la transition peut être visualisée sur la figure 1.11 par le mouvement des atomes de vanadium vers les espaces vides dans une direction approximativement perpendiculaire à l'axe  $c$  hexagonal (voir flèches Fig. 1.11).

Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$I2/a$ (n°15)
$Z$	4
Paramètres de maille	$a = 7.255 \text{ \AA}$ $b = 5.002 \text{ \AA}$ $c = 5.548 \text{ \AA}$ $\beta = 96.75^\circ$
$V$	$199.94 \text{ \AA}^3$

TAB. 1.4 – Données cristallographiques de  $V_2O_3$  sous la température de transition TMI. [34]

A la transition TMI, il y a une expansion de l'axe  $a$ . L'axe  $c$  de la phase (AFI) est plus petit que l'axe  $c$  de la phase (PM), alors que la distance métal-métal, parallèlement à cet axe est au contraire plus grande. Une rotation d'un angle proche de  $1.8^\circ$  des paires  $V-V$  contenues dans le plan ( $ac$ ) de la maille hexagonale, s'accomplit également à la transition (Fig. 1.11, à droite). Les distances et les angles inter-atomiques de la phase (AFI) sont répertoriés dans la référence [34]. Le changement structural à la transition s'accompagne d'une variation notable de 3.5% du volume de maille.

#### 1.2.3.2 Propriétés de transport

Le composé  $V_2O_3$  pur présente lors du refroidissement, une transition de l'état (PM) vers (AFI) avec un saut de résistivité de sept ordres de grandeurs à 150 K, comme le montre la

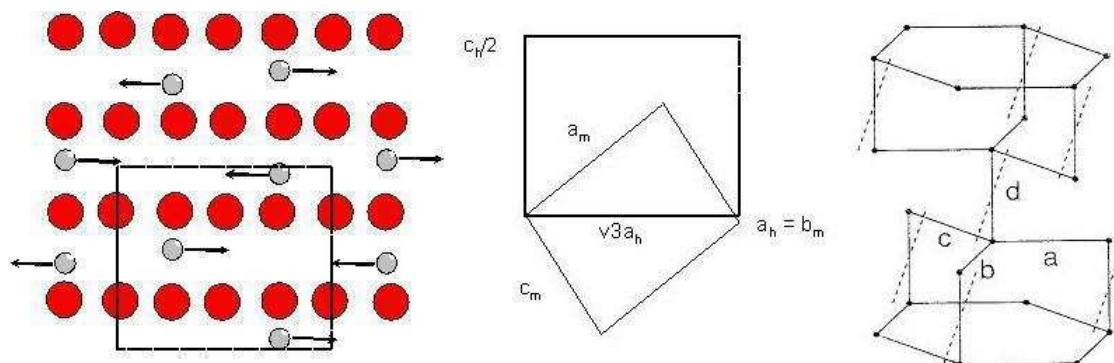


FIG. 1.11 – A gauche : Projection de la structure de  $V_2O_3$  selon un plan perpendiculaire à l'axe hexagonal  $[-1-10]$ ; les atomes de vanadium étant dans le plan et les atomes d'oxygène de part et d'autre du plan. Les flèches indiquent la direction de translation des atomes de vanadium à la transition métal-isolant. A droite : Positions relatives des atomes de vanadium, dans la phase isolante, la distorsion monoclinique de  $V_2O_3$  correspond à une rotation des paires  $V-V$  d'un angle de  $1.8^\circ$  (exagéré sur la figure).

figure 1.10. Un faible hystérésis de 10-20 K est généralement observé, caractéristique d'une transition de premier ordre.

### 1.2.3.3 Propriétés magnétiques

A la transition TMI, un ordre magnétique à longue distance s'établit aux basses températures simultanément aux changements électriques et structuraux. Le caractère antiferromagnétique de la phase "basse température" a été mis en évidence en 1970.[43] La structure magnétique de  $V_2O_3$  (Fig. 1.12) dans le domaine des basses températures est particulière, car le moment magnétique n'est que de  $1.20 \mu_B$  par atome de vanadium alors que le calcul pour un atome de vanadium au degré d'oxydation  $+III$  ( $d^2$ ) est de  $2.83 \mu_B$  ( $S = 1$ ). La valeur de  $S$  reste l'objet d'un débat (voir I.2.7) Les moments vont également s'ordonner ferromagnétiquement dans les plans (010) de la maille monoclinique, plans eux-mêmes agencés antiferromagnétiquement.

## 1.2.4 La phase paramagnétique isolante

Cette phase (PI) n'existe qu'en présence de substitution du vanadium  $V^{3+}$  par du chrome  $Cr^{3+}$  dans  $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ . Le domaine de stabilité de (PI) est observé à température ambiante à partir de 1.5% de chrome. D'après le diagramme (P,T) (Fig. 1.6), plusieurs transitions (PM)-(PI) et (PI)-(AFI) sont observées en fonction du taux de dopage et de la température.[33, 39]

### 1.2.4.1 Propriétés structurales

Lors de la transition (PM)-(PI), aucun changement structural n'est observé, la structure  $\alpha$ -corindon (symétrie rhomboédrique de groupe d'espace  $R\bar{3}c$ ) est commune aux deux phases. Comme le montre la figure 1.13, la phase (PI) dopée au chrome présente une compression du paramètre  $c$  et une expansion du paramètre  $a$  ce qui conduit à une augmentation du volume de maille de (PI) par rapport au volume de (PM). Les coefficients d'expansion thermique

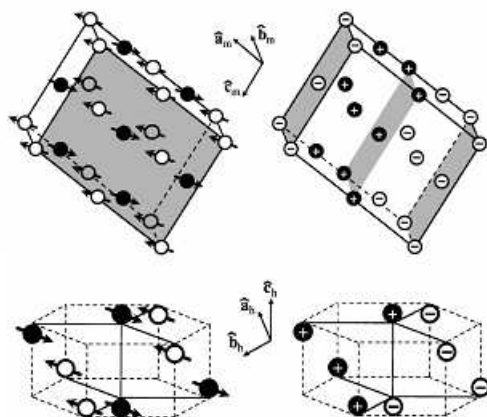


FIG. 1.12 – Structure antiferromagnétique et orbitales de la phase isolante de  $V_2O_3$  représentées dans la maille monoclinique (en haut) et la maille hexagonale (en bas). Les flèches indiquent la direction des moments magnétiques, les signes +/- la parité des combinaisons des orbitales 3d du vanadium.[43]

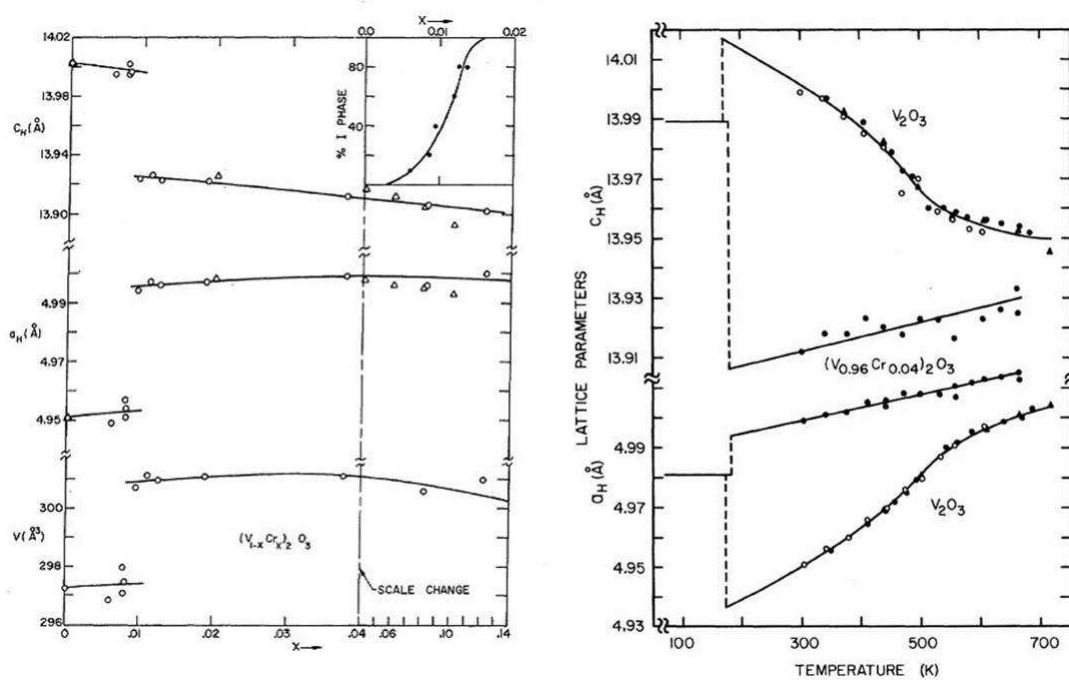


FIG. 1.13 – (à gauche) : Evolution des paramètres et du volume de la maille hexagonale en fonction de la concentration de chrome à la température ambiante.[39] Dans l'insert, on observe l'évolution de la fraction de structure corindon (PI) en fonction de la teneur en Cr. (à droite) : Evolution des paramètres de maille de  $V_2O_3$  et  $(V_{0.96}Cr_{0.04})_2O_3$  en fonction de la température.[39]

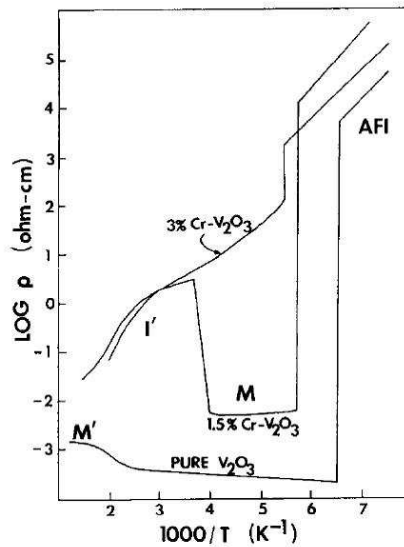


FIG. 1.14 – Evolution de la résistivité en fonction de la température pour  $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$  lors d'un supercooling.[33]

observés dans la phase (PI) sont bien plus faibles et plus isotropes que ceux de la phase (PM) (Fig. 1.13).

#### 1.2.4.2 Propriétés de transport

L'évolution des propriétés de transport change en fonction du taux de substitution en chrome, comme le montre la figure 1.14. L'apparition de cette phase isolante (PI) est marquée par un saut de la résistivité électrique de deux ordres de grandeurs à partir de la phase (PM). Dès 1.5% d'ajout de chrome, le composé se trouve dans l'état (PI) à température ambiante, néanmoins la pression chimique appliquée n'est pas suffisante pour annihiler la transition vers la phase (PM) puis (AFI) lors du refroidissement : les deux transitions ont donc lieu pour cette composition. La transition (PM)-(PI) induite par le dopage au chrome présente les caractéristiques de la transition de Mott,[44] décrite précédemment pour laquelle l'état isolant présente une localisation des électrons de conduction. En revanche pour 3% d'ajout de chrome, la pression chimique est telle que la phase (PI) ne transite que vers la phase (AFI) lors du refroidissement.

#### 1.2.4.3 Propriétés magnétiques

Contrairement à son homologue isolante (AFI), la phase (PI) n'affiche pas d'ordre magnétique. Lorsque l'on augmente la quantité de chrome dans  $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$  de  $x = 0$  à  $x = 0.02$ , la température de Curie-Weiss varie de  $\theta = -600$  K à  $\theta = -350$  K.[42] Pour de plus larges valeurs de  $x$  allant jusqu'à 0.20,  $\theta$  ne varie pas davantage.

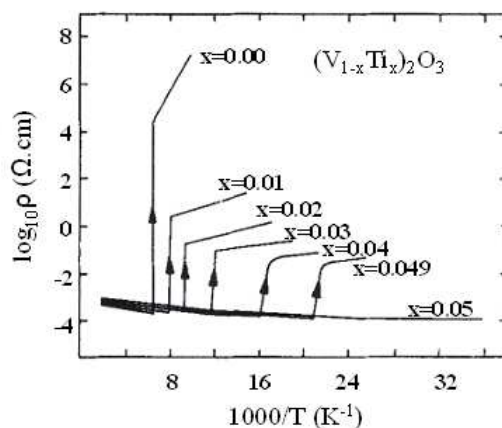


FIG. 1.15 – Résistivité en fonction de la température pour des monocristaux de  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ . [32]

## 1.2.5 Stabilisation de la phase paramagnétique métallique

Au regard du diagramme de phases de  $V_2O_3$  présenté figure 1.6, la phase PM est stabilisée par différents effets de pression : chimique par la substitution avec du titane ou par un déficit en vanadium, et externe par l'application d'une pression hydrostatique. Ce paragraphe décrit l'influence ces différents effets sur les propriétés de  $V_2O_3$ .

### 1.2.5.1 La substitution par le titane

La substitution du vanadium par le titane  $Ti^{3+}$  ( $3d^1$ ,  $r_i=0.67 \text{ \AA}$ ) dans  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  affecte la température de transition (PM)-(AFI) de manière très significative. La température de transition est réduite ainsi que l'amplitude de la discontinuité de la résistivité diminue lorsque la substitution en titane augmente (voir Fig. 1.15). [32]

Pour  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ , avec  $0.055 < x < 0.1$ , la transition est complètement supprimée, impliquant ainsi le comportement métallique du composé sur toute la gamme de température. La présence de titane  $Ti^{3+} 3d^1$  dans la matrice  $V_2O_3 3d^2$  implique non pas une variation de charges mais une variation du nombre d'électrons et une variation dans le diagramme de bandes. Pour des valeurs de  $x$  supérieures à 0.055, aucune transition magnétique n'est observée.

Les variations des paramètres de maille de  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  sont significatives lorsque  $x$  augmente : le paramètre  $c$  diminue jusqu'à  $x = 0.055$  puis reste constant, alors que le paramètre  $a$  et le volume  $V$  augmentent linéairement jusqu'à  $x = 0.10$ . [45] Le rapport  $c/a$  diminue, quant à lui, lorsque  $x$  augmente.

### 1.2.5.2 L'application de la pression

L'application d'une pression hydrostatique sur un échantillon monocristallin de  $V_2O_3$  provoque également une diminution de la température de la TMI, tout comme lors de la substitution par le titane. [44] Pour une pression supérieure à 26 kbar, la transition est totalement supprimée et le matériau est métallique sur toute la gamme de température (voir Fig. 1.16).

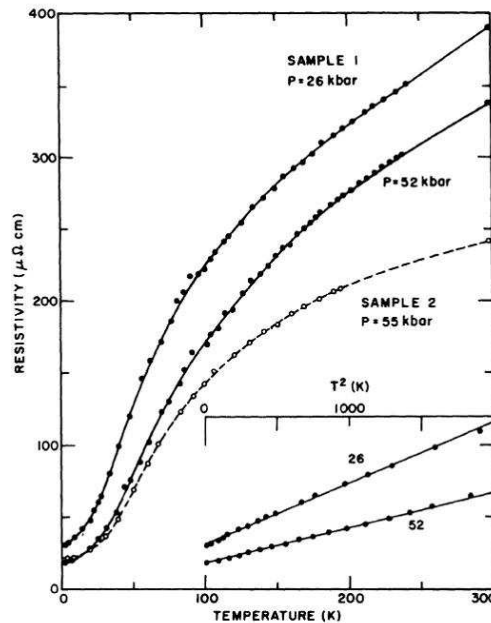


FIG. 1.16 – Résistivité en fonction de la température pour des échantillons de  $V_2O_3$  soumis à une pression hydrostatique. L'insert montre la dépendance en  $T^2$  de la résistivité à basses températures.[44]

L'insert de la figure 1.16 présente la dépendance en  $T^2$  de la résistivité à basses températures. Ce comportement est caractéristique de celui d'un système corrélé. Lorsque la TMI est supprimée, une compression du volume de maille de 0.9% est constatée, correspondant à une compression du paramètre de maille  $a$  et une extension du paramètre  $c$ . Le rapport  $c/a$  augmente quant à lui lorsque la pression croît : il vaut 2.85 sous une pression de 47 kbar.[40]

### 1.2.5.3 La non-stoechiométrie

Le cas du matériau non-stoechiométrique  $V_{2-y}O_3$  ou  $V_2O_{3+x}$  est très similaire aux deux précédents effets, puisque là encore la température de la TMI décroît rapidement lorsque la non-stoechiométrie augmente (voir Fig. 1.17). Pour  $V_2O_{3+x}$  avec  $0.018 < x < 0.04$ , la transition est complètement supprimée, conduisant à la métallicité du composé sur toute la gamme de température.[46]

Du point de vue des défauts de structure, la formulation  $V_{2-y}O_3$  est préférée à  $V_2O_{3+x}$  car l'origine de la non-stoechiométrie dans  $V_2O_3$  provient de lacunes sur le réseau métallique. La non-stoechiométrie induit un déficit en vanadium créant ainsi un mélange  $V^{4+}$  ( $3d^1$ ) et  $V^{3+}$  ( $3d^2$ ) pour la neutralité électrique.

Dans  $V_{2-y}O_3$ , une diminution presque uniforme des paramètres de maille ( $c$  et  $a$ ) de la phase (PM) est observée en fonction du déficit en vanadium et ce jusqu'à  $y \sim 0.04$ . [46] Au-delà de cette valeur, les paramètres  $a$  et  $c$  n'évoluent plus et une seconde phase  $V_3O_5$  apparaît. Ceci laisse supposer que la limite de non-stoechiométrie de la phase PM est d'environ 0.04. Le rapport  $c/a$  reste constant ( $=2.828$ ) quel que soit  $y$ . [46]

Pour des valeurs de  $y$  supérieures à 0.018, aucune transition magnétique n'est observée à 150 K. Aussi des études ont confirmé que  $V_{2-y}O_3$  présente une transition magnétique vers

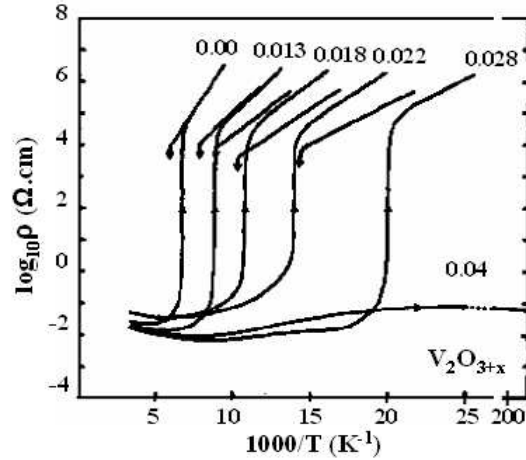


FIG. 1.17 – Résistivité en fonction de la température pour des échantillons de  $V_2O_{3+x}$ . [46]

10 K lorsque  $0.018 < y < 0.04$  sans changement structural. [47, 48] La température à laquelle la susceptibilité  $\chi$  présente une anomalie, diminue légèrement quand  $y$  croît ( $T_N = 11$  K pour  $y = 0.018$  et 8 K pour  $y = 0.04$ ). Cette phase montre un comportement métamagnétique anisotrope au-dessous de  $T_N$  avec une onde de densité de spins orientée le long de l'axe  $c$ . La valeur du moment ordonné est seulement de  $\mu = 0.14 \mu_B$  comparée à la valeur  $1.20 \mu_B$  de la phase (AFI). Cette mise en ordre a également été observée dans  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$  métallique au-dessous de 10 K et sur des monocristaux de  $V_2O_3$  soumis à des hautes pressions hydrostatiques. Des diagrammes de phases pour des monocristaux de  $V_2O_3$  non-stoechiométriques ou soumis à des pressions sont présentés figure 1.18. [49] Ils mettent en évidence l'influence relativement équivalente de la non-stoechiométrie et de la pression externe.

Sur des monocristaux de  $V_2O_3$  soumis à des pressions hydrostatiques appliquées, en plus de la dépendance de la résistivité en  $T^2$  (caractéristique des corrélations électron-électron), une remontée de la résistivité est observée pour  $T < 2$  K attribuée au désordre. [50]

Dans l'état métallique, lié à l'application d'une pression ou à la non-stoechiométrie, un pic du coefficient de Hall  $R_H$  est également présent autour de 10 K et il est associé à la présence de fluctuations magnétiques. [51, 52, 53]

De multiples autres substitutions ont été réalisées sur  $V_2O_3$  et ont permis de stabiliser la phase (PM). Les exemples cités les plus communément sont la substitution du vanadium  $V^{3+}$  par le magnésium  $Mg^{2+}$ , le fluor  $F^-$ , ou bien par le molybdène  $Mo^{2+}$ . [30, 54] Nous venons de décrire certains facteurs permettant la stabilisation de la phase (PM) et dans le paragraphe suivant, nous détaillerons ceux qui conduisent à la stabilisation de l'état isolant.

### 1.2.6 Stabilisation de l'état isolant

Comme il a été longuement décrit dans le paragraphe I.2.4, la substitution du vanadium par le chrome  $Cr^{3+}$  favorise un état isolant, paramagnétique ou antiferromagnétique, suivant le taux de dopage et la température.

- Pour  $0 < x < 0.018$ , la transition (PM)-(AFI) se produit dans la zone thermique comprise



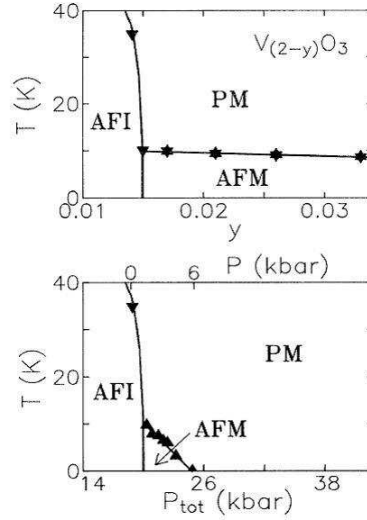


FIG. 1.18 – Diagrammes de phases pour des concentrations de lacunes en vanadium  $y$  et pour des pressions hydrostatiques appliquées  $P$ . [49]

entre 160 et 180 K et la température de transition augmente avec  $x$ .

- Pour  $0.005 < x < 0.018$  et  $180 < T < 400$  K se produit la transition (PM)-(PI).
- Pour  $0.018 < x < 0.10$ , la transition (PI)-(AFI) existe aux alentours de 180 K et la phase PM est absente pour ces compositions.

D'autres substitutions réalisées sur  $V_2O_3$  permettent de stabiliser l'état isolant (PI) ou (AFI) comme la substitution du vanadium  $V^{3+}$  par le scandium  $Sc^{3+}$ , l'aluminium  $Al^{3+}$ , le fer  $Fe^{3+}$ , le titane  $Ti^{4+}$ , ou bien même le zirconium  $Zr^{4+}$ . [33, 39, 30]

### 1.2.7 Structure électronique de $V_2O_3$ et problématique théorique

Longtemps controversée, la structure de bande de  $V_2O_3$  semble aujourd'hui trouver un certain consensus grâce notamment à l'émergence et l'utilisation de méthodes nouvelles telles que l'approximation de la densité locale (LDA) ou la théorie du champ moyen dynamique (DMFT). On admet ainsi que les bandes d'énergie responsables des propriétés électroniques sont issues des orbitales moléculaires dues aux états atomiques  $3d$  du vanadium.

A température ambiante, en champ cristallin cubique pour un octaèdre idéal, la dégénérescence des niveaux électroniques d'un cation  $3d$  est partiellement levée en sous-niveaux  $t_{2g}$  triplement dégénérés et  $e_g$  doublement dégénérés. Dans le cas de  $V_2O_3$ , une distorsion trigonale est observée impliquant une dégénérescence des niveaux  $t_{2g}$  en un niveau  $a_{1g}$  et un niveau  $e_{g\pi}$  doublement dégénéré. Dans une structure type corindon, les états électroniques cationiques correspondent alors à une paire d'orbitales  $e_g$  formant des liaisons instables avec les ligands oxygène, une paire d'orbitales  $e_{g\pi}$  pointant vers les cations voisins dans le plan, et une orbitale  $a_{1g}$  dirigée vers le cation voisin suivant l'axe  $c$  hexagonal. Les deux électrons  $3d$  du cation  $V^{3+}$  se répartissent dans les orbitales  $a_{1g}$  et  $e_{g\pi}$  de plus basse énergie.

Castellani *et coll* ont proposé un modèle où un des deux électrons de l'ion  $V^{3+}$  participe à une liaison covalente  $a_{1g}$  dans les paires  $V-V$  des octaèdres à face commune, l'électron ne contribuant pas au moment local et l'électron restant se trouvant dans le doublet  $e_{g\pi}$ . [55]

Ce modèle suppose un état de spin  $S = 1/2$  et donc un modèle de Hubbard à une bande, demi-remplie. Cependant des résultats expérimentaux de spectroscopie de rayons X polarisés conduisent à un état de spin  $S = 1$ , comme le laisse supposer la configuration électronique  $3d^2$ , ainsi qu'une configuration orbitalaire présentant un mélange  $e_{g\pi} e_{g\pi}$  et  $e_{g\pi} a_{1g}$ . [56] Récemment, la structure électronique de la phase isolante a été réexaminée dans le cadre d'un modèle d'approximation de densité locale. [57, 58] Les auteurs trouvent un état fondamental de type  $S = 1$ , et suggèrent que l'arrangement magnétique inhabituel résulte de la règle de Hund, responsable de l'état haut spin des ions vanadium. Des calculs de LDA et DMFT ont confirmé que la phase (PM) de  $V_2O_3$  possède un état de spin  $S = 1$  avec un mélange équivalent 1/1 de  $e_{g\pi} e_{g\pi}$  et  $e_{g\pi} a_{1g}$ . [59] Lors du refroidissement, et de la transition (PM)-(PI), ce mélange évolue dans les proportions 3/2; le nombre d'électrons dans la bande  $a_{1g}$  diminue et celui de la bande  $e_{g\pi}$  augmente. La liaison  $V-V$  parallèle à l'axe  $c$  se trouve augmentée ainsi que le rapport  $c/a$ .

Après cette brève description de la structure électronique de  $V_2O_3$ , le prochain paragraphe récapitule les travaux effectués sur des films minces de  $V_2O_3$ .

### 1.2.8 Films minces de $V_2O_3$

La recherche appliquée sur les films minces de  $V_2O_3$  a débuté, certainement avec l'idée d'utiliser la transition métal-isolant à 150 K pour fabriquer des bolomètres. Le composé  $V_2O_3$  est également bien connu pour ses propriétés physiques particulières. Pour ces raisons, les travaux sur des films de  $V_2O_3$  ont suscité un engouement particulier et il a été rapidement nécessaire d'optimiser les conditions de croissance et le choix du substrat.

Les premiers rapports sur les films minces de  $V_2O_3$  traitent des différentes méthodes de synthèses de ces films. En effet, les dépôts ont débuté par transport de phase vapeur de trichlorure de vanadyl et par pulvérisation RF d'une cible de  $V_2O_3$  ou par réduction d'oxydes de vanadium de plus haut degré d'oxydation, techniques nécessitant de hautes températures de dépôt et des recuits après-dépôt. [60, 61] En 1990, F. Case développe un nouveau procédé de synthèse directe de films de  $V_2O_3$  sur saphir, par évaporation par faisceau d'électrons de vanadium métallique sous oxygène. Les films présentent alors une faible rugosité, une polycristallinité et des températures de transition métal-isolant proches de celles observées dans le matériau massif. [62]

Le développement et l'intérêt porté aux films minces d'oxydes a ensuite conduit à comprendre l'influence des contraintes ainsi que les relations structure-propriétés.

L'influence des conditions de synthèse et des contraintes sur les propriétés de transport est rapportée en 1997. [63] Les films, déposés par évaporation réactive par faisceau d'électrons sur saphir orienté (0001), sont répartis suivant leurs conditions de synthèse en trois types, impliquant des températures de transitions différentes, comme le montre la figure 1.19. Ces types sont reliés à la pression partielle de dioxygène lors du dépôt, au stress uniaxial résultant du désaccord de maille film-substrat et à l'extension biaxiale ( $ab$ ) observée.

Des études de spectroscopie de photoélectrons X ont été reportées sur des films d'oxydes de vanadium déposés par pulvérisation magnétron à partir de cible de vanadium métallique. [64] Ils établissent, en fonction de l'épaisseur  $t$  et de la pression partielle de dioxygène  $p$  lors du dépôt, un diagramme de stabilité ( $t, p$ ) des différents oxydes (Fig.1.20). Il révèle que pour  $t > 250 \text{ \AA}$ ,  $V_2O_3$ ,  $V_2O_5$  et  $VO_2$  coexistent alors que pour  $t < 250 \text{ \AA}$ , seul  $V_2O_5$  subsiste dans ces conditions.

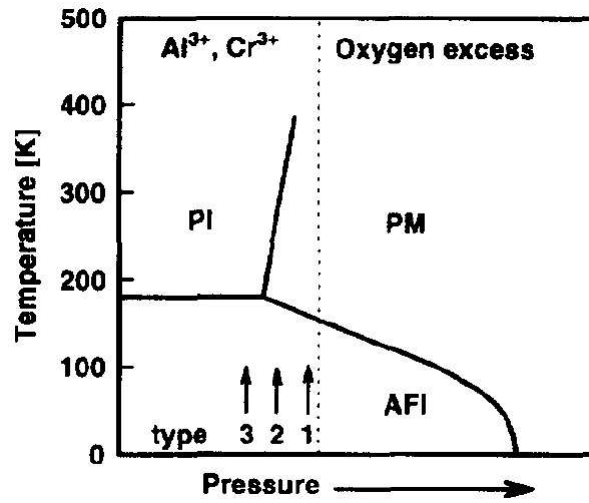


FIG. 1.19 – Diagramme de phases de  $V_2O_3$  extrait de la référence [63], la ligne pointillée représente le composé pur. Les trois types de films mis en évidence sont notés 1, 2 et 3.

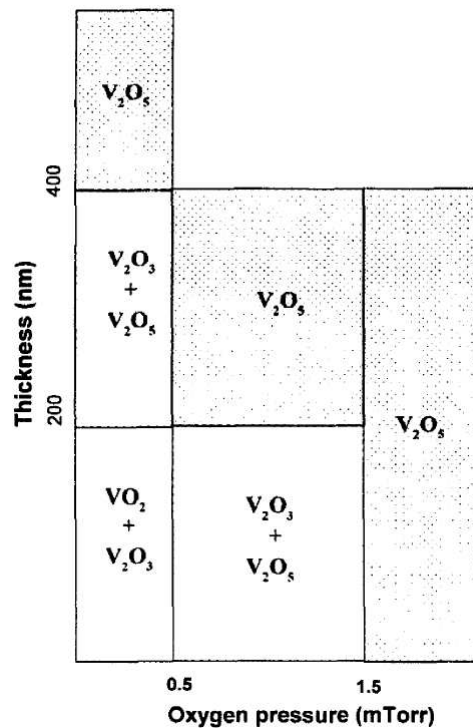


FIG. 1.20 – Domaines de stabilité de différents oxydes de vanadium pour des films d'épaisseurs variables et préparés sous différentes pressions partielles d'oxygène, extraits de la référence [64].

En 2003, Dupuis *et coll* traitent de l'état de surface de films de  $V_2O_3$  orientés (0001) sur Au (111) et W (110) et constatent que suivant les conditions de synthèse, des groupements vanadyles occupent la surface.[65] Ces groupements, de degré d'oxydation du vanadium supérieur à celui trouvé dans les couches  $V_2O_3$ , représentent non seulement une monocouche mais ont pour effet de rendre la surface isolante.

D'autres travaux ont été réalisés sur des films déposés par évaporation réactive sur du saphir (0001), ils montrent que la transition métal-isolant à 150 K est supprimée dans ces films.[66] Une diminution de l'épaisseur des films induit l'évolution d'un comportement métallique (20-10 nm) vers semiconducteur (5 nm). Cette évolution est attribuée au désaccord de maille film-substrat qui augmente le rapport  $c/a$  et provoque l'ouverture d'un gap par augmentation de l'énergie du niveau  $a_{1g}$ . Le rôle majeur des contraintes dans la suppression de la transition métal-isolant est confirmé par une étude réalisée par Yonezawa *et coll*. [67] Cette étude montre l'influence du substrat sur les propriétés de films déposés par ablation laser à partir d'une cible de  $V_2O_3$ . Sur un substrat  $Al_2O_3$  une compression du paramètre  $a$  est observée ainsi qu'une métallicité jusqu'à 2 K, alors que sur un substrat  $LiTaO_3$  une expansion de  $a$  est observée ainsi qu'une augmentation de la température de transition de 150 K à 170 K. Ces observations justifient la relation entre la contrainte (compression ou extension) dans le plan ( $ab$ ) et la température de transition. Aussi pour des films de très faibles épaisseurs ( $< 7$  nm), ils observent à basses températures ( $< 20$  K), une remontée de la résistivité en  $\log T$  attribuée à une localisation d'Anderson. D'autres études confirment l'importance des contraintes sur les propriétés observées. Sass *et coll* rapportent que des films déposés sur saphir (11 $\bar{2}$ 0) qui ne présentent aucun stress, montrent des propriétés de transport semblables à celles observées dans les matériaux massifs.[68] Cette similitude de comportements est également attribuée au stress thermique résultant de la différence des coefficients d'expansion thermique des films et des substrats.[69] La majorité des études réalisées traitent de films de  $V_2O_3$  pur, cependant des films de  $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$  et  $V_{2-y}O_3$  ont été préparés par réduction sol-gel sur substrat saphir et ils présentent les mêmes caractéristiques que celles observées dans les monocristaux.[70]

Nous venons de résumer brièvement les études réalisées sur des films minces de  $V_2O_3$ . La diversité des résultats obtenus montre que les conditions de synthèse, la possible non-stoechiométrie, les contraintes induites par le substrat jouent un rôle clef sur les propriétés de transport et plus particulièrement sur la transition métal-isolant. Néanmoins, la corrélation directe entre les conditions de synthèse, le transport et la cristallographie n'a pas été établie. Ainsi plusieurs questions restent en suspens et sont notamment discutées dans ce manuscrit :

- Quid des contraintes sur les propriétés structurales (groupe d'espace par exemple) ?
- Quid de l'influence de l'épaisseur de films minces à la fois sur les propriétés structurales et sur la transition métal-isolant ?
- Quid des corrélations électroniques dans le composé  $V_2O_3$  préparé sous forme de films minces ?

## Chapitre 2

# Techniques expérimentales : élaborations et caractérisations de films minces

*Ce chapitre a pour objet de présenter quelques généralités sur les films minces et de décrire les méthodes de préparation ainsi que les techniques de caractérisations utilisées au cours de ce travail.*

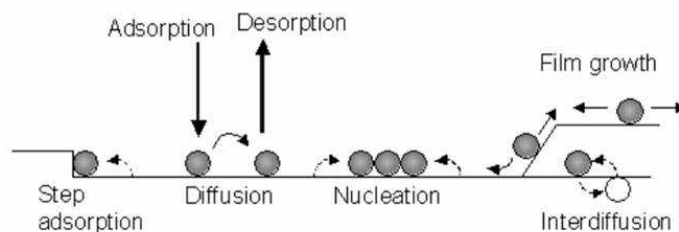


FIG. 2.1 – Interactions à l'interface film substrat durant la croissance.

## 2.1 Les techniques d'élaboration de films minces

### 2.1.1 Généralités sur la croissance de films minces

Un film mince est une fine pellicule ( $<0.5\mu\text{m}$ ) d'un matériau déposée sur un autre matériau, appelé substrat. L'intérêt d'un film mince est de donner grâce, aux propriétés massives du substrat, des propriétés particulières à la surface telles que de nouvelles fonctionnalités et de nouvelles structures généralement instables sous forme massive.

L'élaboration de films minces consiste alors en un dépôt d'un film sur un substrat et peut s'effectuer aussi bien en phase solide que liquide que gazeuse. Dans le cas de la technique de préparation de films utilisée durant cette thèse, le dépôt s'effectue par une transformation physique solide-vapeur-solide du matériau à déposer et est caractérisé par quelques étapes fondamentales. Tout d'abord, le matériau à déposer est mis sous forme vapeur, cette phase est ensuite transférée du matériau source vers le substrat, où enfin le film se condense et la croissance s'amorce.

Les interactions film-substrat, observées à l'interface, impliquent une très bonne qualité de celle-ci afin d'obtenir une bonne adhérence du film sur le substrat. La croissance de films minces à l'échelle microscopique est décrite par la formation de l'interface en trois étapes distinctes (Fig. 2.1) telles que la nucléation lorsque les atomes se fixent sur la surface du substrat, la coalescence des sites de nucléation qui dépend des interactions entre les atomes et les îlots de croissance formés et la croissance du film proprement dite.[71] Une grande quantité de germes de croissance est observée si l'interaction entre les atomes et le substrat est forte. Au contraire, peu de germes se forment et la croissance est davantage en îlots, si cette interaction est faible.

Différents modes de croissance sont observés à l'échelle macroscopique (Fig. 2.2). Dans le cas de la croissance en îlots ou Volmer-Weber, les interactions substrat/atome sont faibles, peu de germes coexistent et les surfaces obtenues sont rugueuses. Dans cas de la croissance "couche par couche", bidimensionnelle ou Frank-van-der-Merwe, beaucoup de germes sont formés et les surfaces déposées sont très plates. Pour la croissance 2D puis 3D ou Stranski-Krastanov, on observe qu'initialement la croissance est couche par couche puis en îlots.

Un des objectifs de la croissance de films minces est de faire une croissance épitaxiée du film sur le substrat, c'est-à-dire de faire croître du cristal sur du cristal. L'épitaxie caractérise ainsi une croissance orientée, du film par rapport au substrat, possédant tous les deux un certain nombre d'éléments de symétrie communs dans leurs réseaux cristallins. On distingue l'épitaxie, qui consiste à faire croître un cristal sur un cristal identique, et l'hétéro-épitaxie,

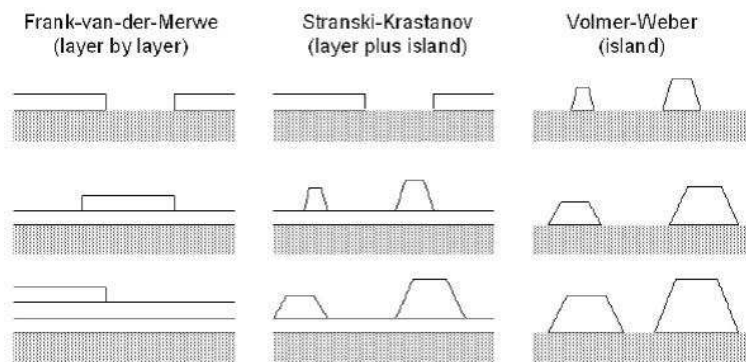


FIG. 2.2 – Modes de croissance de films minces.

dans laquelle les deux cristaux sont de natures chimiques différentes.[72, 73, 74] Le substrat est alors utilisé comme germe cristallin et sa géométrie contrôle la croissance du film. Différents paramètres sont essentiels pour obtenir une bonne adhérence du film sur le substrat.

- Les interactions fortes film-substrat favorisent l'échange de liaisons entre les matériaux et l'adhérence.

- Les contraintes mécaniques, électriques ou chimiques doivent être minimisées. Le substrat doit présenter un minimum de défauts.

On définit ainsi le désaccord de maille (ou mismatch en anglais)  $S$  entre le film et le substrat par :

$$S = \frac{a_f - a_s}{a_s} \quad (2.1)$$

avec  $a_f$  et  $a_s$  les paramètres de maille dans le plan du film et du substrat. Si  $S$  est positif alors le film sera en compression, en revanche s'il est négatif le film sera en extension.[75, 76, 77, 78]

Au niveau de l'interface, la maille du film se déforme pour s'arranger sur celle du substrat, la cohérence est donc conservée par une contrainte appliquée à l'ensemble du film. Au-delà d'une épaisseur critique, une relaxation des contraintes est généralement observée ainsi que l'apparition de dislocations. Dans les conditions optimales de dépôt, le film cherche à minimiser le désaccord de maille dans le plan entre ses axes et ceux du substrat.

Un film est en réalité constitué de grains, qui peuvent être légèrement inclinés les uns par rapport aux autres, avec une direction commune de croissance ou non (Fig. 2.3). Lorsqu'un film est dit texturé, tous les grains ont la même direction de croissance : il existe des joints de grains et différentes orientations des axes cristallins entre les grains et le substrat. Un film dit épitaxié présente une même orientation de croissance et des axes cristallins de tous ces grains. La qualité de la texture est liée à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction des rayons X comme nous le détaillerons au paragraphe II.2.2.1.

Les contraintes observées génèrent différents types de défauts dans les films. Comme nous l'avons dit précédemment, des dislocations peuvent être observées perpendiculairement au plan du substrat. Des différences d'homogénéité à la surface du film ou dans l'épaisseur peuvent être également le résultat de contraintes. On observe alors fréquemment la créa-

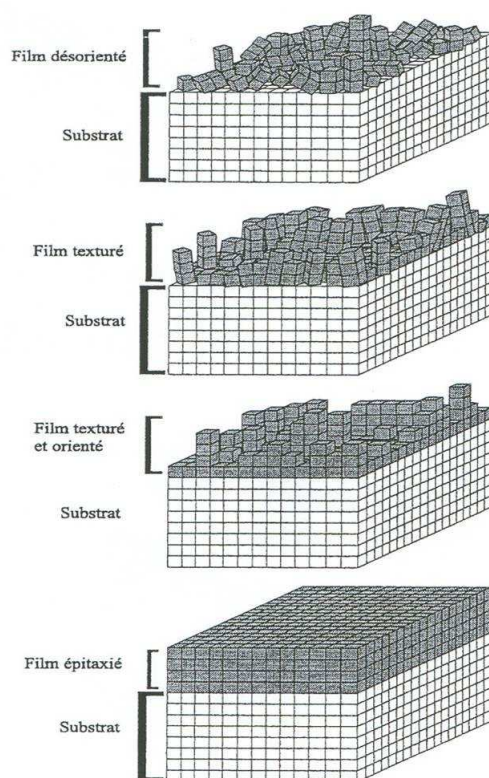


FIG. 2.3 – Différentes textures observées dans des films minces.

tion des domaines, de macles ou de moirés dans ce type de films.

Plusieurs méthodes de dépôts se sont développées pour l'élaboration de films minces (dépôt sous vide, sous plasma combiné et sous atmosphère réactive).

La méthode de dépôt sous vide est basée sur l'évaporation du composé à déposer dans un vide avancé pour qu'aucune interaction n'ait lieu entre l'atmosphère résiduelle et les espèces évaporées. Les techniques d'évaporation thermique et d'évaporation sous faisceau d'ions sont principalement utilisées.

La méthode de dépôt sous plasma combine un vide poussé avec l'introduction de gaz réactifs. Les techniques sous plasma sont la pulvérisation cathodique et l'ablation laser pulsé (P.L.D.).[79, 80]

La méthode de dépôt sous atmosphère réactive quant à elle, utilise comme son nom l'indique des gaz qui vont interagir pour former le composé final qui se dépose sur le substrat. Les techniques les plus répandues sont C.V.D (chemical vapor deposition), M.O.C.V.D (metal organic chemical vapor deposition) ou encore P.E.C.V.D (plasma enhanced chemical vapor deposition).[81]

Le choix de la technique de dépôt est influencé par divers paramètres tels que la nature du matériau à déposer, la nature du substrat sur lequel on souhaite réaliser le dépôt, la forme et l'état du substrat, l'épaisseur du dépôt à obtenir ou bien même des considérations économiques



ou environnementales.

Les paramètres pertinents d'un dépôt sont principalement la température et la pression partielle, lesquelles conditionnent entre autre la vitesse de dépôt et la pureté du système.

Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser l'ablation laser pulsé comme technique de préparation de films minces. Elle présente des qualités tout à fait particulières pour la synthèse de simples oxydes ou même des oxydes complexes. Elle a été développée notamment pour les dépôts d'oxydes supraconducteurs à haute températures critiques (1987) ou pour les dépôts d'oxydes magnétorésistif (1993). Le principe de l'ablation laser pulsé ainsi que des détails sur le dispositif expérimental utilisé au cours de cette étude sont présentés au paragraphe suivant.

## 2.1.2 Généralités et principe de l'ablation laser pulsé

### 2.1.2.1 Historique de la technique

L'utilisation des lasers [82, 83, 84] pour la synthèse de films minces est relativement récente. En effet, cette méthode n'a pu se développer qu'avec les technologies du laser. Ils ont permis de rendre l'ablation laser pulsé plus efficace, grâce à une puissance délivrée plus élevée par rapport aux premiers lasers rubis. Cette technique est actuellement la plus répandue dans le domaine de la recherche fondamentale sur les films minces d'oxydes.[85] L'ablation de matériaux par laser remonte à 1962 lorsque Breech et Cross employèrent un laser rubis pour vaporiser et exciter des atomes d'une surface solide. Trois années plus tard, H. Smith et A. F. Turner réalisèrent le premier dépôt grâce à ce laser, mais restèrent limités par le nombre de matériaux du fait de la faible densité d'énergie des lasers à l'époque.[86, 71] Au cours des années 70, la technique des lasers pulsés fut développée, ce qui permit d'élargir la gamme des matériaux réalisables. Par la suite, la technologie a permis d'élaborer des impulsions intenses et très courtes de l'ordre du nanoseconde. Une évaporation efficace de la cible a donc été obtenue et des couches minces de même stoechiométrie que la cible ont été déposées. Ainsi en 1983 Zeitzov-Zatov et al. démontrèrent qu'il est possible de déposer des oxydes de stoechiométrie complexe comme des structures pérovskite de type  $(\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3)$  par ablation laser pulsé. [87] De plus, l'apparition des lasers excimer qui délivrent des radiations UV ont rendu hautement efficace l'ablation non thermique (comparé à des radiations infrarouges) du matériau de la cible. En 1987, l'élaboration de films minces d'oxydes supraconducteurs par D. Dijkkamp et T. Venkatesan a permis à cette technique de réellement prendre son essor.[88, 89] Elle est depuis très largement utilisée pour le dépôt d'oxydes. Sa notoriété et son expansion sont dues, à la possibilité de synthétiser des couches minces cristallines avec une bonne qualité épitaxiale, et au bon transfert stoechiométrique entre la cible et le substrat.[90, 91] Depuis, d'autres types de matériaux ont été synthétisés comme des films azotés, des multicouches métalliques ainsi que des superréseaux.[92, 93] Enfin, vers les années 2000, des progrès sur l'homogénéité et la reproductibilité des dépôts sur des surfaces plus large ont été réalisés (1 à 2 cm<sup>2</sup>). Cette technique de dépôt présente également l'inconvénient d'apparition de gouttelettes dues à un arrachement d'amas de matière de la cible qui se dépose sur le film, augmentant la rugosité et limitant les applications en microélectronique. Actuellement, des techniques sont développées pour résoudre ces problèmes et permettre l'intégration de l'ablation laser pulsé dans le monde industriel, car à l'heure actuelle l'ablation laser reste plutôt un outil de laboratoire de recherche pour les scientifiques.

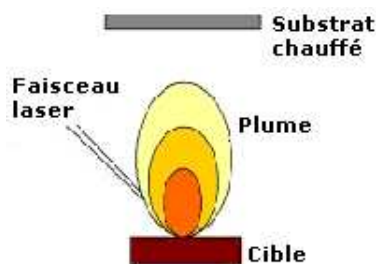


FIG. 2.4 – Principe de l'ablation laser pulsé.

### 2.1.2.2 Principe de l'ablation laser pulsé

Le principe de l'ablation laser consiste à focaliser un faisceau laser pulsé avec une certaine énergie sur une cible du matériau massif que l'on veut déposer. Au contact du faisceau laser, la cible va se décomposer pour former un plasma ou plume (Fig. 2.4) dont les différents composants viennent se condenser sur le substrat chauffé et placé en vis-à-vis.

Les étapes fondamentales de l'ablation laser sont :

- **Déstructuration du matériau cible à déposer sous l'impact du faisceau laser sur une faible épaisseur** : Pour une densité de flux suffisamment forte, le laser va transmettre son énergie aux atomes de la cible en créant un champ électrique si important que les liaisons dans le solide sont rompues. Les éléments sont ainsi dissociés de la surface de la cible et une très forte différence de potentiel est créée. Les atomes sont alors éjectés perpendiculairement à la surface de la cible. Le taux d'ablation instantané est fortement dépendant de la fluence du laser (ou énergie par unité de surface déposée par le laser) focalisé sur la cible. Les mécanismes d'ablation impliquent plusieurs phénomènes physiques complexes comme collisions, excitations thermiques et électroniques, exfoliation et hydrodynamique.[71]

- **Formation du plasma (ou plume) et expansion** : Les matériaux arrachés de la cible sont ainsi transmis de la cible vers le substrat via le plasma d'après les lois de la dynamique des gaz. Différents paramètres jouent un rôle significatif sur la dynamique des matériaux arrachés de la cible. Tandis que l'énergie de l'impulsion laser et la température du plasma ont des effets sur l'uniformité du film déposé, l'angle entre la surface de la cible et le faisceau et l'énergie transférée lors de l'impact gouvernent quant à eux la propagation angulaire de l'ablation. L'ablation laser est un procédé réducteur chimiquement, dans les conditions optimales, le transfert cationique est observé cependant le transfert de l'oxygène de la cible vers le substrat est généralement délicat. Ainsi afin de contrôler la composition en oxygène du film, il est souvent nécessaire de travailler en atmosphère oxydante ( $O_2$ ,  $O_3$ ) ou réductrice ( $Ar$ ,  $H_2$ ). La pression partielle de gaz introduite dans l'enceinte influence aussi l'expansion de la plume. Plus la pression dans l'enceinte est importante, plus la probabilité de collision entre les éléments du gaz de l'enceinte et le plasma est grande.

- **Condensation et croissance du film sur le substrat** : Les atomes ou ions arrachés à la cible réagissent avec l'atmosphère présente dans le bâti et commencent à se condenser sur le substrat. Le film croît après qu'un germe de croissance soit formé. Lorsque le taux de condensation des atomes de la cible à la surface du substrat est plus important que le taux de particules fournis par l'ablation, les conditions d'équilibre sont alors atteintes et la croissance

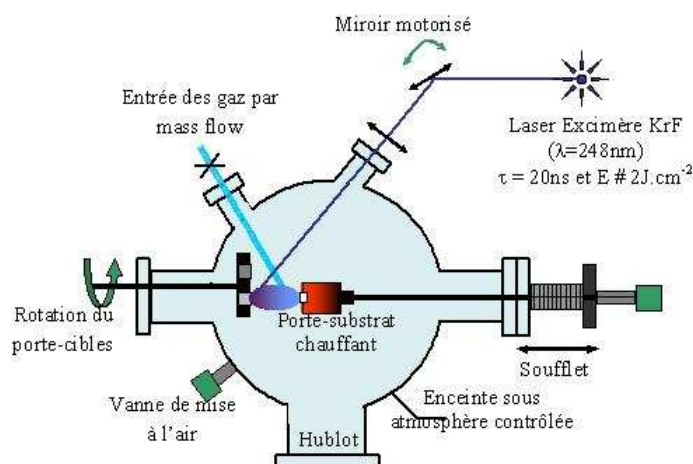


FIG. 2.5 – Dispositif expérimental de l'ablation laser pulsé.

s'amorce.

### 2.1.2.3 Dispositif expérimental

Les dépôts sont effectués dans une enceinte fermée conçue par la société Méca 2000 (Fig. 2.5). L'enceinte, mise sous vide est équipée d'une entrée de gaz à laquelle sont raccordés quatre régulateurs de débit massique (ou mass-flows). Les variations de débits ou de pressions partielles sont commandées par ordinateur. Les mesures de pression de travail sont effectuées par deux jauges disposées autour de la chambre. Le système de pompage permet d'obtenir des vides limites de l'ordre de  $1.10^{-8}$  mbar limitant ainsi les contaminations dues à une atmosphère résiduelle. L'enceinte est équipée d'une pompe turbomoléculaire entraînée par une pompe primaire à membrane. Le substrat est placé sur un porte-substrat qui peut être chauffé et déplacé dans l'enceinte à l'aide d'un dispositif composé de deux axes de déplacement : de translation et de rotation. Le système porte-substrat est donc équipé d'un système de chauffage permettant la croissance d'oxydes complexes à des températures comprises entre 600 et 800°C. L'élément chauffant est une plaque de céramique en nitrure de bore, qui produit de la chaleur en fonction du couple tension/intensité appliqué. La température est mesurée avec un thermocouple placé au niveau du porte-substrat. Des hublots permettent des contrôles visuels de l'état intérieur de l'enceinte ainsi que l'entrée du faisceau laser. Huit cibles, placées sur un carrousel, peuvent être utilisées lors des expériences.

Le laser utilisé est un laser à excimères KrF (Lambda Physic, Compex 102). Un mélange de gaz krypton, fluor, hélium et néon, est introduit dans la cavité. Une décharge électrique est appliquée, il y a alors formation de dimères  $\text{KrF}^*$  dans un état excité. Un rayonnement spécifique est émis lors de la relaxation de l'état excité, ce rayonnement est constitué de photons laser de longueur d'onde  $\lambda=248$  nm. Le faisceau produit de section  $25 \times 11 \text{ mm}^2$  est focalisé à l'aide de lentilles sur la cible. L'angle d'incidence entre le faisceau et la cible est de  $45^\circ$ , lors de l'impact la section du faisceau est de  $7.5 \times 0.75 \text{ mm}^2$ . Le taux de répétition est

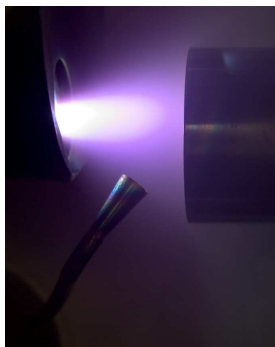


FIG. 2.6 – Photographie de la plume durant un dépôt sous basse pression (0.04 mbar d'O<sub>2</sub>.)

contenu dans une gamme de 1 à 10 Hz, la durée de l'impulsion laser est 20 ns et l'énergie du faisceau peut être comprise entre 100 et 300 mJ, sachant que pour une énergie du laser de 200 mJ, la fluence sur la cible est d'environ 2 à 4 J/cm<sup>2</sup>.

Outre le processus d'ablation, l'impact du faisceau laser sur la cible provoque également un échauffement de cette dernière et sa détérioration. Pour mieux préserver la cible, une rotation sur elle-même est envisagée. Deux possibilités sont ensuite envisagées : la première, le faisceau décrit des cercles et deux impacts successifs ne se superposent jamais, la cible a donc le temps de refroidir. La deuxième solution, qui est celle utilisée dans notre dispositif, est que le faisceau laser balaie la surface de la cible, le principe est identique à celui de la rotation, deux impacts successifs ne se superposent jamais.

On remarque que le dépôt de structures multicouches ou de super-réseaux est bien adapté par ablation laser car le changement de cible est facilité par une rotation du support ou carrousel contenant ces cibles.

Afin de bien conserver la stoechiométrie de la cible ou d'observer la meilleure cristallisation du film, différents paramètres de dépôt peuvent être ajustés. Les principaux sont la température et la pression partielle de dépôt. Proche des conditions optimales où le film cristallise correctement, si on augmente légèrement la température, l'organisation du film peut être de meilleure qualité et l'épitaxie observée. Les conditions de la descente en température de l'échantillon sont également importantes, un recuit ou une trempe peuvent modifier complètement les propriétés du film. Un effet de la pression partielle est observée sur la forme de la plume. A basse pression la plume est assez ouverte, évasé ou encore diffuse, alors qu'à haute pression la plume est bien refermée, en forme de parapluie (Fig. 2.6).

La distance entre la cible et le substrat a aussi son importance mais en jouant avec la pression de dépôt, cet effet est nuancé. L'énergie du faisceau laser influence les proportions de matière transférées et la vitesse de dépôt. Avec un faisceau d'énergie de 230 mJ, la fluence sur la cible est d'environ 3.5 J/cm<sup>2</sup> et la vitesse d'environ 0.15 Å/pls ou 27 Å/min à 3 Hz.

#### 2.1.2.4 Choix du substrat

Le substrat est la base de la croissance lors du dépôt de films minces car il est le germe cristallin. Pour que le film soit bien cristallisé et résistant, il faut que la croissance soit épitaxiée. Le désaccord de maille entre le film et le substrat doit être faible afin de minimiser les

joints de grains.

Les substrats les plus couramment utilisés pour les dépôts d'oxydes sont  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{NdGaO}_3$ . Quelques caractéristiques structurales de ces substrats sont présentées dans la Table. 2.1 :

Nom	Symétrie	Paramètres de maille
$\text{LaAlO}_3$	pseudo-cubique	$a=3.81 \text{ \AA}$
$\text{SrTiO}_3$	cubique	$a=3.905 \text{ \AA}$
$\text{NdGaO}_3$	orthorhombique	$a=5.44 \text{ \AA}$ , $b=5.502 \text{ \AA}$ , $c=7.71 \text{ \AA}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	rhomboédrique	$a=4.758 \text{ \AA}$ , $c=12.991 \text{ \AA}$

TAB. 2.1 – Structures et paramètres cristallins de substrats couramment utilisés pour le dépôt d'oxydes.

Le coefficient de dilatation thermique des matériaux utilisés (substrat et film) est également important car il conditionne l'évolution des paramètres de maille. Il doit donc être pris en compte lors du choix du substrat.

## 2.2 Les techniques d'analyses

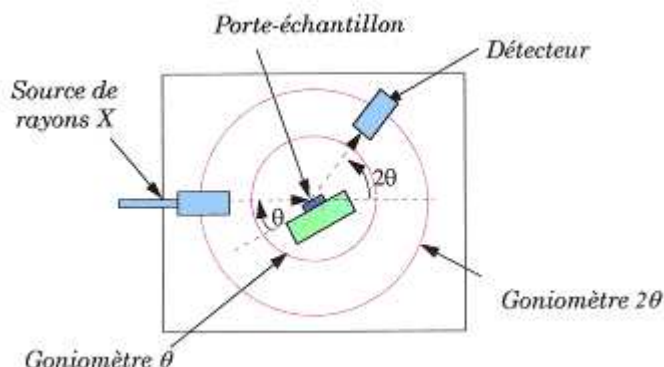
Après le dépôt des films, différentes caractérisations de la structure et des propriétés physiques sont nécessaires. Tandis que certaines techniques ont été systématiquement employées comme la diffraction des rayons X afin de contrôler la qualité épitaxiale des films, ou la mesure des propriétés de transport, d'autres techniques n'ont été utilisées que sur certains films. Dans cette partie sont tout d'abord décrites les différentes analyses structurales utilisées, puis les différentes techniques de mesures physiques.

### 2.2.1 La diffractométrie X

La diffraction des rayons X est une méthode privilégiée pour caractériser les films minces. Facile à mettre en oeuvre et non destructive, elle peut s'utiliser de façon routinière pour la plupart des composés cristallisés. Elle permet de déterminer la nature, les paramètres ainsi que les orientations des phases présentes dans les films minces. Deux types de diffractomètres ont été utilisés pour la caractérisation des films. Le diffractomètre classique, de configuration  $\theta - 2\theta$ , permet de caractériser la qualité cristalline des couches grâce au paramètre de maille hors du plan. Le deuxième diffractomètre, dit 4-cercles permet quant à lui la diffraction de plans assymétriques. Ces deux techniques sont ainsi complémentaires.

#### 2.2.1.1 Diffractomètre classique

La diffraction des rayons X ( $\theta - 2\theta$ ) est la méthode privilégiée pour caractériser la qualité cristalline de films minces. Si un échantillon est cristallisé, des réflexions seront observées, alors que si l'échantillon est non cristallisé ou amorphe, aucune réflexion n'apparaîtra. La diffraction permet aussi de déterminer la nature des phases en présence et l'orientation du film par rapport au substrat. En mode ( $\theta - 2\theta$ ), les seuls plans qui diffractent sont ceux parallèles au plan du substrat, donc le seul paramètre  $d_{hkl}$  accessible est celui dans la direction perpendiculaire au plan du substrat. Quand le film est désorienté par rapport au substrat, toutes les orientations


 FIG. 2.7 – Principe du diffractomètre  $\theta - 2\theta$ .

dans le plan et perpendiculairement au plan sont possibles, le diagramme de diffraction est alors équivalent à celui observé dans le cas de poudre. Quand le film est orienté par rapport au substrat, soit le film est dit texturé ou épitaxié, dans les deux cas on observe le même diagramme de diffraction, le seul paramètre qui diffère, est la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. Pour un film texturé, les pics sont plus larges que pour un film épitaxié. Quelques fois une ambiguïté subsiste sur l'orientation, d'autres techniques telles que la microscopie électronique, permettent de lever cette incertitude.

La diffraction des rayons X peut être utilisée de manière usuelle au laboratoire afin de caractériser les films. Avec un diffractomètre classique, tel que le diffractomètre Seifert XRD 3000P qui utilise la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) équipé d'un monochromateur arrière, on peut utiliser deux types de balayage, le balayage en  $\theta - 2\theta$  et le balayage en  $\omega$ .

Pour la diffraction en  $(\theta - 2\theta)$ , le dispositif utilise un montage dans la géométrie Bragg-Brentano. Comme on peut le voir sur la Fig. 2.7, le détecteur se déplace d'un angle  $2\theta$  tandis que le porte échantillon se déplace d'un angle  $\theta$ . Par convention, le programme d'acquisition enregistre l'intensité en fonction de l'angle  $2\theta$ . D'après le diagramme de diffraction, la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  est déterminée à partir de la position angulaire  $\theta_{hkl}$ . [94, 95] En effet, irradiés par le rayonnement X, certains plans vont diffracter et vont changer l'orientation du faisceau incident en privilégiant certaines directions (Fig. 2.8). L'équation reliant  $d_{hkl}$  et  $\theta_{hkl}$  est donnée par la loi de Bragg (2.2), dans laquelle  $n$  est l'ordre de diffraction :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} \quad (2.2)$$

Le balayage  $(\theta - 2\theta)$  nécessite que le substrat soit parfaitement orienté par rapport au faisceau des rayons X incidents. Une légère désorientation entraîne un décalage des réflexions ainsi qu'une importante diminution de leur intensité et une erreur de détermination des paramètres de maille. Pour orienter le substrat dans la configuration la plus favorable, chaque analyse débute par un balayage en  $2\theta$  autour de la réflexion la plus intense du substrat. Une fois positionné sur le maximum, une rotation de  $360^\circ$  autour de ce maximum est réalisée afin d'obtenir la diffraction la plus intense de cette réflexion du substrat.

Une façon complémentaire de travailler en diffraction des rayons X est le balayage en  $\omega$  ou "rocking curve". Cette analyse permet d'évaluer la dispersion angulaire selon l'axe de crois-

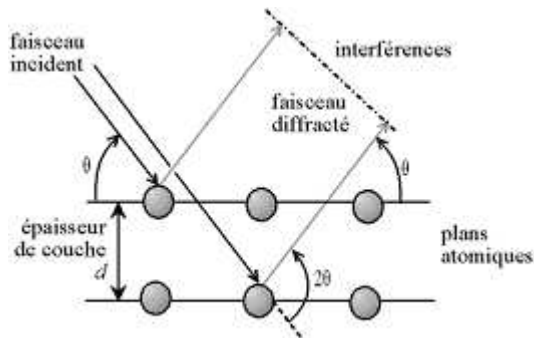


FIG. 2.8 – Conditions de diffraction suivant la loi de Bragg.

sance du film et le degré de mosaïcité du film sur le substrat. Pour réaliser ce balayage en  $\omega$ , le détecteur sera placé à une valeur  $2\theta$  fixée. Cette valeur est choisie en fonction de l'analyse en mode  $\theta - 2\theta$  décrite précédemment et correspond à l'angle de la réflexion d'intensité maximale du film déposé. La variation d'angle se fera uniquement sur la rotation du porte échantillon appelé  $\omega$  ou  $\theta$  (voir Fig. 2.7). La largeur à mi-hauteur de la réflexion enregistrée est directement reliée au degré d'orientation du film mince. Ainsi, une largeur très étroite (de l'ordre de  $0.25^\circ$ ) caractérise un film épitaxié très bien orienté. Les diagrammes de diffraction nous informent donc sur la nature de l'axe de croissance et sur la valeur du paramètre perpendiculaire au substrat. Malgré tout, il existe une limite expérimentale, déterminée par l'appareillage utilisé ainsi que par la qualité du substrat sur lequel le film a été déposé.

### 2.2.1.2 Diffractomètre 4-cercles

Pour réaliser des analyses plus approfondies, comme par exemple la qualité de l'épitaxie du film par rapport au substrat, d'autres directions cristallographiques doivent être étudiées. Pour cela, nous devons utiliser un diffractomètre quatre cercles disposant de quatre degrés de liberté (angles :  $\omega$ ,  $2\theta$ ,  $\phi$  et  $\Psi$ ) couvrant ainsi toutes les directions de l'espace. Ces différents degrés de liberté sont représentés sur la Fig. 2.9. L'appareil utilisé pour ce type d'analyses est un Philips X'Pert (Cu,  $K\alpha_1$  radiation ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) avec  $1^\circ < 2\theta < 120^\circ$ ,  $0^\circ < \phi < 360^\circ$  et  $-90^\circ < \Psi < 90^\circ$ .

Grâce à  $\phi$  et à  $\Psi$  chaque plan du film peut ainsi être mis en position de diffraction.  $\Psi$  représente l'angle d'un plan du film par rapport à l'axe de croissance. Le balayage en  $\phi$  analyse la qualité épitaxiale dans le plan d'une couche texturée. Pour cela, une réflexion asymétrique du film est sélectionnée et l'échantillon est tourné de  $360^\circ$  autour de l'axe  $\phi$ . Le diffractogramme ainsi obtenu révèle la symétrie de l'échantillon suivant le nombre et la position de chaque réflexion. Par exemple, pour un cristal rhomboédrique, la présence de trois réflexions avec un intervalle de  $120^\circ$  implique une bonne texturation de notre film dans les trois directions.

### 2.2.2 La microscopie électronique

Les interactions électrons-matière entre le faisceau d'électrons incidents et l'échantillon permettent divers types d'analyses telles que la microscopie électronique à balayage (M.E.B.)

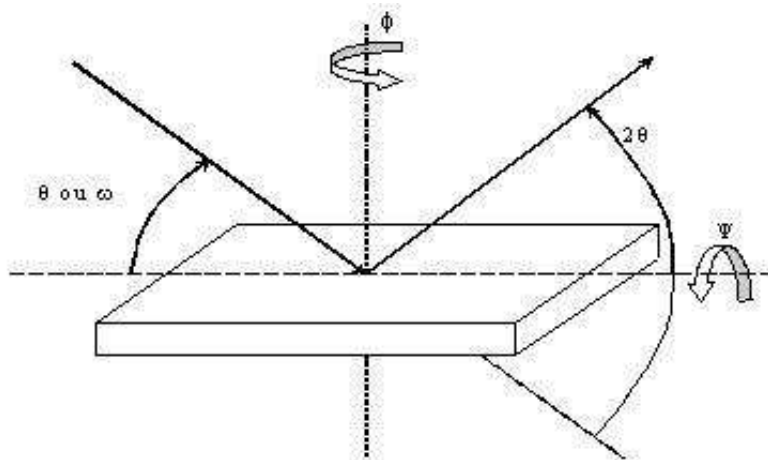


FIG. 2.9 – Configuration d'un diffractomètre 4-cercles.

et la microscopie électronique en transmission (M.E.T.), qui détectent les résultats de différentes interactions (Fig. 2.10).

A ces techniques de microscopie électronique, on peut coupler l'analyse par dispersion d'énergie qui utilise l'émission de rayons X issus de l'interaction électrons-matière.

### 2.2.2.1 La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage ou M.E.B. est une technique qui permet d'observer l'aspect général des films et de caractériser les surfaces. Un faisceau d'électrons accélérés se déplace sur l'échantillon par un mouvement de balayage, divers phénomènes d'interactions se produisent. Dans notre cas, les analyses sont effectuées par détection des électrons secondaires émis. La détection des électrons secondaires est le mode classique d'observation de la morphologie de la surface. La quantité d'électrons secondaires produite ne dépend pas de la nature chimique de l'échantillon mais de l'angle d'incidence du faisceau avec la surface : plus l'incidence est rasante, plus le volume excité est grand, et plus la production d'électrons est importante, d'où un effet de contraste topographique (une pente apparaît plus lumineuse qu'un plat).

Le canon à électrons émet un faisceau dont le diamètre détermine la résolution spatiale du microscope, qui est de l'ordre de 30 à 100 Å. Le microscope fonctionne dans une gamme de tension de 0.2 à 30 kV, plus la tension appliquée est élevée et plus les électrons pénètrent profondément, la tension appliquée est plus faible dans le cas de films minces que de matériaux massifs. Lors d'études de films minces avec le microscope Philips XL-30 FEG, la tension appliquée utilisée est d'environ 10 à 15 kV, le grossissement peut varier de 10 à 100 000 fois.

La principale déformation d'image résulte de la présence de zones chargées lorsque l'on doit examiner des couches isolantes, on peut y remédier en faisant une métallisation de l'échantillon afin d'évacuer les électrons qui frappent la surface.



### 2.2.2.2 L'analyse par dispersion d'énergie (E.D.S.)

Le spectromètre de dispersion d'énergie ou E.D.S. est généralement couplé à un microscope électronique à balayage ou en transmission. Cette technique permet de faire une analyse qualitative et quantitative des éléments constituant les matériaux. L'émission détectée étant proportionnelle à la quantité de l'élément présent dans l'échantillon, il est donc possible de réaliser une analyse quantitative en parallèle. Dans le cas de films déposés par ablation laser, l'analyse E.D.S. permet de vérifier le bon transfert stoechiométrique a lieu.

La technique détecte les rayons X émis lors du réarrangement du cortège électronique après interaction avec le faisceau d'électrons incident. Le rayonnement X émis au voisinage de la surface lors du réarrangement du cortège électronique est caractérisé par cette méthode d'analyse de dispersion en énergie. Lorsqu'un électron des couches internes est arraché par le faisceau d'électrons, il laisse une place vacante. Un électron des couches supérieures peut alors se déplacer sur celle-ci, dans ce cas, il y a émission d'un rayonnement caractéristique à l'atome excité (voir Eq. 2.3).

$$E = h\nu = E_K - E_L \quad (2.3)$$

avec  $E_K$  et  $E_L$  l'énergie respective des niveaux électroniques  $K$  et  $L$ . L'analyse doit être effectuée dans des conditions rigoureuses, il est nécessaire d'effectuer une correction qui tient compte des interactions entre le faisceau X émis et la matrice. Cette correction tient compte du numéro atomique, des effets de matrice et d'absorption et des effets de fluorescence. Toutes ces corrections sont directement prises en compte par le logiciel d'exploitation.

### 2.2.2.3 La microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (M.E.T.) permet l'étude de la microstructure des matériaux, la mise en évidence de l'ordre local des structures, en outre, elle renseigne sur l'état des interfaces, les axes de croissance des structures.

Le principe de la technique est qu'un faisceau d'électrons de haute énergie, accélérés par une tension de l'ordre de 200 à 300 kV, vient frapper et interagir avec l'échantillon à analyser, le faisceau, transmis et diffracté à travers l'échantillon est détecté en sortie. La longueur d'onde utilisée est alors très faible et bien plus petite que les paramètres cristallins observés. Les angles de diffraction obtenus sont très faibles, le cône de diffraction est très petit. L'interaction électron-matière est dans cette technique très intense et peut dans certains cas donner lieu à des dégâts d'irradiation.

Le microscope dispose de deux modes de fonctionnement, qui dépendent des tensions appliquées à la lentille objective et à celle de diffraction. Si le plan objet de la lentille de diffraction est confondu avec le plan focal de la lentille objective, on est en mode diffraction, on observe le plan focal agrandi, les paramètres et le groupe d'espace peuvent être alors obtenus. Si le plan objet de la lentille de diffraction est confondu avec le plan image de la lentille objective, on est en mode image, le contraste obtenu dépend du potentiel projeté de la surface analysée et de la fonction de transfert du microscope.

Dans la colonne trois diaphragmes sont présents, un au niveau des condenseurs pour la sélection de l'objet exposé, un au niveau du plan focal de la lentille objective comme diaphragme de contraste pour la sélection d'une partie du faisceau et un au niveau du plan image de la lentille objective pour la sélection d'aire.

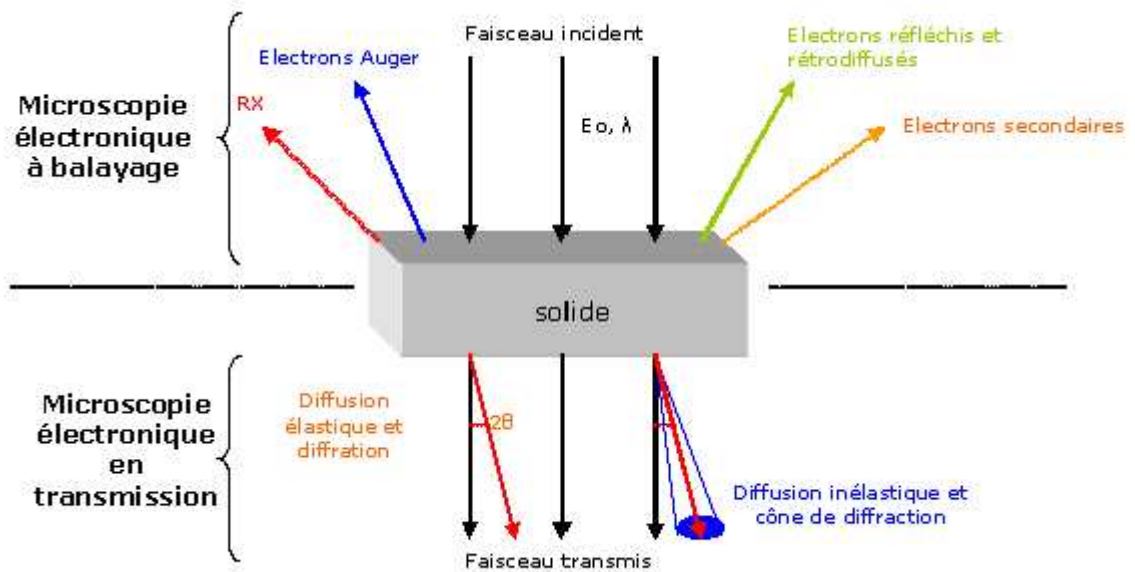


FIG. 2.10 – Différentes interactions électron/matière.

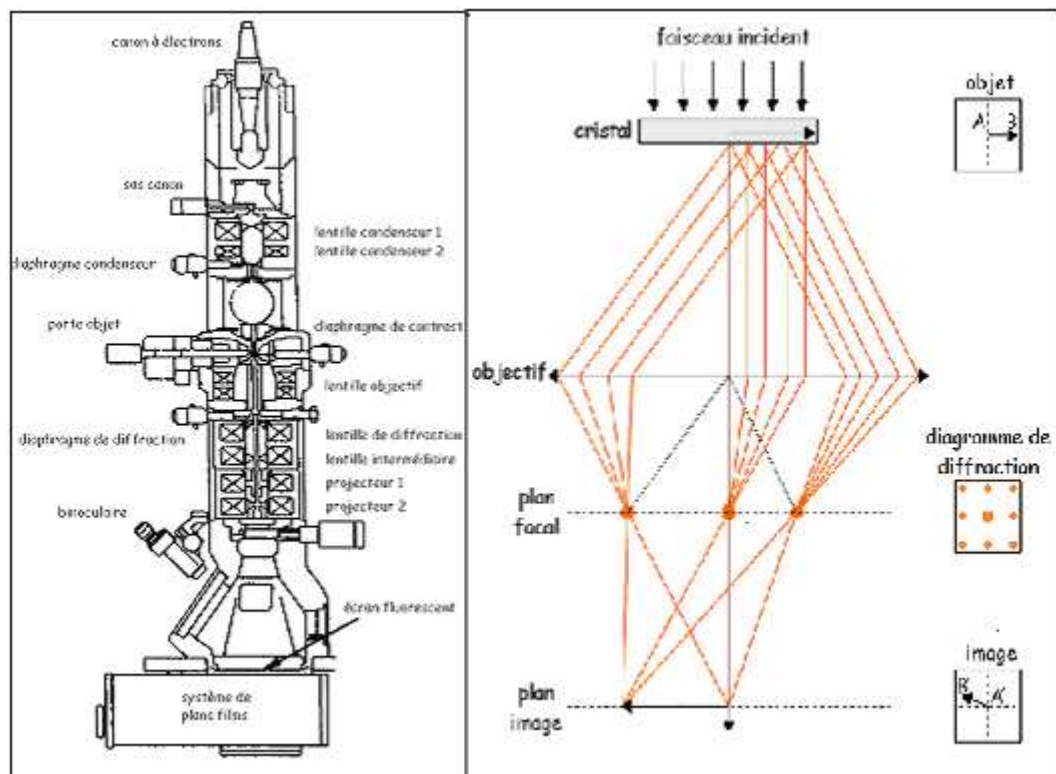


FIG. 2.11 – Principe de la microscopie électronique en transmission.

En mode diffraction, le faisceau doit être le plus cohérent possible, la lentille objective parfaite et un seul point dans le plan focal doit être observé. Il existe diverses techniques de diffraction, donnant accès à plusieurs types d'imagerie, suivant la position et l'ouverture du diaphragme de contraste. En champ clair, on sélectionne avec le diaphragme de contraste uniquement le faisceau transmis. En champ sombre, le faisceau diffracté est sélectionné. En "lattice image", au moins deux faisceaux sont sélectionnés, on obtient ainsi une image du réseau et de sa périodicité. En "structure image", un grand nombre de faisceaux sont sélectionnés, on dispose ainsi d'informations sur les colonnes d'atomes, l'image est à l'échelle atomique.

### 2.2.3 La microscopie à Force Atomique (AFM)

Le développement des microscopies à champ proche, comme par exemple la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie à champ proche optique, permet à l'heure actuelle de déterminer localement des propriétés physico-chimiques des surfaces suivant le type de pointe utilisé (électriques EFM, magnétiques MFM, piézos PFM...). La microscopie à force atomique a été mise au point au début des années 80 par G. Binnig *et al.*[96, 97] Cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles et d'étudier d'autres phénomènes à l'échelle nanométrique indépendamment de la nature des échantillons. La technique a, depuis lors été adaptée à différents environnements tels que le vide, le milieu liquide, les basses températures, les champs magnétiques.

Le microscope à force atomique concerne tous les types de matériaux, qu'ils soient isolants, conducteurs ou semiconducteurs. Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'une poutre élastique (appelé aussi "cantilever") et les atomes de la surface d'un matériau. Les interactions entre la pointe et l'échantillon modifient la déflexion ou la torsion statique ou oscillante de cette poutre. La mesure de la déflexion du "cantilever" s'effectue, le plus souvent, grâce à la déviation d'un faisceau lumineux ("diode laser") réfléchi par la face supérieure du cantilever. Le faisceau réfléchi sur un miroir, est renvoyé sur des photodétecteurs qui enregistrent le signal lumineux. Les déplacements  $x$ ,  $y$  et  $z$  se font grâce à une céramique piézo-électrique permettant un balayage en  $x,y$  de quelques nanomètres à une centaine de  $\mu\text{m}$  et en  $z$  d'une fraction de nanomètre à quelques  $\mu\text{m}$ . Ainsi deux informations sont obtenues : la mesure directe due au déplacement du piézoélectrique (sur lequel la poutre est reliée) et le signal d'amplitude déterminé à partir de la déviation du faisceau lumineux.

Plusieurs types de forces sont impliqués dans l'interaction pointe-surface, dont la plus connue est la force de Van der Waals. La dépendance de cette force de Van der Waals vis-à-vis de la distance permet de distinguer trois modes de travail du microscope à force atomique : le mode "contact", le mode "non-contact" et le mode "contact intermittent" ou "tapping", intermédiaire des deux précédents. Les mesures ont été effectuées en mode tapping de manière à fournir une information sur la rugosité de surface.

Le cantilever oscille à la surface de l'échantillon à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon et les forces de friction sont ainsi évitées. Une zone carrée de la surface de  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  est alors balayée ligne par ligne, en maintenant l'oscillation du levier à la valeur de consigne au moyen d'une boucle d'asservissement qui ajuste en permanence la position verticale de l'échantillon. On obtient au final une cartographie de la zone explorée, dont la résolution dépend à la fois du rayon de

courbure de la pointe utilisée et de la taille de la surface balayée.

Deux images peuvent ainsi être obtenues : l'image "hauteur" représente la topographie de la surface. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en  $z$ , pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie des surfaces. L'image "amplitude" représente la variation de la racine carrée de l'amplitude (RMS) avant la boucle de régulation.

## 2.2.4 Mesures de transport

### 2.2.4.1 Mesures de résistivité "4 points"

**2.2.4.1.1 Dispositif** La mesure de résistance la plus couramment utilisée pour les oxides est la technique dite "quatre points". En effet, les deux contacts extérieurs servent à amener le courant appliqué au film, la différence de potentiel est alors mesurée entre les deux contacts centraux. L'avantage de la technique "quatre points" est qu'elle permet de s'affranchir des résistances de contact, les contacts d'injection de courant étant différents et éloignés des contacts de mesure de tension. De plus, afin d'éliminer la résistance parasite dû à l'effet thermoelectrique produit dans les fils conducteurs entre le point de mesure sur l'échantillon (à une température  $T$ ) et le point sur le support de mesure (à une température  $T_s < T$ ), les mesures sont réalisées pour des valeurs de courant  $V(+I)$  et  $V(-I)$  et la valeur de la résistance est donnée par :

$$R_T = \frac{|V_{(+I)} - V_{(-I)}|}{|2I|} \quad (2.4)$$

Où  $V_{(+I)} = V_{resistif} + V_{parasite}$  et  $V_{(-I)} = -V_{resistif} + V_{parasite}$ .

Pour réaliser expérimentalement ces mesures, deux possibilités sont envisagées : la mesure en continu et la précédente formule est directement applicable ou bien l'utilisation d'un PPMS qui mesure à 7 Hz, ce qui revient également à l'élimination de la résistance parasite.

Le dépôt de plots d'argent (ou d'or par exemple) sur le film (voir Fig. 2.12) par évaporation thermique au travers d'un masque est nécessaire pour réaliser les mesures. Il faut ensuite réaliser les contacts entre le film (plots) et le support de mesure. Ces contacts sont réalisés par microsoudure à l'aide d'une machine à ultra-sons (West Bond modèle 7674D) permettant une soudure précise des fils d'amenée de courant en alliage aluminium-silicium AlSi<sub>1%</sub> d'un diamètre de  $20\mu m$ . Cette méthode permet d'obtenir des contacts précis d'une très grande propreté, ayant une bonne tenue mécanique lors du refroidissement sous champ magnétique jusqu'à basse température.

Les mesures de résistance sont effectuées avec un appareil de type PPMS (Physical Properties Measurements System de Quantum Design). Une bobine supraconductrice permet d'appliquer un champ de -7 à +7 Teslas, la température peut varier au cours de la mesure entre 2 et 400 K. La sensibilité de l'appareil permet de mesurer des résistances comprises entre  $10^{-4}\Omega$  et  $10^7\Omega$ . Dans le cas où la résistance du matériau est plus importante, il faut utiliser un électromètre externe, car l'impédance d'entrée du voltmètre doit être très supérieure à la résistance de l'échantillon entre les deux points de mesures de tension. Deux configurations sont utilisées pour mesurer la résistance sous l'effet d'un champ magnétique : en champ parallèle ou en champ perpendiculaire au plan du substrat. Dans le cas de nos mesures classiques de résistance la configuration adoptée est celle du champ perpendiculaire au plan du substrat.

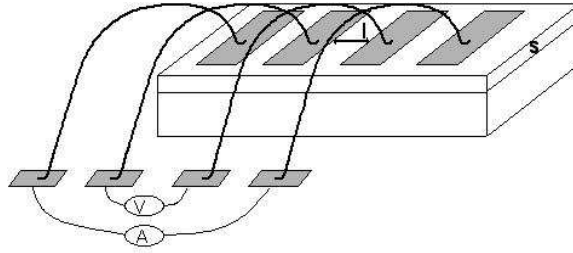


FIG. 2.12 – Schéma du montage en mesure 4 points.

Dans le cas de mesures 4 points, on parle de résistance longitudinale  $R_{xx}$  car la mesure de tension est effectuée parallèlement au courant injecté, de densité  $\vec{j}$ .

**2.2.4.1.2 Facteurs de forme** La résistivité d'un échantillon est calculée à partir de la résistance à laquelle un facteur de forme  $f$  ou facteur géométrique est multiplié. Ce dernier est très important car suivant la manière dont il est déterminé la résistivité en sera changée d'autant.

En considérant que l'échantillon est un morceau d'un plan infini et une répartition des équipotentiels uniforme sur l'échantillon entre les deux plots de mesure, la résistivité calculée de façon simple et classique, est donnée par :

$$\rho = R \cdot f = \frac{R \cdot S}{d} \quad (2.5)$$

où  $\rho$  la résistivité,  $R$  la résistance,  $d$  la distance entre les plots centraux et  $S$  la section délimitée par la longueur  $L$  (perpendiculaire à la direction des contacts) et  $t$  l'épaisseur du film.

Si l'on considère un échantillon de taille finie, alors la répartition des équipotentiels peut ne pas être uniforme sur l'échantillon et entre les plots de mesures, due aux effets de bords. Cette configuration a été étudiée particulièrement dans le cas des semi-conducteurs mais il est indépendant du type de conducteur.[98] La résistivité est alors calculée à l'aide d'un facteur correctif  $G$  qui est une fonction de la géométrie de l'échantillon, de la position des contacts sur l'échantillon et de l'espace entre les contacts où se mesure la tension résultante.[98] La résistivité est alors donnée par :

$$\rho = R \cdot G = R \cdot t \cdot \frac{\pi}{\ln 2} \cdot R_1 \left( \frac{L}{d}, \frac{l}{L} \right) \quad (2.6)$$

où  $\rho$  est la résistivité,  $R$  la résistance,  $t$  l'épaisseur,  $L$  la longueur,  $l$  la largeur du film et  $d$  la distance entre les contacts, le coefficient  $R_1$  est extrait de la Réf. [98] et est compris entre 0 et 1 (voir Fig. 2.13).

**2.2.4.1.3 Magnétoresistance** La magnétoresistance (MR) est la propriété de présenter une évolution de la résistance lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique. Cette magnétoresistance est mesurable sur les échantillons étudiés. Pour cela, la température est fixée et l'évolution de  $R$  est mesurée en fonction du champ magnétique  $H$  appliqué. La magnétoresistance est alors donnée par :

$$R_1\left(\frac{b}{s}, \frac{a}{d}\right)$$

$\frac{b}{s}$	$\frac{a}{d} = 1$	$\frac{a}{d} = 2$	$\frac{a}{d} = 3$	$\frac{a}{d} \geq 4$
1			0,2204	0,2205
1,25			0,2751	0,2751
1,5		0,3263	0,3286	0,3286
1,75		0,3794	0,3803	0,3803
2		0,4292	0,4297	0,4297
2,5		0,5192	0,5194	0,5194
3	0,5422	0,5957	0,5958	0,5958
4	0,6870	0,7115	0,7115	0,7115
5	0,7744	0,7887	0,7888	0,7888
7,5	0,8846	0,8905	0,8905	0,8905
10	0,9313	0,9345	0,9345	0,9345
15	0,9682	0,9696	0,9696	0,9696
20	0,9822	0,9830	0,9830	0,9830
40	0,9955	0,9957	0,9957	0,9957
$\infty$	1	1	1	1

FIG. 2.13 – Variation de  $R_1$  en fonction de la géométrie de l'échantillon, avec  $a=l$ ,  $s=d$  et  $b=L$ . [98]

$$MR(\%) = \frac{\Delta R}{R_H} \cdot 100 = \frac{R_H - R_0}{R_H} \cdot 100 \quad (2.7)$$

où  $R_0$  est la résistance en champ magnétique nul et  $R_H$  est la résistance sous champ magnétique  $H$ .

#### 2.2.4.2 Mesures d'effet Hall

Lorsqu'un courant traverse un matériau semi-conducteur ou conducteur, et si un champ magnétique d'induction  $B$  est perpendiculaire au sens de passage du courant, une tension, appelée tension de Hall, proportionnelle au champ magnétique et au courant apparaît sur les faces latérales du matériau. Cette tension est également proportionnelle à la vitesse de déplacement des porteurs de charge. Les électrons sont donc soumis à une force de Lorentz qui induit leur déplacement et leur concentration sur l'un des côtés du matériau ainsi qu'un déficit de charges négatives du côté opposé. Cette distribution de charge donne naissance à la tension de Hall  $V_H$  ainsi qu'à un champ électrique  $E_H$ .

Les mesures ont été effectuées avec un appareil de type PPMS pour des points de températures fixes compris entre 2 et 300 K. L'évolution de la résistance  $R_{xy}$  a été mesurée en faisant varier le champ magnétique de -7 à +7 Teslas. On parle ici de résistance transverse  $R_{xy}$  puisque la tension est mesurée perpendiculairement au courant injecté (Fig. 2.14(c)).

La configuration utilisée pour caractériser les films est la configuration Van der Pauw (Fig. 2.14(a, b)). [99] Des plots en argent ont été déposés aux quatre coins des films au travers d'un masque par évaporation thermique. Cette configuration permet de s'affranchir de tout facteur correctif géométrique.

La résistance mesurée par effet Hall est égale à :

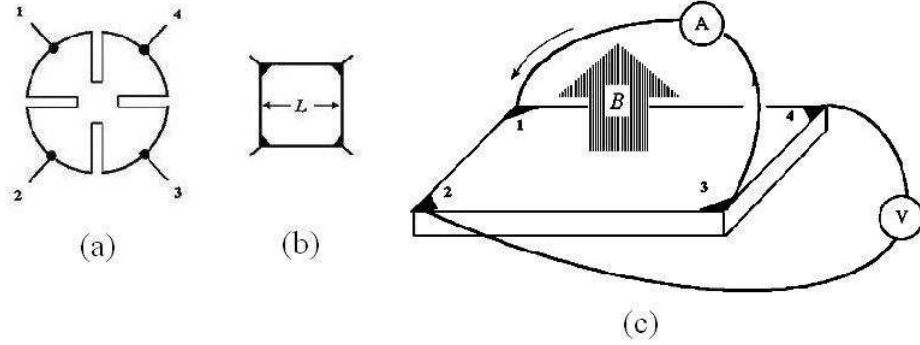


FIG. 2.14 – Configurations Van der Pauw et dispositif des mesures d'effet Hall.

$$R = R_{xy} + \alpha R_{xx} \quad (2.8)$$

Le premier terme  $R_{xy}$  est la résistance transverse, proportionnelle à l'induction magnétique appliquée  $B$ , le second terme correspond à une faible contribution de la résistance longitudinale  $R_{xx}$  due au désalignement des contacts. Soit :

$$R = R_{xy} + \alpha R_{xx} = R_{xy} + R_0 + b_2 H^2 \quad (2.9)$$

avec  $R_0$  la résistance due au désalignement des contacts et  $b_2 H^2$  à la magnétorésistance longitudinale, en considérant une magnétorésistance normale dans l'échantillon comme dans les métaux. Dans les oxydes, une magnétorésistance anormale est souvent observée impliquant d'autres termes que  $b_2 H^2$ .

Les courbes mesurées peuvent être donc interprétées de la manière suivante :

$$R = R_0 + b_1 H + b_2 H^2 \quad (2.10)$$

Le coefficient de Hall est alors déterminé comme :

$$R_H = b_1 t = \frac{t V_H}{BI} = \frac{t R_{xy}}{B} \quad (2.11)$$

où  $t$  est l'épaisseur,  $V_H$  est la tension de Hall,  $B$  l'induction magnétique et  $I$  le courant.

On en déduit alors le nombre de porteurs  $n$  et la mobilité  $\mu_H$  :

$$n = \pm \frac{1}{q R_H} \quad (2.12)$$

$$\mu_H = \frac{|R_H|}{\rho} \quad (2.13)$$

où  $\rho$  est la résistivité à la température donnée et  $q$  la charge des porteurs ( $1.6 \cdot 10^{-19}$  C). Le signe du coefficient  $R_H$  dépend des porteurs électrons ou trous.

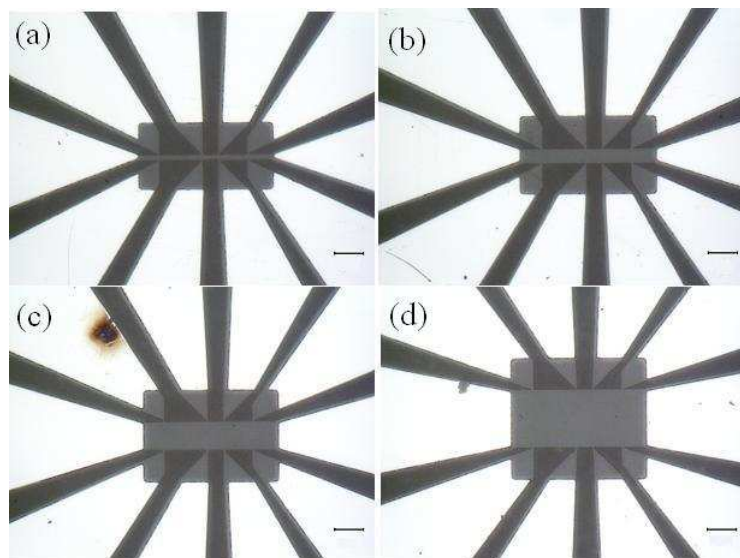


FIG. 2.15 – Photos de quatres microponts de différentes largeurs 20 (a), 50 (b), 100 (c) et 200  $\mu\text{m}$  (d) dans un film mince de  $\text{V}_2\text{O}_3$ , l'échelle représente 100  $\mu\text{m}$ .

### 2.2.4.3 Mesures locales à l'aide de micropont

Les microponts de films de  $\text{V}_2\text{O}_3$  étudiés ont été préparés en collaboration avec le Dr Laurence Méchin du laboratoire GREYC de Caen. Les échantillons ont tout d'abord été recouverts d'une couche d'argent ou or qui constituent les futurs contacts. La mise en forme des motifs ou plots a été effectuée par photolithographie de contact en lumière UV avec une résine photosensible positive. Puis, la gravure des plots a été réalisée par une solution de KI. Ensuite, on répète ces étapes, résinage, insolation et révélation, pour graver le micropont dans le film. Enfin une gravure ionique ou "sèche" est réalisée afin de ne garder à la surface du substrat que les zones de films constituant les microponts et les contacts.

Les films étudiés à l'aide de ces sondes locales présentent des microponts de largeurs différentes 20, 50, 100 et 200  $\mu\text{m}$  (voir Fig. 2.15). Sur le même motif, quatre prises de tension situées de chaque côté du pont permettent de former cinq différentes longueurs (50, 100, 150, 200 et 300  $\mu\text{m}$ ). En contactant deux plots opposés, des configurations de Hall sont réalisables. Les mesures sont ensuite effectuées de façon classique avec un PPMS.

### 2.2.4.4 Mesures de résistivité à très basses températures

Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec le Dr Pierre Rodière du Laboratoire de la Matière Condensée aux Basses Températures (MCBT) à Grenoble. Le cryostat utilisé est à  $\text{He}^3$  pompé, permettant ainsi de descendre jusqu'à environ 0.4 K. Les fils utilisés pour réaliser les contacts sont en or car les fils utilisés classiquement en aluminium-silicium sont supraconducteurs 1.2 K, ce qui provoque une anomalie sur les courbes de résistivités.



### 2.2.5 Mesures de magnétisme

Les mesures d'aimantation sont réalisées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device : détecteur supraconducteur à interférence quantique). Il s'agit d'un anneau supraconducteur avec deux zones isolantes de faible épaisseur. Le principe de fonctionnement est basé sur l'effet tunnel des porteurs du courant supraconducteur (l'effet Josephson) soumis à un champ magnétique à travers ces zones isolantes (dites jonctions normales ou liaisons faibles). Cet anneau est un instrument très sensible pour la détection de très faibles variations spatiales de flux magnétique.

Un magnétomètre à SQUID en continu utilise 2 jonctions Josephson. Une mesure consiste à déplacer un échantillon dans trois bobines captrices (double gradientmètre), à une température donnée et dans un champ magnétique homogène. Les bobines du gradientmètre sont très exactement compensées. Lorsqu'on introduit un échantillon dans le gradientmètre, le champ magnétique est perturbé et produit une variation de flux magnétique, qui induit un courant dans les bobines du gradientmètre. On réalise ainsi en déplaçant l'échantillon d'un bout à l'autre du gradientmètre, une intégration de flux. Un transformateur de flux permet de transmettre le signal issu du gradientmètre au SQUID. L'amplitude du signal mesuré est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon.

Pour mesurer correctement l'aimantation de films il faut s'affranchir au maximum des effets du champ démagnétisant. Celui-ci dépendant d'un facteur de forme, les mesures se font systématiquement avec le champ parallèle au plan du film. L'appareil utilisé au laboratoire est un appareil commercial de Quantum Design, modèle MPMS-5. Les bobines permettent d'appliquer un champ uniforme compris entre -7 et +7 Teslas, avec une gamme de température accessible de 2 à 400 K. En pratique, la sensibilité de la détection est de  $10^{-6}$  emu (electromagnetic unit). On peut ainsi reconstruire les courbes d'aimantation en fonction de la température et en fonction du champ magnétique appliqué à une température fixée.

## Chapitre 3

# Etude de la croissance et des propriétés structurales et microstructurales de films de $V_2O_3$

*Dans ce chapitre seront détaillées la croissance et la stabilisation de l'oxyde  $V_2O_3$  sous forme de films minces aux propriétés métalliques particulières. L'étude structurale par diffraction des rayons X et l'étude de l'état de surface seront également présentées ainsi qu'une discussion sur les différents facteurs influençant les propriétés structurales.*

### 3.1 Résumé du travail effectué précédemment au laboratoire sur $V_2O_3$

Le travail sur les films minces de  $V_2O_3$  a débuté au laboratoire en 2004 au cours de la thèse de S. Autier-Laurent.[100, 101] Ce paragraphe rappelle les résultats obtenus durant ce travail.

L'objectif était de stabiliser le composé  $V_2O_3$  sous forme de film mince et d'observer l'effet de cette mise en forme sur les différentes propriétés physiques et structurales. Lorsque l'on souhaite déposer un matériau par ablation laser pulsé, il est nécessaire de choisir la composition de la cible et la nature du substrat.

Dans le cas de  $V_2O_3$ , au regard du diagramme d'Ellingham des oxydes de vanadium et des domaines de stabilité des différents composés,[100] deux possibilités ont été envisagées quant au choix de la cible :

- utilisation d'une cible céramique du composé  $V_2O_5$
- utilisation d'une cible de vanadium métallique

L'utilisation d'une cible métallique augmente la probabilité de formation de droplets et ainsi l'hétérogénéité de composition à la surface du film.[102] De plus, le transfert de l'oxygène dans le plasma s'effectue mal durant la croissance du film (le procédé d'ablation laser est réducteur), l'augmentation du degré d'oxydation du vanadium de  $V^0$  à  $V^{3+}$  est alors difficile. Le choix de  $V_2O_5$  s'est avéré être une bonne option puisque qu'en contrôlant la réduction au cours du processus en utilisant de l'argon, la croissance de films de  $V_2O_3$  est alors possible.

Le choix du substrat s'est avéré facilité car le composé massif  $V_2O_3$  à température ambiante présente la même structure rhomboédrique que le saphir  $Al_2O_3$  de groupe d'espace  $R\bar{3}c$  et des paramètres légèrement différents :

- $V_2O_3$   $a=4.951 \text{ \AA}$  et  $c=14.003 \text{ \AA}$
- $Al_2O_3$   $a=4.758 \text{ \AA}$  et  $c=12.991 \text{ \AA}$

Ce matériau permet d'envisager une croissance épitaxiale avec les axes  $a$ ,  $b$  et  $c$  du film respectivement parallèles à ceux du substrat.

Durant le travail de S. Autier-Laurent, des conditions de synthèse de films de  $V_2O_3$  avaient été déterminées et correspondaient à :

- Rampe en température avant dépôt :  $10 \text{ K min}^{-1}$  jusqu'à la température de dépôt de  $650^\circ\text{C}$
- Pression partielle au cours du dépôt :  $0.02 \text{ mbar}$  d'argon
- Distance cible-substrat :  $51 \text{ mm}$
- Paramètres du laser : fréquence  $3 \text{ Hz}$  et énergie  $231 \text{ mJ}$
- Conditions de refroidissement :  $10 \text{ K min}^{-1}$  et sous vide pour les films de type 1,  $10 \text{ K min}^{-1}$  et sous  $0.02 \text{ mbar}$  d'argon pour les films de type 2, et  $10 \text{ K min}^{-1}$  et sous  $0.2 \text{ mbar}$  d'argon pour les films de type 3.

Il apparaît que suivant les conditions de refroidissement, différents types de comportements (1, 2 et 3) structuraux et électriques, sont observés (Fig. 3.1) Les auteurs ont montré une corrélation entre les types et les paramètres structuraux (en particulier le paramètre cristallographique  $c$ , paramètre perpendiculaire à la surface du film). Les trois types de films obtenus présentent les caractéristiques suivantes :

▷ Les films de type 1 sont obtenus après un refroidissement sous vide. L'évolution de la résistivité en fonction de la température présente une transition métal-isolant à  $170 \text{ K}$  avec un

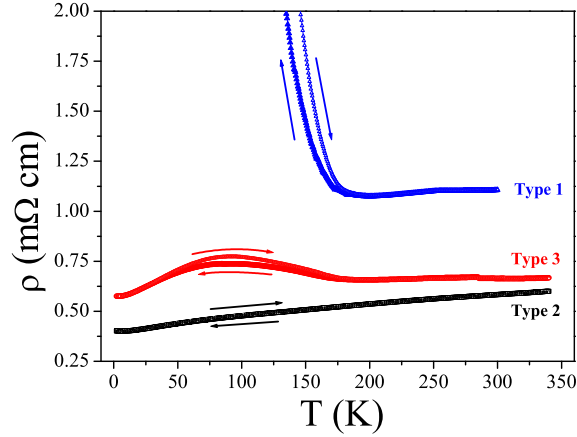


FIG. 3.1 – Evolution de la résistivité en fonction de la température pour trois films de  $V_2O_3$  (épaisseur 1000 Å) obtenus pour différentes conditions de refroidissement.[100]

faible hystérésis de largeur 10/15 K. Le paramètre cristallographique  $c$  de ces films de type 1 est plus faible que celui du matériau massif ( $c_{massif}=14.003$  Å) avec  $13.90$  Å  $< c < c_{massif}$ . Les propriétés de transport de ces films rappellent celles observées pour le composé massif.

▷ Les films de type 2 sont obtenus après un refroidissement sous 0.02 mbar d'argon. L'évolution de la résistivité en fonction de la température est quant à elle complètement différente, le comportement est métallique sur toute la gamme de température mesurée. Un faible hystérésis est cependant observé autour de 75 K. La transition métal-isolant, observée pour le composé massif, est alors supprimée. Le paramètre  $c$  mesuré est dans ce cas plus grand que celui du matériau massif, il est compris dans l'intervalle  $14.02$  Å  $< c < 14.07$  Å.

▷ Les films de type 3 sont obtenus après un refroidissement sous 0.2 mbar d'argon. L'évolution de la résistivité en fonction de la température rappelle celle observée dans les films type 2 mais avec un hystérésis beaucoup plus marqué dès 170 K. Le paramètre hors du plan  $c$  mesuré de ces films de type 3 est le plus élevé des trois types avec  $14.08$  Å  $< c < 14.10$  Å.

Les films de type 2, qui présentent le comportement le plus original par rapport au comportement du composé massif, ont fait l'objet de plus amples investigations. Un comportement typique de systèmes à électrons corrélés ou liquide de Fermi est observé dans cette gamme de température où la résistivité suit une loi linéaire en  $T^2$  et dont le coefficient directeur représente les corrélations électron-électron. Des analyses XPS et une étude de microscopie électronique en transmission sur ces films de type 2 ont été effectuées. Elles mettent en évidence le degré moyen d'oxydation  $+III$  du vanadium et la structure rhomboédrique  $R\bar{3}c$  des films à température ambiante. De tels comportements structuraux et électriques sont supposés être reliés à la contrainte exercée par le substrat sur le film.

L'étude des films métalliques de  $V_2O_3$  est l'objet du travail présenté dans ce manuscrit. Au regard du précédent travail, de nombreux points restent à discuter et comme nous l'avons décrit au chapitre I, les effets de non-stoechiométrie modifient fortement les propriétés. L'objet

du paragraphe suivant est ainsi de confirmer que l'oxyde de vanadium stabilisé sous forme de films minces métalliques est bien le sesquioxyde de vanadium  $V_2O_3$ .

## 3.2 Stabilisation de films minces de $V_2O_3$

### 3.2.1 Les différents oxydes de vanadium

Une grande diversité d'oxydes de vanadium peut être stabilisée par différentes méthodes de synthèse et sous différentes formes. Le rapport entre le nombre d'atomes de vanadium et d'oxygène dans la formule élémentaire différencie ces oxydes. Le tableau 3.1 répertorie ces différents composés et leur rapport  $V/O$ . Ces composés ont des compositions très proches et il est possible de passer de l'un à l'autre lors de la synthèse par oxydation ou réduction. Par exemple, comme nous l'avons précisé dans le chapitre I pour le composé non-stoechiométrique  $V_{2-y}O_3$ , au delà de la valeur  $y \sim 0.04$ , une seconde phase  $V_3O_5$  est stabilisée. Autant il semble aisé de passer d'une composition à une autre, autant ces différents composés présentent des caractéristiques structurales très différentes.  $V_2O_3$  et  $V_3O_5$  n'ont, par exemple, pas de relation groupe/sous-groupe structuraux. Ces oxydes présentent cependant des similitudes au regard de leurs propriétés de transport, ils présentent presque tous une transition métal-isolant dont la température varie suivant le composé.

Nom	Rapport $V/O$	$T_{MI}$ (K)	Groupe d'espace
VO	1.00	125	$Fm\bar{3}m$ (n°225)
$V_2O_3$	0.67	150	$R\bar{3}c$ (n°167)
$V_3O_5$	0.60	430	$P12_1/n1$ (n°14)
$V_4O_7$	0.57	250	$A\bar{1}$ (n°2)
$V_5O_9$	0.56	135	$P\bar{1}$ (n°2)
$V_6O_{11}$	0.55	170	$P\bar{1}$ (n°2)
$V_7O_{13}$	0.54	métallique	$P\bar{1}$ (n°2)
$V_8O_{15}$	0.53	70	$P\bar{1}$ (n°2)
VO <sub>2</sub>	0.50	340	$C12/m1$ (n°12)
$V_{12}O_{26}$	0.46	150	$C12/m1$ (n°12)
$V_3O_7$	0.43	isolant	$C12/c1$ (n°15)
$V_2O_5$	0.40	isolant	$Pmmn$ (n°59)

TAB. 3.1 – Rapport  $V/O$ , température de la transition métal-isolant  $T_{MI}$  et groupe d'espace des différents oxydes de vanadium.

La connaissance du groupe d'espace et des propriétés de transport, notamment la température de transition métal-isolant, doivent permettre d'identifier l'oxyde de vanadium.

### 3.2.2 Réduction du composé $V_2O_5$

Depuis les années 1970, l'oxyde de vanadium  $V_2O_5$  est utilisé comme précurseur pour synthétiser le composé  $V_2O_3$  que ce soit sous forme de poudre polycristalline ou de monocristal. McWhan *et coll* reportent en 1973 la synthèse de cristaux de  $V_2O_3$  par réduction de  $V_2O_5$  avec du nitrure de vanadium VN.[30] Dans la continuité, Ueda *et coll* en 1980 préparent à

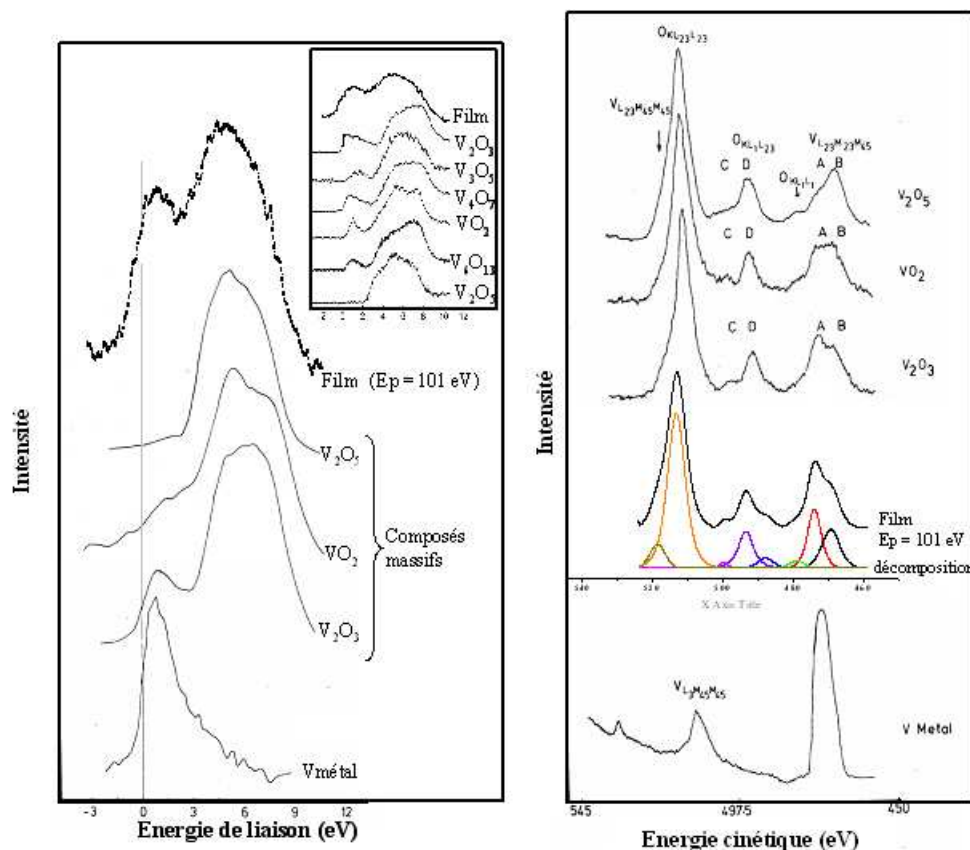


FIG. 3.2 – Comparaison de la bande de valence (à gauche) et du spectre des transitions Auger (à droite) d'un film métallique avec la littérature, à température ambiante.[104]

la fois des échantillons de  $V_2O_3$  polycristallin stoechiométrique par réduction de  $V_2O_5$  sous flux de  $H_2$  pendant 3 jours à  $800^\circ C$  et des échantillons non-stoechiométriques de  $V_2O_{3+x}$  par mélange de  $V_2O_3$  et de  $V_2O_5$ . [46] Des monocristaux de  $V_2O_3$  ont été obtenus par Nichols *et coll* par méthode Czochralski ou également par réduction de  $V_2O_5$ . [103] La réduction de  $V_2O_5$  a donc déjà fait ses preuves depuis de longues dates et n'est pas problématique pour stabiliser le composé  $V_2O_3$ , sous forme de films minces car la réduction est facilitée par le procédé réducteur qu'est l'ablation laser.

### 3.2.3 Analyse XPS d'un film métallique

Des analyses par spectroscopie de photoélectrons X ont été effectuées à température ambiante sur un film mince métallique. Les résultats obtenus sont présentés figure 3.2, [100] et sont comparés à d'autres résultats présents dans la littérature sur divers oxydes de vanadium. [104]

D'après l'allure de la bande de valence du film et de son spectre de transition Auger, le degré d'oxydation moyen du vanadium est de  $+III$ , sachant que les limites de résolution de la technique sont de  $\pm 5\%$ . Une légère non-stoechiométrie, de quelques pourcents, n'est pas donc visible par cette technique. Ces observations indiquent que le film étudié a une composition proche de  $V_2O_3$ .

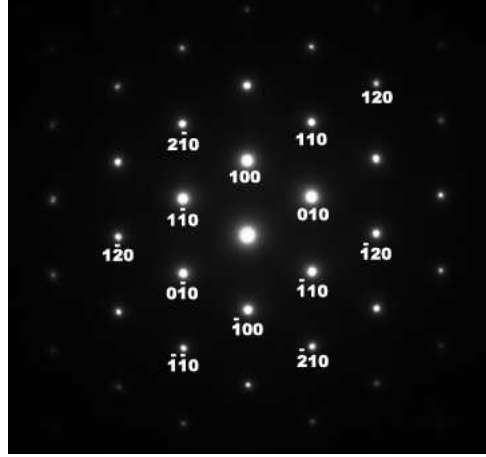


FIG. 3.3 – Cliché de diffraction électronique d'un film de  $V_2O_3$  enregistré selon la direction  $[001]$  à la température ambiante, le substrat  $Al_2O_3$  n'est pas observé.

Une preuve de la métallicité, à température ambiante, de ce film étudié est également donnée par le spectre de la bande de valence (Fig. 3.2, à gauche). En effet, il est possible d'observer qu'il existe des niveaux de la bande de valence au niveau de Fermi (pour une énergie de liaison de 0 eV). Une forte différence est observée entre la bande de valence du film et celle de  $V_2O_5$  qui n'a pas de niveaux à l'énergie de Fermi et qui est par conséquent isolant.

### 3.2.4 Diffraction électronique d'un film métallique

Le cliché de diffraction d'un film métallique est présenté figure 3.3 et est enregistré selon la direction  $[001]$  où seul le film est observable (pas le substrat). Les taches sont intenses, aucune tache supplémentaire n'est observée autres que celles étant indexées dans la maille hexagonale correspondant au groupe d'espace  $R\bar{3}c$ . Ce cliché montre que le film métallique présente une bonne cristallisation, sans déformation visible de la maille. Le paramètre cristallographique  $a$ , paramètre dans le plan, calculé à l'aide de ce cliché dans l'indexation hexagonale ( $1/d_{100} = \sqrt{4/(3a^2)}$ ) est d'environ 4.95 Å, valeur proche de celle du composé massif ( $a=4.951$  Å).

Ce cliché d'un film métallique est en accord avec la description hexagonale de la maille rhomboédrique  $R\bar{3}c$  du composé massif  $V_2O_3$ .

### 3.2.5 Conclusions

La stabilisation de la composition  $V_2O_3$  ainsi que la structure  $R\bar{3}c$  associée peut ainsi s'avérer délicate. Comme nous l'avons vu au chapitre I, l'effet de l'application d'une pression hydrostatique autant que l'effet d'une faible non-stoechiométrie peuvent complètement modifier les propriétés. A priori, ces deux effets peuvent jouer dans les films étudiés. En effet, le désaccord paramétrique, la présence de domaines peuvent être le résultat de la contrainte induite par le substrat sur le film. De plus, un léger écart à la stoechiométrie idéale est également possible, même si l'oxyde  $V_2O_3$  est stabilisé, un écart de 1% par exemple est envisageable. L'influence de ces facteurs sur la métallicité des films étudiés sera à de nombreuses reprises

discutée. Des mesures d'effet Hall et des calculs de nombre porteurs seront détaillés au chapitre IV afin d'étayer cette discussion.

### 3.3 Conditions de synthèse de films métalliques

Les conditions de synthèse des films minces de  $V_2O_3$  ont été optimisées afin d'être utilisées couramment et d'être reproductibles. Elles correspondent à :

- Vide limite de l'enceinte avant montée en température :  $5.10^{-7}$  mbar
- Rampe en température avant dépôt :
  - ↔  $20 \text{ K min}^{-1}$  jusqu'à  $400^\circ\text{C}$
  - ↔ 20 min à  $400^\circ\text{C}$
  - ↔  $10 \text{ K min}^{-1}$  jusqu'à la température de dépôt de  $650^\circ\text{C}$
- Pression partielle au cours du dépôt : 0.02 mbar d'argon
- Distance cible-substrat : 51 mm
- Substrat utilisé :  $Al_2O_3$  orienté (0001)
- Cible utilisée :  $V_2O_5$  céramique
- Paramètres du laser : fréquence 3 Hz et énergie 231 mJ correspondant à une fluence sur la cible de  $3.4 \text{ J cm}^{-2}$
- Conditions de refroidissement :  $10 \text{ K min}^{-1}$  jusqu'à température ambiante sous pression partielle 0.02 mbar d'argon

Ces conditions permettent une bonne cristallisation du  $V_2O_3$  sous forme de film mince sur le saphir. Suivant le nombre d'impulsions laser envoyées sur la cible, l'épaisseur du film varie. Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur des films sur les propriétés, il est nécessaire de mesurer et de calibrer ce paramètre.

### 3.4 Estimation de l'épaisseur

Deux méthodes permettent une estimation de l'épaisseur : une méthode directe mécanique avec un profilomètre de surface Dektak<sup>3</sup>ST et une méthode indirecte à l'aide des données obtenues par diffraction des rayons X.

Lors des mesures mécaniques au profilomètre, la pointe du profilomètre détecte les moindres variations de hauteurs à la surface de l'échantillon. Une marche est alors réalisée pour faciliter la mesure à la surface de l'échantillon, entre une zone du film et l'autre uniquement du substrat. La hauteur de la marche qui existe entre la surface du film déposé et celle du substrat est ainsi mesurée. Deux possibilités permettent la création d'une telle marche : l'utilisation d'un cache protégeant une partie du substrat pendant le dépôt et laissant ainsi une partie vierge ; ou bien la gravure par attaque à l'acide nitrique concentré d'une partie du film pendant que l'autre partie est protégée. Ces deux techniques, pré-dépôt et post-dépôt, permettent une estimation de l'épaisseur. L'incertitude sur ces mesures est de l'ordre de 50-100 Å, la gamme d'épaisseur étudiée par cette technique doit être suffisamment élevée, 400-500 Å minimum, pour avoir une valeur la plus précise possible. Il est également nécessaire de faire des statistiques pour valider des résultats. Il apparaît que dans les conditions utilisées, pour une



énergie de 231 mJ et pour 2555 impulsions, l'épaisseur déposée, donnée par le profilomètre, est de 390 Å ( $\pm 50$  Å) on dépose environ 0.15 Å/pls.

Il est aussi possible d'utiliser la diffraction des rayons X, de manière complémentaire, pour estimer d'après la largeur à mi-hauteur des réflexions, l'épaisseur des films. En effet, en condition de diffraction, les rayons X diffusés par chaque noeud du réseau sont en phase et produisent une interférence constructive. Si l'on s'écarte légèrement des conditions de diffraction, l'onde diffusée par un noeud sera en opposition de phase avec l'onde diffusée par un autre noeud ; les noeuds dont les ondes s'annulent seront d'autant plus éloignés que le déphasage entre chaque noeud est faible, donc que l'on est proche des conditions de diffraction.

Si l'échantillon est de taille finie, lorsque l'on se trouve très proche des conditions de diffraction, la distance entre les noeuds dont les ondes s'annulent, est alors supérieure à la taille de l'échantillon. On a donc de l'intensité là où il ne devrait y avoir que le bruit de fond. Ce phénomène explique la largeur de la réflexion induite par l'épaisseur du film. Cependant tous les films minces n'entrent pas dans la classe d'éléments de taille finie. A partir de 300-400 Å, une déviation à ce principe ( $\lambda < t$ ) est observée ; il sera donc utilisé pour les films d'épaisseur  $t < 300$  Å.

Le principe utilisé est celui des réflexions multiples,[105] en considérant que le film est homogène sur l'épaisseur et qu'il représente ainsi un domaine cohérent constitué de  $N$  périodes ou  $N$  mailles. La réflexion utilisée est dans ce cas la réflexion centrale, sans tenir compte des réflexions satellites. L'équation 3.1 permet d'évaluer l'intensité de la réflexion théorique pour chaque valeur d'angle donnée et ainsi de comparer l'allure des réflexions calculées et expérimentales pour différentes valeurs d'épaisseur  $t$ .

$$I = I_0 \left[ \frac{\sin\left(\frac{2\pi N c \sin\theta}{\lambda}\right)}{\sin\left(\frac{2\pi c \sin\theta}{\lambda}\right)} \right]^2 \quad (3.1)$$

dans cette formule,  $I$  est l'intensité calculée pour un angle  $\theta$  en radian,  $c$  le paramètre de maille perpendiculaire au plan du substrat,  $N$  le nombre de maille suivant la précédente direction et le facteur  $Nc$  correspond ainsi à l'épaisseur  $t$  du film.

Cependant la largeur à mi-hauteur d'une réflexion dépend, en plus de l'épaisseur, de la largeur résiduelle due à l'appareillage et au désordre. Le désordre des films est évalué à l'aide de rocking-curve, il sera détaillé ultérieurement, mais il est suffisamment faible pour permettre ici l'utilisation de ce principe. Quant à la largeur induite par l'appareillage, elle est négligeable, en effet quand on regarde la réflexion 006 du substrat (Fig. 3.4 à droite), la largeur à mi-hauteur  $w$  est beaucoup plus faible que celle mesurée sur les films,  $w = 0.028^\circ$ .

Figure 3.4 à gauche, on peut observer la réflexion 006 d'un film de  $V_2O_3$  ainsi que la réflexion calculée à l'aide de la formule 3.1. Les paramètres utilisés pour la simulation sont  $c=14.035$  Å et  $N=16$ , ce qui permet un bon accord entre les deux réflexions et particulièrement de leur largeur à mi-hauteur. L'épaisseur ainsi estimée est de 225 Å plus ou moins deux mailles soit 28 Å, car pour  $N=15$  et  $N=17$ , les réflexions se superposent également mais s'éloignent de la position idéale.

La figure 3.5 présente pour une partie des films étudiés, l'épaisseur  $t$  estimée en fonction du nombre d'impulsions laser qui ont frappé la cible lors du dépôt. Pour les épaisseurs  $t < 300$  Å, l'estimation est extraite de la diffraction de rayons X, pour les épaisseurs supérieures l'épaisseur est extraite de la calibration au profilomètre. On observe une évolution relativement

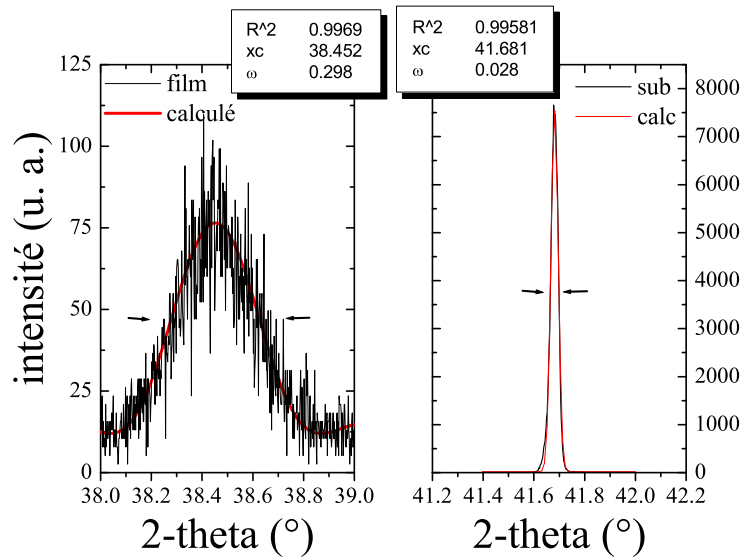


FIG. 3.4 – Comparaison réflexion expérimentale et réflexion simulée pour un film de 225 Å ( $\pm 28$  Å) et son substrat, les largeurs à mi-hauteurs sont données par  $w$ .

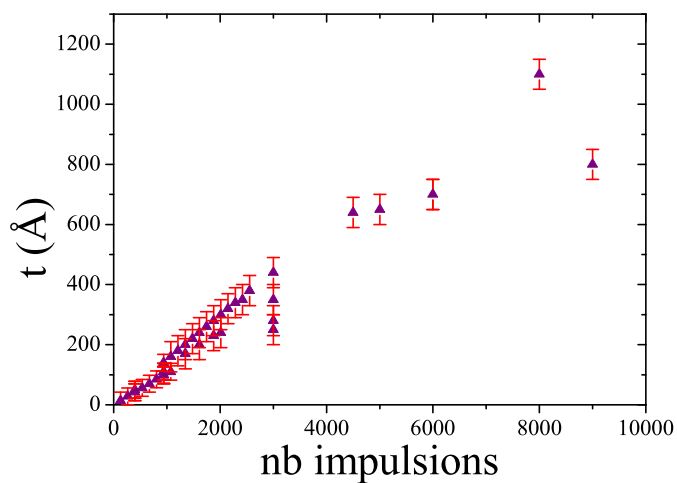


FIG. 3.5 – Evolution de l'épaisseur  $t$  en fonction du nombre d'impulsions laser.

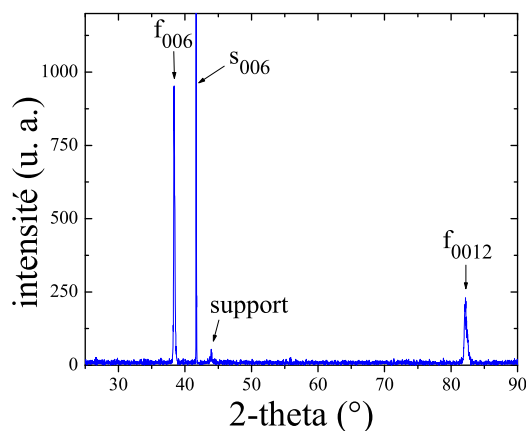


FIG. 3.6 – Diagramme de diffraction des rayons X d'un film (noté  $f$ ) de  $V_2O_3$  ( $t=1100 \text{ \AA}$  ( $\pm 50 \text{ \AA}$ )) sur le substrat  $Al_2O_3$  (noté  $s$ ).

linéaire de  $t$  avec le nombre d'impulsions laser, la régression linéaire conduit à une équation  $y=21.6+0.11x$ .<sup>1</sup>

### 3.5 Etude structurale par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été effectuée de manière systématique sur tous les films afin d'obtenir des informations à l'échelle macroscopique sur la structure, les paramètres de maille et la qualité cristalline des films. Les paramètres de maille des films de  $V_2O_3$  sont calculés à partir des distances interréticulaires et de la formule 3.2 pour un système hexagonal :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (3.2)$$

Sur les diagrammes de diffraction des rayons X en mode  $\theta - 2\theta$  des films de  $V_2O_3$ , enregistrés pour des valeurs comprises entre  $25^\circ$  et  $90^\circ$  (Fig. 3.6), on observe la réflexion 006 du substrat à  $41.68^\circ$  ainsi que les réflexions du film, uniquement. Aucune autre phase cristalline n'est observée.

Les conditions d'existence des réflexions du groupe d'espace  $R\bar{3}c$  sont  $-h+k+l = 3n$ . Si le film est effectivement orienté avec ses directions  $a$ ,  $b$  et  $c$  respectivement parallèles à celles du substrat orienté  $c$ , on observe alors en diffraction des rayons X des réflexions de type  $00l$  avec  $l = 3n$ . Les angles  $2\theta$  correspondant aux distances inter-réticulaires des réflexions indexées 003, 006, 009 et 0012 sont  $18.99^\circ$ ,  $38.54^\circ$ ,  $59.34^\circ$  et  $82.61^\circ$ , la réflexion la plus intense étant la 006. Sur le diffractogramme présenté figure 3.6 les réflexions les plus intenses observées correspondant aux films sont les réflexions 006 et 0012.

<sup>1</sup>L'erreur sur l'épaisseur ne sera pas systématiquement précisée, elle est de  $\pm 50 \text{ \AA}$  pour  $t > 300 \text{ \AA}$ ; de  $\pm 28 \text{ \AA}$  pour  $110 \text{ \AA} \leq t \leq 300 \text{ \AA}$  et de  $\pm 14 \text{ \AA}$  pour  $t \leq 110 \text{ \AA}$ .

### 3.5.1 Paramètre de maille hors-plan

Le paramètre de maille qui se trouve hors-du-plan dans le cas de la croissance de  $V_2O_3$  sur substrat saphir orienté  $c$  est le paramètre de maille  $c$ . Sa valeur est extraite de la réflexion 006 observée avec le diffractomètre classique  $\theta - 2\theta$  "Seifert" et avec le diffractomètre 4-cercles.

L'évolution de ce paramètre  $c$  est représentée figure 3.7 à gauche en fonction de l'épaisseur  $t$  des films minces. Une barre d'erreur est ajoutée à ce paramètre, elle est estimée à partir de la résolution expérimentale et de l'erreur possible faite sur la position de la réflexion 006. Elle est de l'ordre de 0.2% pour des épaisseurs  $t > 100 \text{ \AA}$  et de 0.5% en dessous, pour les très faibles épaisseurs on perd beaucoup d'intensité et par conséquent beaucoup de résolution, l'erreur est ainsi augmentée. En effet, il est difficile d'avoir à la fois une haute résolution et de fortes intensités. Il faut généralement travailler sur le rapport résolution-intensité suivant la gamme d'épaisseur étudiée. Pour cela différentes configurations du diffractomètre 4-cercles sont utilisées : la configuration "haute-résolution" qui favorise une haute résolution au détriment de l'intensité, et la configuration "texture" qui a l'effet inverse. Au cours de ce travail, les films étudiés possèdent une épaisseur qui varie entre  $14 \text{ \AA}$  (une maille) et  $1100 \text{ \AA}$  (une couche épaisse, 80 mailles). Pour les films les plus fins ( $t < 50 \text{ \AA}$ ), il est ainsi difficile d'observer un signal.

Sur la courbe  $c(t)$  (Fig 3.7 à gauche) il est difficile d'observer une tendance. Il semble néanmoins que pour  $t \geq 220\text{-}250 \text{ \AA}$ , le paramètre de maille  $c$  soit relativement constant. En-dessous de cette valeur une légère diminution est observable et pour les échantillons les plus fins mesurés ( $t < 90\text{-}100 \text{ \AA}$ ), le paramètre  $c$  augmente faiblement. Pour  $t < 50 \text{ \AA}$ , aucune réflexion n'est observée, il n'y a plus assez d'intensité. Ces observations laisse supposer qu'il n'y a pas d'épaisseur critique à partir de laquelle ce paramètre cristallographique s'adapte sur celui du substrat.

On observe une extension globale du paramètre  $c$  de  $0.45 \pm 0.1\%$  par rapport au paramètre du matériau massif de  $14.003 \text{ \AA}$ . Cette moyenne est extraite de la moyenne des paramètres  $c$  sur toute la gamme d'épaisseur.

La réflexion 006 d'un film a été comparée par simulation à une gaussienne et à une lorentzienne (voir Fig. 3.7 à droite) pour observer la dispersion des valeurs de manière très générale, car l'analyse de la forme des réflexions est très complexe et elle est généralement un mélange des deux dépendances. Ces deux types de courbes sont des courbes en cloche. La gaussienne est plutôt représentative d'un effet de taille, d'épaisseur des films, alors que la lorentzienne est plutôt représentative en diffraction des rayons X d'un effet dû aux défauts corrélés présents dans l'échantillon. Une faible différence est observée entre les deux simulations au niveau de la largeur à mi-hauteur, cependant la simulation par la gaussienne semble plus adéquate pour décrire le sommet ainsi que les ailes et les pieds de la réflexion. Ceci serait donc plutôt caractéristique d'une répartition des valeurs du paramètre  $c$  autour de la valeur moyenne de manière homogène et dépendante de l'épaisseur dans un intervalle  $c_{max}$  et  $c_{min}$ . La valeur  $c_{max}$  est généralement proche de  $14.10\text{-}14.15 \text{ \AA}$  et  $c_{min}$  proche de  $13.97\text{-}14.00 \text{ \AA}$ , valeur correspondant au paramètre de maille  $c$  du matériau massif.

La figure 3.8 présente la variation de la largeur à mi-hauteur de réflexions en fonction de l'épaisseur  $t$  des films de  $V_2O_3$ . Le graphique de gauche montre l'évolution de la largeur intrinsèque de la réflexion 006 et le graphique de droite la largeur à mi-hauteur du rocking-curve de la réflexion correspondante.

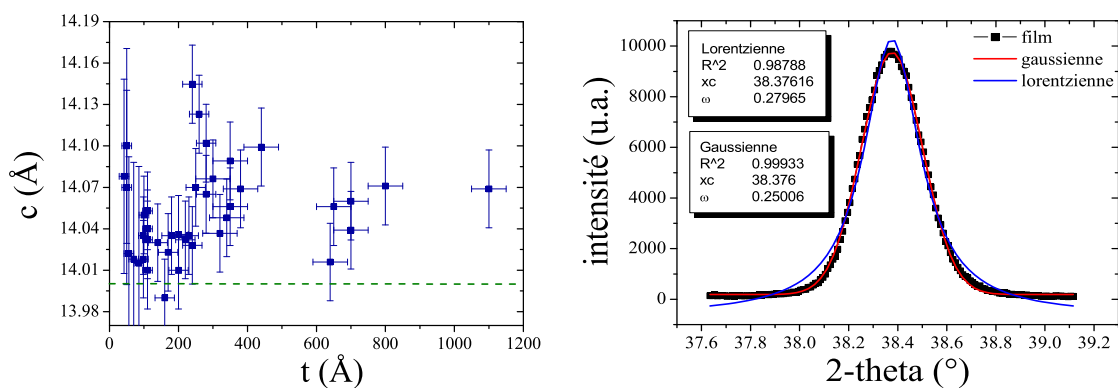


FIG. 3.7 – à gauche : Evolution du paramètre de maille  $c$  en fonction de l'épaisseur  $t$  des films, la ligne correspond à la valeur du composé massif ; à droite : Réflexion 006 d'un film de  $V_2O_5$  ( $t=800$  Å ( $\pm 50$  Å)) et simulations par une gaussienne et lorentzienne.

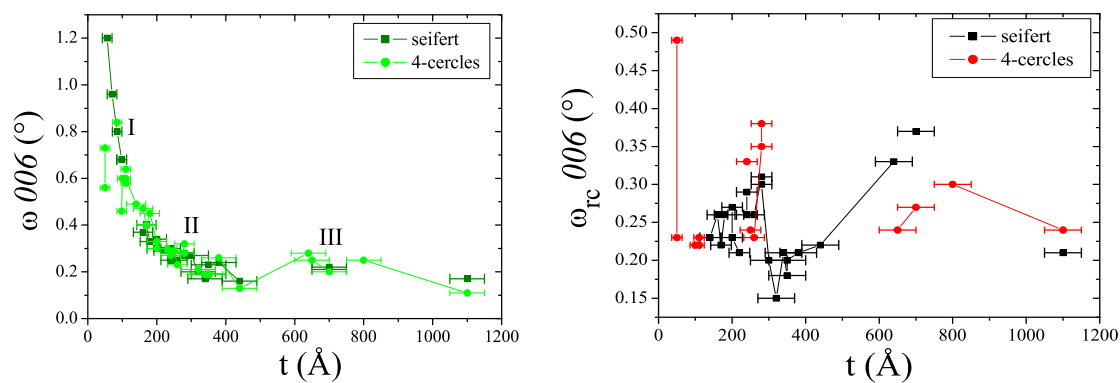


FIG. 3.8 – Evolution de la largeur à mi-hauteur de la réflexion 006 (en  $2\theta$ )  $\omega_{006}$  (à gauche) et du rocking-curve de la réflexion 006  $\omega_{rc\ 006}$  (à droite) en fonction de l'épaisseur  $t$  des films suivant les appareillages utilisés.

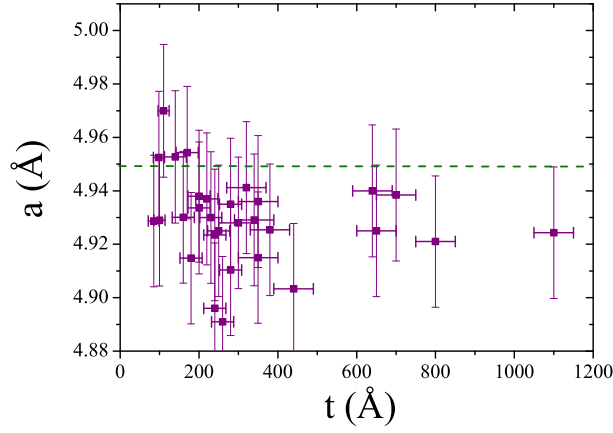


FIG. 3.9 – Evolution du paramètre de maille  $a$  en fonction de l'épaisseur  $t$  des films, la ligne pointillée correspond à la valeur du composé massif.

Concernant le graphique de l'évolution de la largeur de la réflexion 006, les largeurs sont similaires quel que soit le diffractomètre utilisé, prouvant ainsi la validité des valeurs observées. De plus la largeur induite, par l'appareillage ou par le substrat, est négligeable (voir figure 3.4 à droite) puisque la valeur moyenne de largeur à mi-hauteur observée sur la réflexion 006 du substrat est  $\omega \leq 0.05^\circ$ . Sur la courbe, trois zones apparaissent avec des pentes différents (I, II et III). La tendance de la courbe est que  $\omega_{006}$  augmente quand  $t$  diminue, ce qui est logique puisque nous savons que la largeur intrinsèque de cette raie est corrélée à l'épaisseur  $t$  des films. Pour  $t > 400$  Å (zone III),  $\omega_{006}$  est de l'ordre de  $0.2^\circ$ , relativement constant. Pour  $t < 300-400$  Å (zone II),  $\omega_{006}$  augmente régulièrement, ce qui est normal puisque  $t$  est estimé par  $\omega_{006}$  dans cette zone. Pour les films les plus fins (zone I), les réflexions sont très larges.

Sur le graphique de la largeur du rocking-curve de la réflexion 006, la même remarque concernant l'appareillage peut être faite, les valeurs observées sont assez similaires quel que soit le diffractomètre utilisé. Le rocking-curve, comparé à la largeur intrinsèque de la réflexion 006, est plutôt lié à la mosaïcité du film. De cette courbe aucune tendance globale ne peut être extraite puisque  $0.2^\circ < \omega_{rc006} < 0.4^\circ$  reflétant une faible mosaïcité indépendante de l'épaisseur. La valeur moyenne mesurée sur le substrat est de  $0.1^\circ$  sur le Seifert et  $< 0.05^\circ$  sur le diffractomètre 4-cercles. Le point correspondant à  $50$  Å et  $0.48^\circ$  mesuré sur le diffractomètre 4-cercles n'est pas aberrant puisque l'appareil ne devait pas être correctement aligné ou le substrat était de mauvaise qualité car  $\omega_{rc006_{sub}} = 0.26^\circ$ .

Ces observations sur les réflexions 006 et rocking curves associées justifient d'une bonne qualité cristalline et d'une faible mosaïcité des films sur leur substrat. Elles ne mettent en évidence aucune évolution claire du paramètre  $c$  avec l'épaisseur, pas plus qu'une épaisseur critique au-dessous de laquelle la structure du film s'adapterait à celle du substrat.

### 3.5.2 Paramètre de maille dans-le-plan

L'accès avec le diffractomètre 4-cercles à certaines réflexions assymétriques, présentes dans le groupe d'espace  $R\bar{3}c$ , telles que 104, 116 et 113 a permis l'étude du paramètre de maille dans-le-plan  $a$ . Dans le cas idéal où l'alignement du diffractomètre a permis d'observer les cinq réflexions 006, 0012, 104, 116 et 113, un affinement a pu être réalisé afin d'avoir l'erreur la plus faible sur les paramètres  $a$  et  $c$ . Par cas idéal, on entend film de haute qualité et épais pour avoir suffisamment d'intensité. Pour les films d'épaisseur inférieure à 300 Å, on sort de ce cas idéal puisque bien que les réflexions 116 et 113 soient normalement très intenses, il est plus difficile de les observer. Donc pour ces films, l'affinement des paramètres est de moins bonne qualité, puisqu'avec deux ou trois réflexions pour deux paramètres, l'erreur sur les valeurs est de l'ordre de 0.02 Å. Pour les films d'épaisseurs plus faible que 80-100 Å, on perd toute l'intensité sur les raies assymétriques et nous n'avons plus accès à des informations dans le plan.

Le paramètre de maille dans-le-plan lors de la croissance de  $V_2O_3$  sur substrat saphir orienté  $c$  est le paramètre  $a$ . L'évolution de ce paramètre  $a$  est représentée figure 3.9 en fonction de l'épaisseur  $t$  des films minces. La barre d'erreur, décrite juste avant, est ajoutée à ce paramètre.

Aucune tendance n'est notable sur cette courbe  $a(t)$ , il semble que le paramètre  $a$  soit constant quelle que soit l'épaisseur du film, aussi faible soit elle. Cette stabilité est assez surprenante car nous aurions pu nous attendre à ce que pour les faibles épaisseurs, le paramètre s'accorde sur celui du substrat (4.758 Å). Le paramètre  $a$  observé est plus petit que celui du matériau massif (4.951 Å) avec une compression calculée de  $-0.55 \pm 0.1\%$ , extraite de la moyenne des paramètres  $a$  sur toute la gamme d'épaisseur.

### 3.5.3 Relation d'épitaxie

L'épitaxie caractérise la croissance orientée, du film par rapport au substrat, possédant tous deux un certain nombre d'éléments de symétrie communs dans leurs réseaux cristallins. Dans le cas de la croissance de  $V_2O_3$  sur  $Al_2O_3$ , on parle alors théoriquement d'hétéro-épitaxie.

La figure 3.10 représente un balayage en  $\phi$  enregistré autour de la réflexion 104 de films de 800 Å ( $\pm 50$  Å) et de 110 Å ( $\pm 14$  Å) et de la réflexion 104 du substrat. Afin de réaliser cet enregistrement, on se positionne sur la réflexion du substrat à  $2\theta = 35.15^\circ$  et  $\Psi = 36.81^\circ$ . Des balayages en  $2\theta$ ,  $\omega$ ,  $\phi$  et  $\Psi$  ont été réalisés séparément afin de bien aligner le diffractomètre sur la réflexion 104 avant d'enregistrer un balayage de  $360^\circ$  en  $\phi$ . Puis la position  $2\theta$  a été décalée à  $33.00^\circ$  correspondant à la réflexion 104 du film. Des balayages en  $2\theta$ ,  $\omega$ ,  $\phi$  et  $\Psi$  ont été également effectués séparément avant le balayage en  $\phi$  de  $360^\circ$ .

Sur la figure 3.10, les films (800 et 110 Å) présentent trois réflexions intenses séparées de  $120^\circ$ , positionnées aux mêmes angles que celles du substrat. Elles sont caractéristiques d'une symétrie d'ordre 3 (rhomboédrique) et justifient la relation épitaxiale entre les films de  $V_2O_3$  et leur substrat. De tels enregistrements ont été systématiquement réalisés sur chacun des films étudiés afin de s'assurer de la croissance épitaxiale.

### 3.5.4 Evolution générale des paramètres de maille

La figure 3.18 récapitule l'évolution des paramètres de maille  $c$  et  $a$  en fonction de l'épaisseur des films. Le graphique présente également l'évolution du volume  $V$  de la maille hexago-

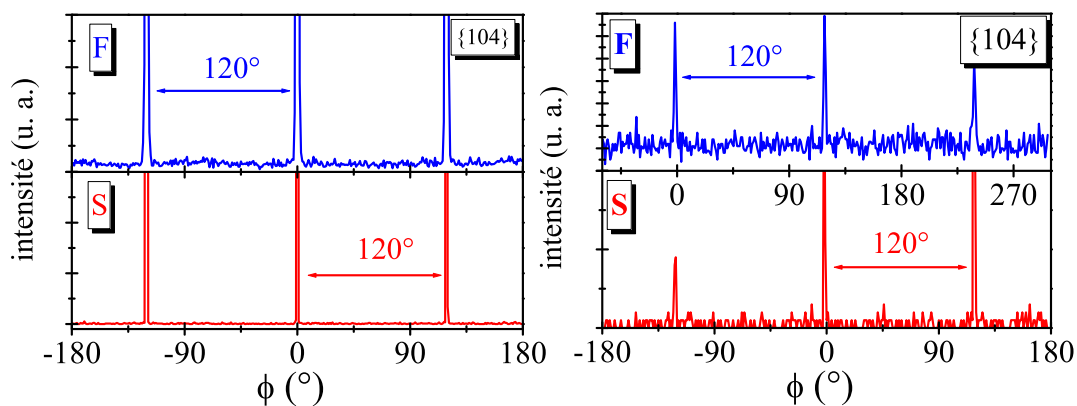


FIG. 3.10 – Balayage en  $\phi$  enregistré autour de la réflexion 104 d'un film de  $800 \text{ \AA}$  ( $\pm 50 \text{ \AA}$ ) et de celle de son substrat à gauche et à droite d'un film de  $110 \text{ \AA}$  ( $\pm 14 \text{ \AA}$ ) et de son substrat.

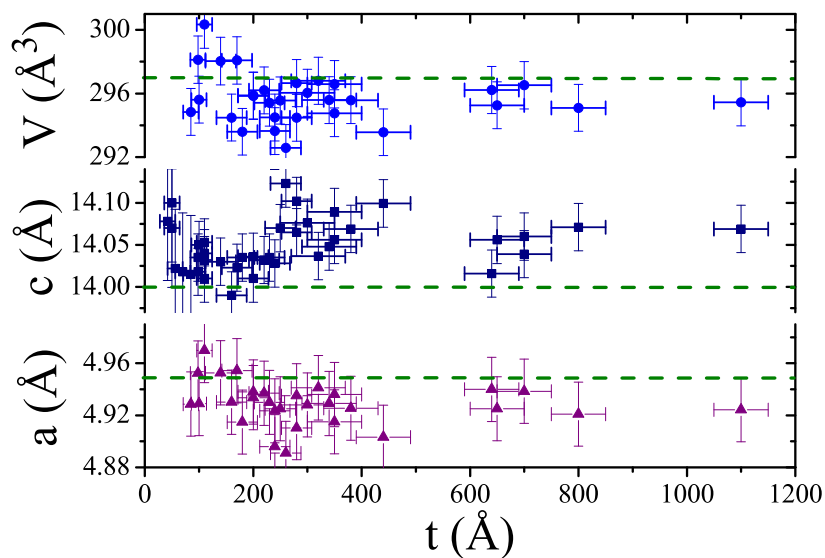


FIG. 3.11 – Evolution des paramètres de maille  $a$ ,  $c$  et du volume de maille  $V$  en fonction de l'épaisseur  $t$  des films, les valeurs du composé massif sont indiquées en pointillés.



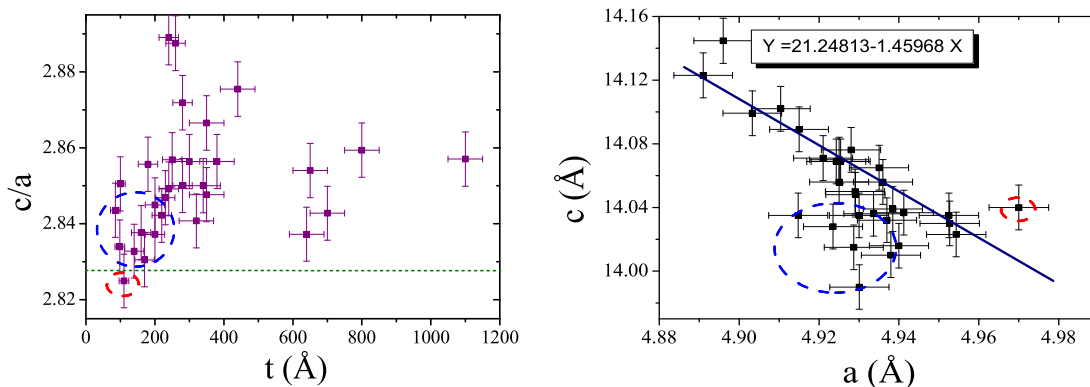


FIG. 3.12 – A gauche : Evolution du rapport  $c/a$  en fonction de l'épaisseur  $t$  des films, la ligne correspond à la valeur idéale d'un empilement hexagonal compact ; à droite : Evolution du paramètre de maille  $c$  en fonction du paramètre  $a$ . La pente  $-1.46$  correspond à  $-\frac{c_0}{a_0}\nu$  où  $c_0$  et  $a_0$  sont les paramètres du composé massif, ainsi  $\nu$  vaut environ 0.5.

nale, calculé à partir des deux précédents paramètres. Il est difficile de détecter une tendance claire des paramètres avec l'épaisseur, bien que individuellement de petites fluctuations sont observables. Il semble que pour  $t \geq 220-250$  Å les paramètres sont relativement constants, en-dessous de cette valeur, ils varient peu pour évoluer, à nouveau en sens inverse pour les plus faibles épaisseurs. Ces paramètres sont donc plutôt insensibles à l'épaisseur et à la présence du substrat. Pourtant, le désaccord paramétrique moyen entre le film et le substrat dans le plan est de l'ordre de  $3.5 \pm 0.5\%$ . Cette valeur est assez élevée mais laisse relativement invariante la compression dans le plan.

L'extension du paramètre  $c$  et la compression de  $a$  impliquent une diminution moyenne du volume de maille par rapport au composé massif, impliquant une légère déformation de la maille de  $V_2O_3$  des films ainsi que des octaèdres  $VO_6$ .

Il est également possible de présenter différemment ces résultats structuraux. Pour un empilement hexagonal compact, comme dans d'autres structures, le rapport des paramètres de maille  $c/a$  est pertinent pour observer les distorsions de réseaux et particulièrement dans le cas de  $V_2O_3$ . [39, 40] La figure 3.12 à gauche représente le rapport  $c/a$  en fonction de l'épaisseur  $t$  et il est comparé au rapport d'un empilement hexagonal compact idéal de  $2\sqrt{2}$  (2.828), cette valeur est également celle du  $V_2O_3$  massif. Le rapport  $c/a$  du substrat est, quant à lui, de 2.735.

L'évolution de  $c/a$  avec l'épaisseur est le paramètre qui semble le plus sensible à  $t$ . Effectivement pour  $t \geq 220-250$  Å, il oscille autour de 2.85-2.87, signe d'importante déformation, en revanche en-dessous de cette valeur,  $c/a$  est plus faible (2.83-2.84, zones pointillées en bleu et vert) et il est plus proche de la valeur observée pour le composé massif. Cette courbe confirme la déformation de la maille du film par une augmentation du rapport  $c/a$ . Une telle augmentation a déjà été reportée dans le cas de  $V_2O_3$  soumis à des pressions hydrostatiques,

où  $c/a$  est égal à 2.850 sous une pression de 47 kbar.[40] L'évolution de ce rapport  $c/a$  est plus difficilement comparable à celui observé dans les échantillons non-stoechiométriques  $V_{2-y}O_3$  dont le rapport  $c/a$  est constant (=2.828) quel que soit  $y$ . [46]

De plus, la figure 3.12 à droite présente l'évolution de  $c$  en fonction de  $a$ , une majorité des points décrit une tendance linéaire (ligne sur le graphique), alors que quelques points s'écartent de cette tendance (zones entourées de pointillés). La loi de Poisson caractérise la partie linéaire et elle est donnée par :

$$c = c_0 + \frac{c_0}{a_0} \nu (a_0 - a) \quad (3.3)$$

où  $c$  et  $a$  sont les paramètres des films,  $c_0$  et  $a_0$  les paramètres du matériau massif et  $\nu$  le module ou le coefficient de Poisson.

La droite définie par la majorité des points suivant cette loi de Poisson est décrite par l'équation donnée sur le graphique. Le coefficient de Poisson  $\nu$  ainsi calculé est d'environ 0.5, valeur cohérente et généralement observée dans les solides incompressibles (comme le caoutchouc).[106] Les échantillons suivant cette loi doivent avoir un rapport  $c/a$  constant car une anti-corrélation des paramètres cristallographiques est observée, chaque déformation sur un axe est compensée dans l'autre direction. Ceci est confirmé par la courbe de gauche puisque les points de la droite correspondent à des valeurs  $t \geq 220-250 \text{ \AA}$  dont le rapport  $c/a$  varie peu. En revanche, sur la courbe  $c=f(a)$ , les points qui s'écartent de la linéarité, sont entourés de pointillés, ils ne suivent plus cette loi de Poisson et ils ne réagissent plus de la même façon que les autres films à des déformations, contraintes ou pressions. En effet, pour ces points le rapport  $c/a$  observé est légèrement plus faible.

Ces courbes sont les deux seules qui présentent une sensibilité à la variation en épaisseur des films. Il s'avère donc que le paramètre critique à observer pour la dépendance en épaisseur est ce rapport  $c/a$  plutôt que les paramètres pris individuellement, comme rapporté références [107, 66].

Ces observations sur les rapports  $c/a$  mettent en évidence un changement de "régime" lorsque l'épaisseur des films passent l'épaisseur "critique" de 200-220  $\text{\AA}$ . Elles laissent à penser que les échantillons les plus fins pourraient avoir des propriétés plus similaires à celles du matériau massif (présentées en 1.2). Au contraire, les échantillons relativement épais présenteraient des propriétés plutôt semblables à celles d'échantillons soumis à des pressions hydrostatiques (métallique dès 26 kbar) et l'équation de la loi de Poisson indique pour ces films une incompressibilité ( $\nu=0.5$ ). Nous nous attendons, de fait, à un fort effet du substrat à la transition métal-isolant (à 150 K).

En conclusion, cette étude structurale par diffraction des rayons X à température ambiante, a permis de constater que les échantillons synthétisés par ablation laser, sont des films minces de  $V_2O_3$  sur substrat saphir, sans aucune phase cristalline parasite supplémentaire. Les films présentent une haute qualité cristalline et épitaxiale. La structure observée sur chacun des films est celle du composé massif  $R\bar{3}c$  bien que les films ainsi synthétisés présentent une anisotropie des contraintes, en raison de la compression biaxiale ( $ab$ ) de  $-0.55 \pm 0.1\%$  et de l'extension suivant  $c$  de  $0.45 \pm 0.1\%$ . Le seul paramètre dépendant de l'épaisseur est le rapport  $c/a$  qui implique une modification de la réponse structurale des films à la contrainte lorsque  $t$  varie. Il met donc en évidence un changement de régime pour l'épaisseur critique  $t \sim 220-250 \text{ \AA}$ . L'évolution de ce rapport  $c/a$  est plutôt significatif d'un effet de "pression", car son

augmentation rappelle l'effet d'une pression hydrostatique appliquée,[40] et non pas l'influence d'une non-stoechiométrie qui le laisse invariant.[46] Il reste néanmoins des questions :

- Est-ce les paramètres du film qui cherchent à s'accorder sur ceux du substrat ? Manifestement non, les films les plus fins et les plus sensibles à l'influence du substrat ne le suivent pas paramétriquement.
- Est-ce la symétrie rhomboédrique globale, à la fois du substrat et du film (à température ambiante), qui domine les contraintes ?
- Qu'est-ce qui influence les paramètres pour avoir de telles évolutions ? Un écart par rapport à la stoechiométrie des matériaux massifs ou une pression ? En considérant alors les contraintes anisotropes sont assimilées à une pression anisotrope appliquée aux films.

Nous avons commencé à répondre à ces questions et nous aborderons à nouveau ce problème dans la partie III.8 et surtout nous continuerons d'apporter des réponses tout au long de ce travail grâce aux diverses mesures qui seront présentées.

Le paragraphe suivant va décrire l'état de surface de quatre films minces de  $V_2O_3$  d'épaisseurs différentes, choisies en quatre points de la gamme étudiée.

### 3.6 Caractérisation de l'état de surface

Des analyses préliminaires ont été effectuées au microscope électronique à balayage afin de se rendre compte de l'état de surface des films et de constater une éventuelle forte rugosité de surface. Il n'en est rien, les images de surface n'apportent rien, à cette échelle aucun contraste n'est observable, les images sont noires (et ne seront pas montrées ici). C'est un point positif pour la microscopie à force atomique, car cela indique une apparente faible rugosité de surface et peu d'accidents. Il est à noter que la surface "ne charge pas" sous le faisceau d'électrons, ce qui indique un caractère relativement métallique de la surface des films de  $V_2O_3$ .

Les analyses de surface ayant apportées des informations intéressantes sur l'état et la rugosité sont celles effectuées par AFM. J'ai réalisé ces mesures en collaboration avec Yohann Thimont du Laboratoire CRISMAT. Les échantillons sont observés en plusieurs zones, trois cartographies par film étudié, les domaines étudiés sont tous de même taille,  $9 \mu m^2$  et 1024 points sont enregistrés par ligne pour une bonne résolution d'image. Les mesures sont réalisées à température ambiante.

Les images tridimensionnelles de quatre films d'épaisseurs variables sont présentées figure 3.13 et les caractéristiques tableau 3.2. Dans ce tableau,  $t$  est l'épaisseur du film, rms le "root mean square" (ou la racine carrée de la moyenne des carrés) qui définit la rugosité moyenne et  $R_{p-v}$  le "maximum peak valley" qui définit la différence entre le point le plus bas et le point le plus haut de la cartographie surfacique.

Ces données mettent en évidence l'existence de différents profils en fonction de l'épaisseur des films de  $V_2O_3$ . D'une part les valeurs de  $R_{p-v}$  montrent la présence de quelques défauts ponctuels dont l'existence est peu reproductible et indépendante de l'épaisseur. Le rms, quant à lui, présente une légère augmentation lorsque l'épaisseur des films augmente. Il est de  $2.8 \text{ \AA}$  pour un film de  $42 \text{ \AA}$  ( $\pm 14 \text{ \AA}$ ), de  $4.6 \text{ \AA}$  pour un film de  $220 \text{ \AA}$  ( $\pm 28 \text{ \AA}$ ) et  $11.1 \text{ \AA}$  pour un film de  $700 \text{ \AA}$  ( $\pm 50 \text{ \AA}$ ). Ces valeurs ne sont pas aberrantes par rapport à celles généralement observées pour des films de qualité, déposés par ablation laser, comme ZnO.[108]

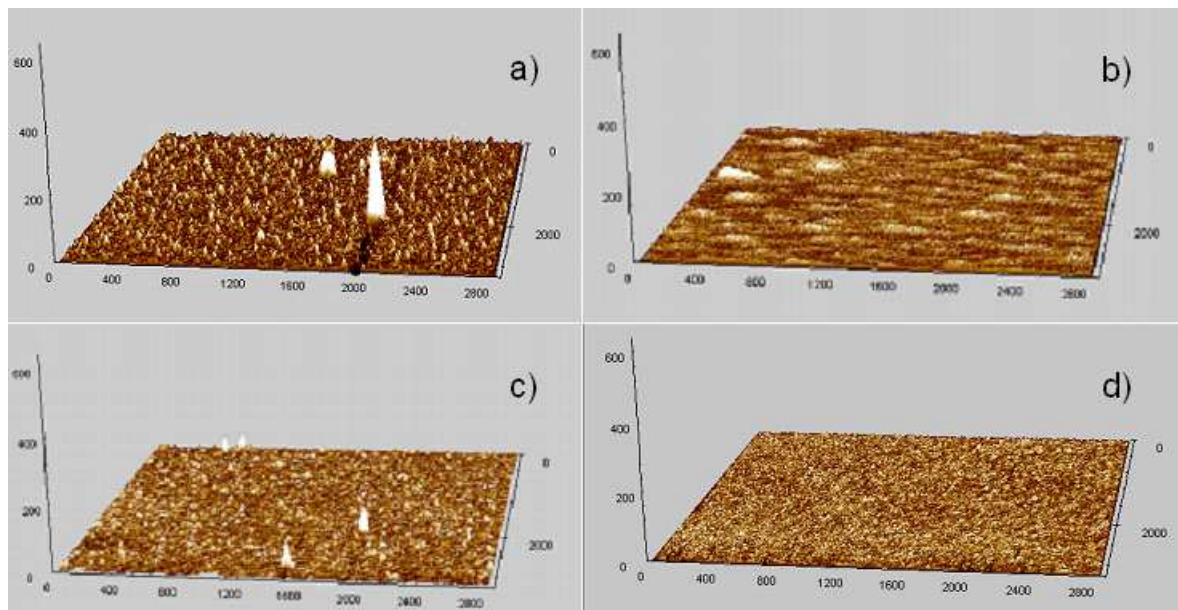


FIG. 3.13 – Images 3D à température ambiante de la surface de films minces de  $V_2O_3$  d'épaisseurs : a) 700 Å ( $\pm 50$  Å), b) 220 Å ( $\pm 28$  Å), c) 120 Å ( $\pm 28$  Å), et d) 42 Å ( $\pm 14$  Å).

$t$	Taille étudiée ( $\mu m^2$ )	rms (Å)	$R_{p-v}$ (Å)
700 ( $\pm 50$ )	$3 \times 3$	11.1	341
220 ( $\pm 28$ )	$3 \times 3$	4.6	51
120 ( $\pm 28$ )	$3 \times 3$	4.4	121
42 ( $\pm 14$ )	$3 \times 3$	2.8	47

TAB. 3.2 – Caractéristiques surfaciques de films de  $V_2O_3$ .

Quelle que soit l'épaisseur, figure 3.13, les images 3D ainsi que la rugosité moyenne (rms) tendent à montrer que la croissance est plutôt 2D ou couche par couche. En effet, très peu de contrastes et d'îlots sont observés. Ceci irait en faveur d'une forte interaction en début de croissance entre les atomes arrivant de la cible et les atomes en surface du substrat, induisant la coalescence de beaucoup de germes de croissance et des surfaces déposées relativement plates.

Pour les grandes épaisseurs ( $t > 500$  Å) figure 3.13, de petits îlots se sont formés selon la direction  $c$  hors du plan et leur taille moyenne dans le plan est de l'ordre de 120 Å ( $\pm 30$  Å). Bien que la rugosité apparente soit plus grande (autour d'une maille), elle ne justifie pas le passage à un mode de croissance tridimensionnelle pour lequel une grande rugosité serait observée.

Il semble ainsi que le régime de croissance de ces films s'effectue couche par couche avec cependant une faible augmentation de la rugosité avec l'épaisseur.

### 3.7 Caractérisation structurale par microscopie électronique en transmission

Afin de compléter l'étude structurale des films de  $V_2O_3$ , des analyses par microscopie électronique en transmission ont été réalisées en collaboration avec le laboratoire EMAT d'Anvers (Belgique) par le Dr C. Lepoittevin, le Prof Dr S. Bals et le Prof Dr G. Van Tendeloo. L'étude est en cours de réalisation mais les premiers résultats obtenus par l'équipe d'Anvers sont d'un grand intérêt pour la compréhension des propriétés des films de  $V_2O_3$ , ces résultats sont ainsi ajoutés à ce manuscrit.

Pour cette étude, le choix de films s'est porté sur deux épaisseurs différentes :  $100 \text{ \AA}$  ( $\pm 14 \text{ \AA}$ ) et  $650 \text{ \AA}$  ( $\pm 50 \text{ \AA}$ ) afin d'observer d'éventuelles variations des propriétés avec l'épaisseur.

Les échantillons ont été préparés à Anvers sous forme de section transverse pour visualiser le film suivant sa direction de croissance et une direction du plan  $ab$ . Des images haute résolution et des clichés de diffraction ont été réalisés sur ces films, dont les résultats sont présentés figures 3.14 et 3.15. Les images haute résolution sont présentées à différents grossissements afin d'observer l'intégralité de la couche sur chacune des photographies.

Ces images permettent tout d'abord de confirmer les épaisseurs des films, estimées par diffraction des rayons X et par profilométrie. Pour le premier film présenté figure 3.14, l'épaisseur moyenne, calculée à partir de dix images haute résolution, est de  $105 \text{ \AA}$  confirmant ainsi la valeur estimée de  $100 \text{ \AA}$ . Pour le second film, l'épaisseur moyenne est de  $600 \text{ \AA}$  pour une estimée de  $650 \text{ \AA}$ . Ceci justifie l'utilisation d'une barre d'erreur, notamment pour les films épais, mais qui valide la calibration de l'épaisseur réalisée (voir p.62).

Ces observations confirment la relation épitaxiale entre les films et leurs substrats. Sur chaque cliché de diffraction, le film et le substrat sont présents. La superposition des deux réseaux réciproques est constatée. Sur chaque axe cristallographique ( $b^*$  et  $c^*$ ) le dédoublement des taches de diffraction révèle néanmoins une légère différence paramétrique entre les deux réseaux. Les paramètres cristallins du substrat sont  $a=4.758 \text{ \AA}$  et  $c=12.99 \text{ \AA}$  alors que ceux du film de  $600 \text{ \AA}$  sont  $a=4.92 \text{ \AA}$  et  $c=14.05 \text{ \AA}$  et ceux du film de  $100 \text{ \AA}$  sont  $c=14.05 \text{ \AA}$  et le paramètre  $a$  n'a pu être déterminé (manque d'intensité). Ainsi sur les clichés de diffraction figures 3.14 et 3.15, lorsque l'on s'éloigne de la tache du faisceau direct et quel que soit l'axe, le dédoublement observé correspond pour la tache la plus éloignée de la tache directe (centrale) au substrat et la tache la plus proche au film. Ces clichés montrent que les films sont indexés tout comme le substrat dans le système hexagonal par le groupe d'espace  $R\bar{3}c$ .

Les images haute résolution figures 3.14 et 3.15 montrent une parfaite qualité cristalline du substrat, la qualité des films est également correcte malgré l'observation de zones floues sur les photographies. L'origine de ces zones n'est pas bien définie, elle peut être liée à la préparation de la section transverse (différence de hauteur entre les zones nettes et floues) ou à l'irradiation de la couche par le faisceau d'électrons. Ces images ne mettent pas en évidence de croissance colonnaire quelle que soit l'épaisseur considérée, ni de disparité de rugosité en surface (absence d'îlots de croissance). Quelques zones de dislocations sont observées dans le film proche de l'interface, certainement liées au désaccord paramétrique film-substrat. En revanche, des zones contraintes sont présentes, correspondant aux zones de forts contraintes (zones sombres) sur les images. Ces zones sont observables dans la couche et également à l'interface film-substrat (notée sur les images par des flèches). Cette interface est d'ailleurs très

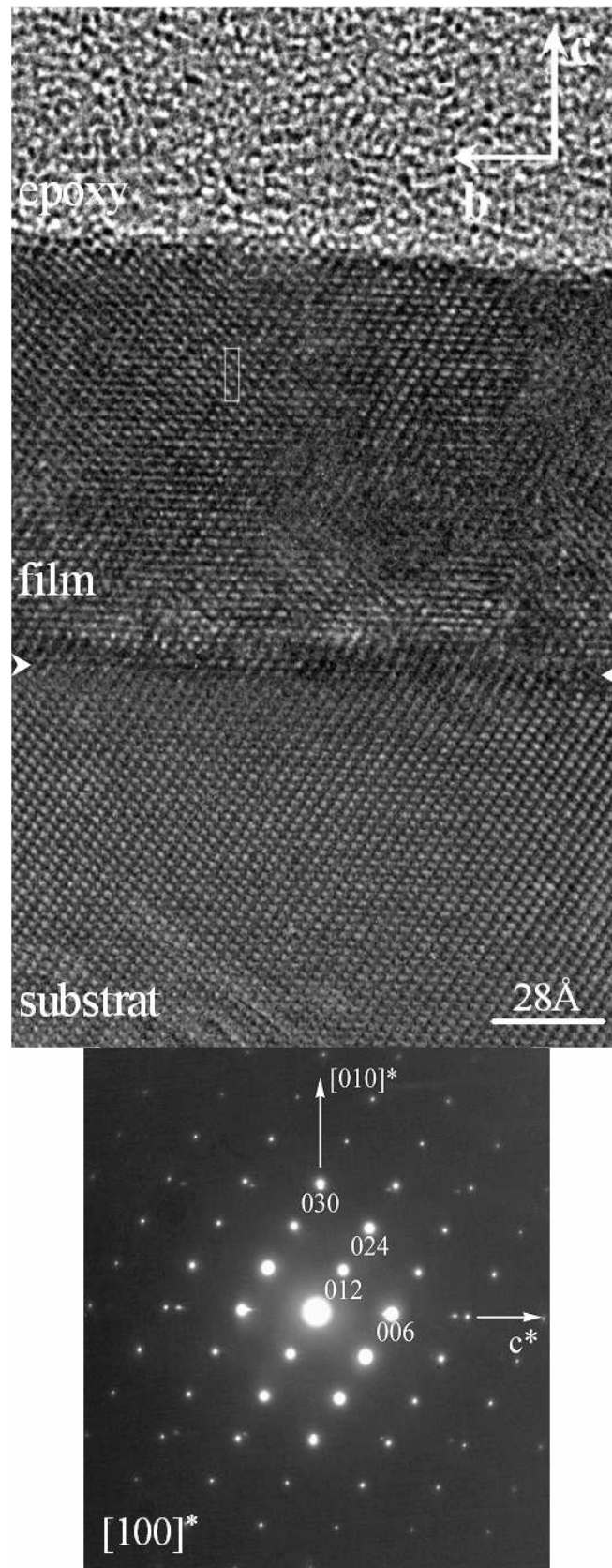


FIG. 3.14 – Image haute résolution et cliché de diffraction d'axe de zone  $[100]^*$  d'une section transverse d'un film de 100 Å sur substrat  $Al_2O_3$  à température ambiante.

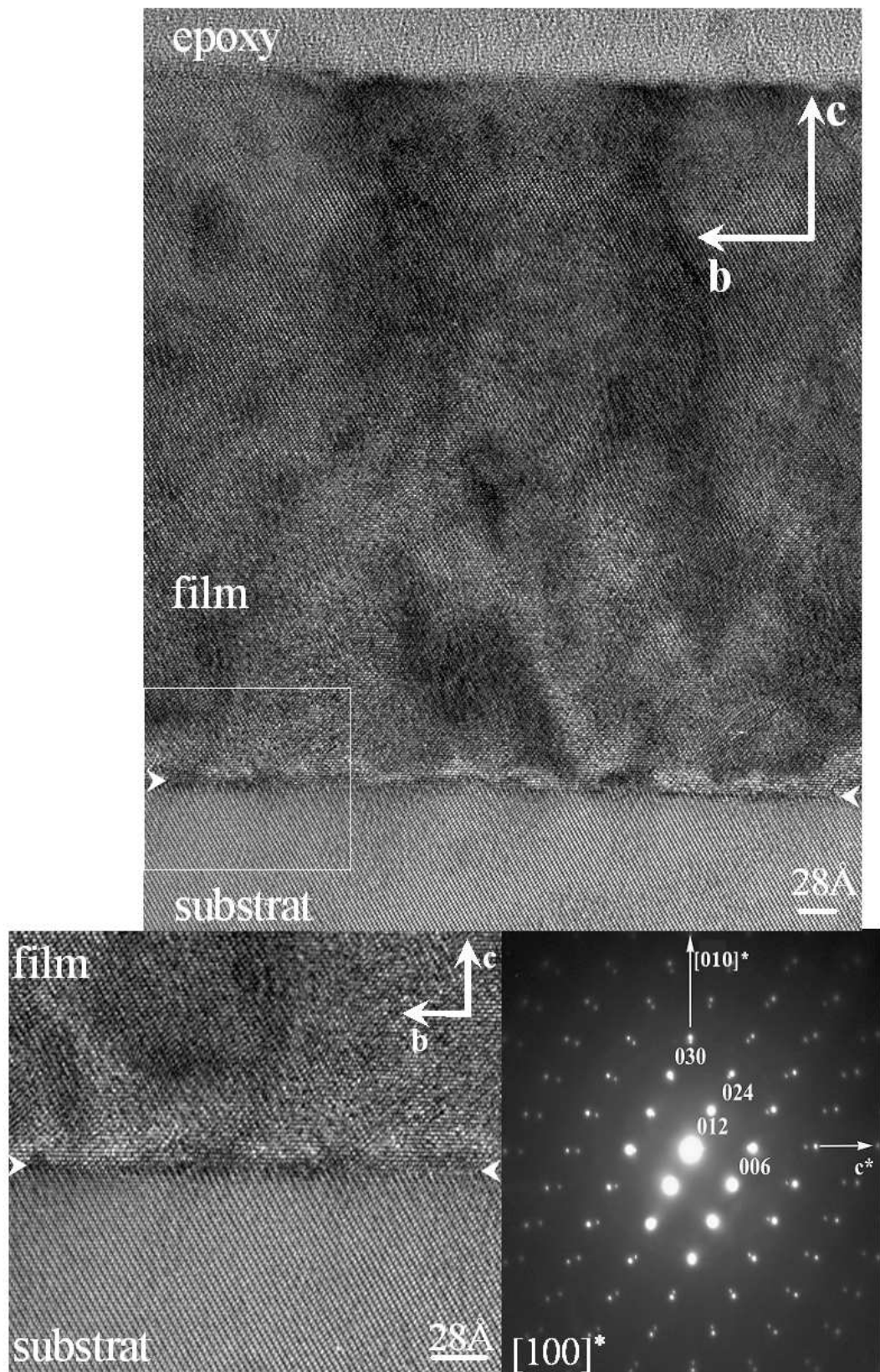


FIG. 3.15 – Image haute résolution et cliché de diffraction d'axe de zone  $[100]^*$  d'une section transverse d'un film de 600 Å sur substrat  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à température ambiante.

perturbée. Etonnamment, deux ou trois rangées atomiques suffisent pour l'adaptation entre le film et le substrat et une continuité paramétrique paraît être observée. Compte-tenu de la faible teneur en oxygène lors du dépôt, une réaction à la surface du substrat peut se produire lors de l'arrivée des atomes de la cible et induire la perturbation. Cette zone de perturbation à l'interface ne montre cependant pas la présence de deux couches de microstructures différentes et qui seraient distinctement observables.[109]

En résumé, la microscopie électronique en transmission a permis de mettre en évidence que :

- i) l'épaisseur estimée des films est correcte
- ii) une relation d'épitaxie est observée entre le film et le substrat
- iii) le film cristallise dans la symétrie hexagonale de groupe d'espace  $R\bar{3}c$  tout comme le composé massif  $V_2O_3$  et le substrat  $Al_2O_3$
- iv) l'interface film-substrat est très perturbée mais l'adaptation entre les deux matériaux ne nécessite que deux ou trois rangées atomiques

Les résultats présentés dans ce paragraphe sont effectués à température ambiante. Une étude aux basses températures, en-dessous de la température de transition de 150 K, est également envisagée afin de répondre notamment à plusieurs questions restées en suspend :

- Quid de la transition structurale, hexagonale vers monoclique, dans ces films ?
- Quid de l'évolution des contraintes film-substrat avec la température ?

### 3.8 Discussion

Certains points restent encore à l'état de questions au regard de la croissance, la structure et la microstructure des films minces de  $V_2O_3$  étudiés.

- De quoi est constituée la surface des échantillons ?
- Comment les différents paramètres de maille évoluent-ils avec la température ? Les relations à l'interface varieront-elles avec la température ?
- De telles caractéristiques structurales ont-elles été auparavant reportées dans la littérature ?

Tout d'abord, la surface des échantillons a été caractérisée par des mesures AFM, qui ont permis de déterminer la rugosité des films. Néanmoins, la constitution de la surface en elle-même n'a pas été discutée. Dans le chapitre I, il a été reporté que des groupements vanadyles peuvent occuper la surface suivant les conditions de synthèse.[65] Ces groupements présentent des atomes de vanadium de degré d'oxydation  $+V$  supérieur à celui observé dans  $V_2O_3$  et constituent une couche impliquant un caractère isolant de la surface. Les analyses réalisées par XPS ne mettent pas en évidence de degrés d'oxydation autres que  $+III$ . La diffraction des rayons X a, quant à elle, montré qu'aucune phase parasite n'est observée. Ainsi si cette couche existe peut-être serait-elle amorphe ou serait-elle indétectable. Les analyses MEB n'ont pas non plus montré d'effets de charge dus à une surface isolante. Enfin, les mesures de transport, présentées dans les chapitres suivants, ne montrent pas l'influence systématique (lors de l'étude en épaisseur des films) d'une monocouche isolante en surface qui influerait sur les



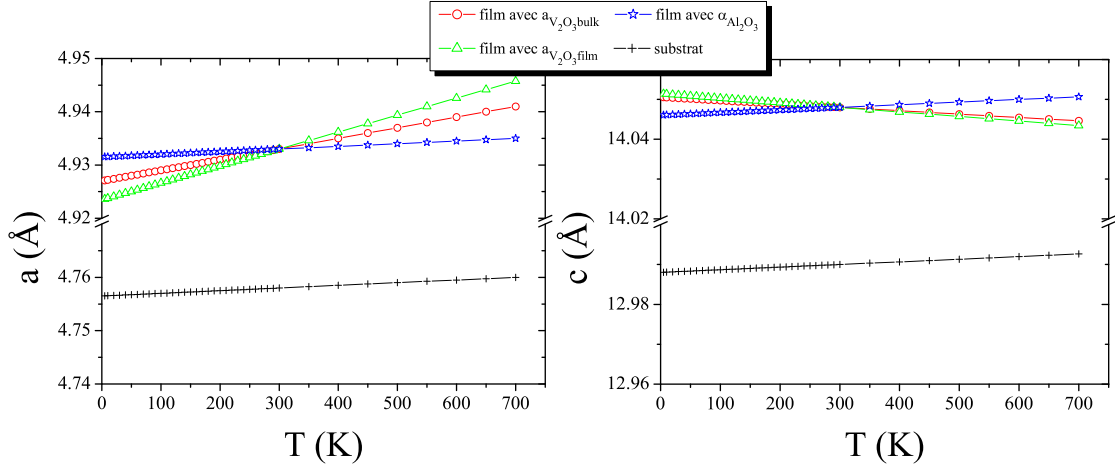


FIG. 3.16 – Evolution des paramètres de maille du substrat et d'un film de 260 Å calculés en fonction de trois coefficients de dilatation différents :  $Al_2O_3$ ,  $V_2O_3$  massif et  $V_2O_3$  extraits de la référence [69].

propriétés. Avec les mesures dont nous disposons, il semble que de tels groupements vanadyles ne recouvrent pas la surface des films étudiés dans ce travail. Cependant une étude plus fine de la surface par photoémission (non envisagée dans ce travail) ou par AFM conducteur, pourrait permettre de répondre à cette question.

Afin de comprendre comment les relations film-substrat peuvent influencer les propriétés des films, il est intéressant d'observer l'évolution thermique des paramètres de maille, à la fois des films et du substrat. La figure 3.16 présente l'évolution thermique des paramètres du substrat en fonction de leurs coefficients de dilatation. L'évolution thermique des paramètres d'un film (260 Å ( $\pm 28$  Å)) y figure également. Comme nous ne disposons pas d'informations structurales sur les films étudiés, à basses températures et donc pas de leurs propres coefficients, nous avons donc étudié les possibles variations induites par différents coefficients de dilatation thermique :

- du substrat  $Al_2O_3$
- du  $V_2O_3$  massif
- de valeurs de film de  $V_2O_3$ , ces valeurs sont extraites de la référence [69]

La gamme de températures présentée est large 5-700 K, le film considéré est métallique sur toute cette gamme, ainsi nous considérons qu'il conserve la symétrie rhomboédrique de groupe d'espace  $R\bar{3}c$ , sans transition structurale à 150 K. Les différents coefficients utilisés sont récapitulés tableau 3.3 et les paramètres du film considéré sont  $a=4.933$  Å et  $c=14.048$  Å.

La figure 3.16 à gauche présente l'évolution thermique du paramètre  $a$  du film et du substrat. L'évolution du paramètre  $a$  du substrat est très faible sur toute la gamme de température. Le désaccord paramétrique calculé pour ce film est de 3.54% à température ambiante.

A 5 K, sa valeur évolue suivant la dilatation envisagée : 3.54% avec le coefficient de dilatation de  $Al_2O_3$  (même évolution thermique entre le substrat et le film dans ce cas), 3.47%

$Al_2O_3$	$V_2O_3$ massif	$V_2O_3$ (Allimi)
$\alpha_a = 5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$	$\alpha_a = 20 \cdot 10^{-6} K^{-1}$	$\alpha_a = 31.9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$
$\alpha_c = 6.6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$	$\alpha_c = -8.5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$	$\alpha_c = -11.5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$

TAB. 3.3 – Coefficients de dilatation thermique du substrat  $Al_2O_3$ , de  $V_2O_3$  massif et de films de  $V_2O_3$  extraits de la référence [69].

avec celui du massif et 3.40% avec celui calculé pour des films.

A 700 K le désaccord paramétrique évolue vers 3.54% avec le coefficient de  $Al_2O_3$  (aucun changement, même évolution thermique entre le substrat et le film dans ce cas), 3.66% avec celui du massif et 3.74% avec celui des films.

Ces écarts de valeurs par rapport à la température ambiante sont trop faibles pour induire la formation d'importants défauts à l'interface lors d'une variation de température. La figure 3.16 à droite présente quant à elle l'évolution thermique du paramètre  $c$  du film et du substrat. Le coefficient de dilatation thermique est de signe différent entre le substrat et le composé  $V_2O_3$  qu'il soit sous forme massif ou film. L'évolution du paramètre  $c$  est bien plus atténuée que celle du paramètre  $a$ , de faibles interactions sont de toutes façons observées entre le film et le substrat selon cette direction hors-plan.

Ces observations prouvent que les évolutions thermiques des paramètres, aussi bien du film que du substrat, sont faibles. Elles ne varient pas de manière à perturber fortement la relation film-substrat. L'influence de la dilatation thermique est donc certainement minime sur les modifications de propriétés, structurales et physiques, observées lors de la variation de la température.

Dans le cadre de l'étude structurale réalisée au cours de ce travail par diffraction des rayons X, il a été mis en évidence que seul le rapport  $c/a$  des paramètres de maille est dépendant de l'épaisseur  $t$  des films, contrairement aux évolutions des paramètres de maille pris individuellement, confirmant ce qui a déjà été observé dans la littérature.[66, 107] Cependant bien que la dépendance en épaisseur des paramètres de maille n'ait pas de signification, les valeurs en elles-mêmes peuvent être comparées aux valeurs du composé  $V_2O_3$  (massif pur ou non-stoechiométrique ou dopé au titane ou encore soumis à des pressions hydrostatiques), dont les effets sont reconnus pour stabiliser la phase PM. Ces observations permettraient de mettre en évidence un effet (pression ou non-stoechiométrie) qui influencerait sur les films créant ainsi leur comportement métallique. La figure 3.18 rappelle la variation des paramètres de maille observée dans les films en fonction de leurs épaisseurs. La figure 3.17, extraite de la référence [46], présente les évolutions paramétriques de  $V_2O_3$  massif non-stoechiométrique, dopé au titane et soumis à des pressions hydrostatiques.[46, 30, 39]

Les films minces étudiés présentent donc une compression du paramètre de maille  $a$  et du volume de maille  $V$  ainsi qu'une extension du paramètre  $c$  par rapport au composé massif pur. Les études de l'effet de la pression sur le composé massif  $V_2O_3$  ont montré une évolution des paramètres de maille  $a$ ,  $c$  et  $V$  identique à celle que nous observons dans nos films. Nous supposons ainsi qu'un effet de pression est à l'origine de l'évolution de nos propriétés, au dépend d'un effet de non-stoechiométrie. Au regard de ces courbes, il semble également que les films présentent des paramètres de mailles similaires à ceux observés pour de faibles pressions hydrostatiques appliquées ( $\sim 10$  kbar  $\sim 1$  GPa).

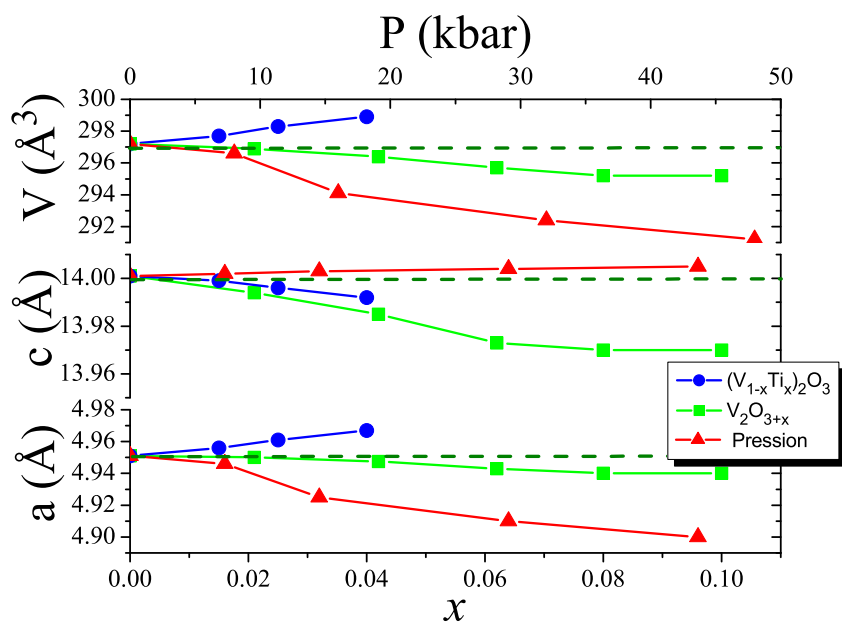


FIG. 3.17 – Evolution des paramètres de maille  $a$ ,  $c$  et  $V$  de  $V_2O_3$  massif en fonction de la non-stoechiométrie, du dopage en titane et de pressions hydrostatiques appliquées. [46]

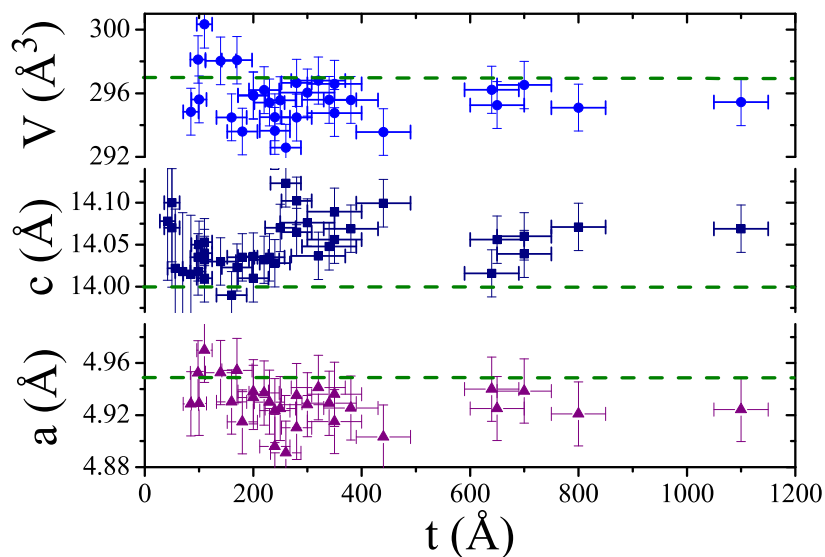


FIG. 3.18 – Evolution des paramètres de maille  $a$ ,  $c$  et du volume de maille  $V$  en fonction de l'épaisseur  $t$  des films, les valeurs du composé massif sont indiquées en pointillés.

De plus, une étude sur des cuprates supraconductrices  $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$  aborde ce même type de problématique.[110] Ils montrent qu'un désaccord paramétrique film-composé massif de  $\epsilon_{ab}=-\epsilon_c=0.70\%$  génère une pression effective de 5 GPa permettant l'augmentation de la  $T_c$  de 25 K pour le composé massif, à 49 K dans les films. Sur les films de  $V_2O_3$ , nous avons montré, que la compression moyenne du paramètre cristallographique  $a$  ( $\epsilon_{ab}$ ) est de 0.55% par rapport au composé massif et que l'extension du paramètre  $c$  ( $\epsilon_c$ ) est de 0.45%. Ainsi, le même ordre de grandeur est observé entre les valeurs calculées sur les films de  $V_2O_3$  et celles proposées dans la littérature.

### 3.9 Conclusions

En conclusion, nous avons principalement décrit la croissance de films minces de  $V_2O_3$  d'épaisseurs variables (14-1100 Å). Des conditions de synthèse ont été optimisées afin de faire croître des films d'oxydes de vanadium par ablation laser pulsé sur substrat saphir orienté (0001), conditions pour lesquelles les films présentent des propriétés particulières et fort intéressantes de transport (métalliques). Il s'avère que la croissance de  $V_2O_3$  est possible lorsque l'on travaille par ablation laser sous atmosphère réductrice (argon) à partir d'une cible céramique de  $V_2O_5$ . Des mesures ainsi que des observations sur les différents oxydes de vanadium ont prouvé que l'oxyde ainsi stabilisé présente bien la composition moyenne  $V_2O_3$ . L'étude réalisée sur ces films porte sur l'influence de l'épaisseur sur les propriétés. Nous savons que même avec des conditions de synthèses identiques, d'un échantillon à l'autre la stoechiométrie peut varier faiblement et pour l'oxyde  $V_2O_3$  nous savons qu'elle peut drastiquement modifier les propriétés. Ainsi, grâce à des mesures du nombre de porteurs (constant et mesuré par effet Hall, voir chapitre suivant) et à l'étude de la structure, nous observons que les films étudiés présentent la même composition et la même symétrie de groupe d'espace  $R\bar{3}c$ . L'étude de l'état de surface par microscopie à force atomique a mis en évidence une faible rugosité des films sur toute la gamme d'épaisseur étudiée. Les images 3D ont montré une rugosité moyenne variant de 2.8 Å pour un film de 42 Å ( $\pm 14$  Å) à 11.1 Å pour un film de 700 Å ( $\pm 50$  Å). L'étude par diffraction des rayons X a quant à elle montré que les films synthétisés sont de bonne qualité, qu'ils présentent une faible mosaïcité sur le substrat ainsi qu'une très bonne relation d'épitaixie, observations confirmées par microscopie électronique en transmission. Grâce au grand nombre d'échantillons étudiés, il est possible de s'affranchir des inévitables fluctuations et de dégager des tendances. Ainsi, les paramètres de maille des films à l'échelle macroscopique sont peu sensibles à l'épaisseur. Une compression biaxiale ( $ab$ ) moyenne de  $-0.55 \pm 0.1\%$  ainsi qu'une extension suivant  $c$  de  $0.45 \pm 0.1\%$  sont observées. Le désaccord paramétrique moyen calculé est de  $3.5 \pm 0.5\%$  et nous avons montré que quelle que soit la température, il évolue peu et ne peut donc pas induire d'importantes modifications de propriétés. Le rapport  $c/a$  présente, quant à lui, une dépendance significative avec l'épaisseur des films et il met en évidence un changement de régime pour  $t \sim 200-220$  Å. Ainsi les films ne répondront pas de la même manière en-dessus et en-dessous de cette valeur car ils ne suivent plus de loi de Poisson. Ce rapport  $c/a$  observé dans les films ainsi que les valeurs des paramètres sont plutôt en accord avec la prépondérance d'un effet de "pression" qui influence les propriétés des films et non un effet de non-stoechiométrie. Cet effet de pression est probablement lié à la contrainte anisotrope induite par le substrat sur le film. Nous tâcherons de continuer à répondre à cette question au cours des deux chapitres suivants : "Qu'est-ce qui domine l'évolution des propriétés dans ces films de  $V_2O_3$  ?"

Dans la suite de ce manuscrit, nous tenterons de comprendre l'évolution des propriétés de films  $V_2O_3$ . Le chapitre suivant a pour but de présenter les mesures de propriétés physiques réalisées à l'échelle macroscopique sur les films en fonction de leur épaisseur (14 - 1100 Å) et de la température (0.4 - 400 K).

## Chapitre 4

# Etude des propriétés physiques à l'échelle macroscopique de films de $V_2O_3$

*Ce chapitre a pour but de détailler les différentes propriétés physiques mesurées à l'échelle macroscopique sur les films de  $V_2O_3$ .*

## 4.1 Introduction

Les conditions de synthèse des films minces de  $V_2O_3$  préparés par ablation laser pulsé sur un substrat saphir, ont été optimisées afin de stabiliser des films "métalliques" et d'observer l'influence de l'épaisseur  $t$  (14-1100 Å)<sup>1</sup> sur les différentes propriétés. Ces échantillons ont donc été l'objet, en plus des caractérisations structurales présentées au précédent chapitre, de caractérisations de leurs propriétés physiques. Au vu des objectifs de cette thèse et des caractéristiques du composé  $V_2O_3$ , les principales mesures effectuées dans cette étude portent sur les propriétés de transport. Les films étudiés présentent peu de volume, leur aimantation est donc très faible et difficilement mesurable même avec un SQUID, comme nous l'avons nous-même vérifié.

Dans ce chapitre, nous allons principalement présenter les propriétés de transport mesurées à l'échelle de l'échantillon, ce que nous appellerons l'échelle macroscopique.

Dans ce chapitre, nous décrirons et expliquerons les propriétés des films de  $V_2O_3$ . Nous avons observé que les films présentent des caractéristiques structurales très semblables quelle que soit l'épaisseur. Par rapport à un cristal de  $V_2O_3$ , nous pouvons donc nous attendre à deux principaux facteurs qui peuvent modifier les propriétés physiques. Le premier est la taille de notre système et le second est l'influence du substrat.

L'étude des propriétés de transport va nous permettre de favoriser l'un de ces scénarios.

## 4.2 Propriétés de transport

Les propriétés de transport des films de  $V_2O_3$  d'épaisseur  $t$  (14-1100 Å) ont été systématiquement mesurées à l'aide d'un PPMS. Deux configurations sont utilisées, la configuration "quatre points" pour les mesures de résistance longitudinale  $R_{xx}$  et la configuration Van der Pauw pour les mesures de résistance transverse  $R_{xy}$  (voir chap.II, p.53).

### 4.2.1 Propriétés générales de 2 à 360 K

Dans cette partie, l'évolution de la résistivité en fonction de la température mesurée pour différentes épaisseurs de films sera tout d'abord décrite. Certaines caractéristiques observées sur ces courbes seront ensuite détaillées. Enfin, nous nous interrogerons sur les possibles phénomènes influençant ces propriétés de transport.

---

<sup>1</sup>L'erreur sur l'épaisseur ne sera pas systématiquement précisée, elle est de  $\pm 50$  Å pour  $t > 300$  Å ; de  $\pm 28$  Å pour  $110 \text{ Å} \leq t \leq 300$  Å et de  $\pm 14$  Å pour  $t \leq 110$  Å ; en accord avec les analyses MET.

#### 4.2.1.1 Evolution thermique de la résistivité longitudinale

Afin d'observer l'évolution des propriétés de transport des films, la résistance longitudinale  $R_{xx}$  est mesurée en fonction de la température. La résistivité  $\rho$  est calculée à l'aide de la formulation classique (voir chap.II, p.51).

La figure 4.1 présente l'évolution de la résistivité longitudinale de films de  $V_2O_3$  en fonction de la température de 2 à 360 K lors d'un cycle thermique, sans champ magnétique appliqué. Une quarantaine de films a ainsi été mesurée. Huit films d'épaisseur variable, comprise entre 14 et 1100 Å, sont présentés sachant que leur comportement électrique est représentatif de la gamme d'épaisseur correspondante.

Trois grands régimes sont observés en fonction de l'épaisseur  $t$  considérée :

- Pour  $220 \text{ \AA} \leq t \leq 1100 \text{ \AA}$  (I) : le comportement est globalement métallique, même si des variations et des changements de signe de  $d\rho/dT$  sont observés. Un hystérésis large d'environ 100 K est observé et centré autour de 75-80 K. La transition métal-isolant observée pour le composé massif à 150 K est ainsi supprimée.

- Pour  $80 \text{ \AA} \leq t \leq 220 \text{ \AA}$  (II) : les films sont toujours globalement "métalliques" bien qu'une augmentation hystérétique de la résistivité soit observée en-dessous de 150-170 K jusqu'à environ 50 K; cette amorce de transition rappelle le comportement observé pour le composé massif. Aux basses températures, les films sont de nouveau métalliques avec un  $d\rho/dT$  plus grand.

- Pour  $28 \text{ \AA} \leq t \leq 80 \text{ \AA}$  (III) : en-dessous de 150-160 K, le régime métallique laisse place à une augmentation de la résistivité faiblement hystérétique. Aux basses températures aucun retour au comportement métallique n'est observé même si une variation de  $d\rho/dT$  est observée. Cette augmentation de résistivité rappelle celle du composé massif. Elle est cependant fortement atténuée, le saut de résistivité des films est d'un facteur 2, bien plus faible que les 7 ordres de grandeurs mesurés pour le composé massif.

Pour  $t \leq 28 \text{ \AA}$  (IV) : les courbes ne sont pas présentées. La mesure effectuée sur un échantillon dont l'épaisseur correspond à une maille (14 Å) montre que la résistance est de l'ordre  $2.5 \cdot 10^5 \Omega$  à la température ambiante. La méthode utilisée pour contacter les films peut potentiellement endommager une maille atomique. Le risque de mesurer le substrat ne peut être ignoré et il est donc difficile de conclure quant au caractère intrinsèque de cette valeur.

Trois grands régimes sont ainsi observés et deux caractéristiques sont communes à tous les films :

- pour  $T > 150-200 \text{ K}$  (suivant la fin de l'hystérésis), les valeurs de résistivité et leur dépendances en température sont tout à fait similaires. La résistivité est linéaire en température :  $\rho \propto T$ , aucune saturation (jusqu'à 360 K) n'est observée. Ce comportement est caractéristique des "mauvais métaux".
- un hystérésis est observé sur des gammes de températures semblables.

Ces points communs suggèrent la possibilité d'une physique commune pour tous ces films.

Le paragraphe suivant détaille quelques valeurs caractéristiques telles que : la résistivité à température ambiante et à basse température (2 K), l'évolution de l'hystérésis et de la magnétorésistance en fonction de l'épaisseur des films.



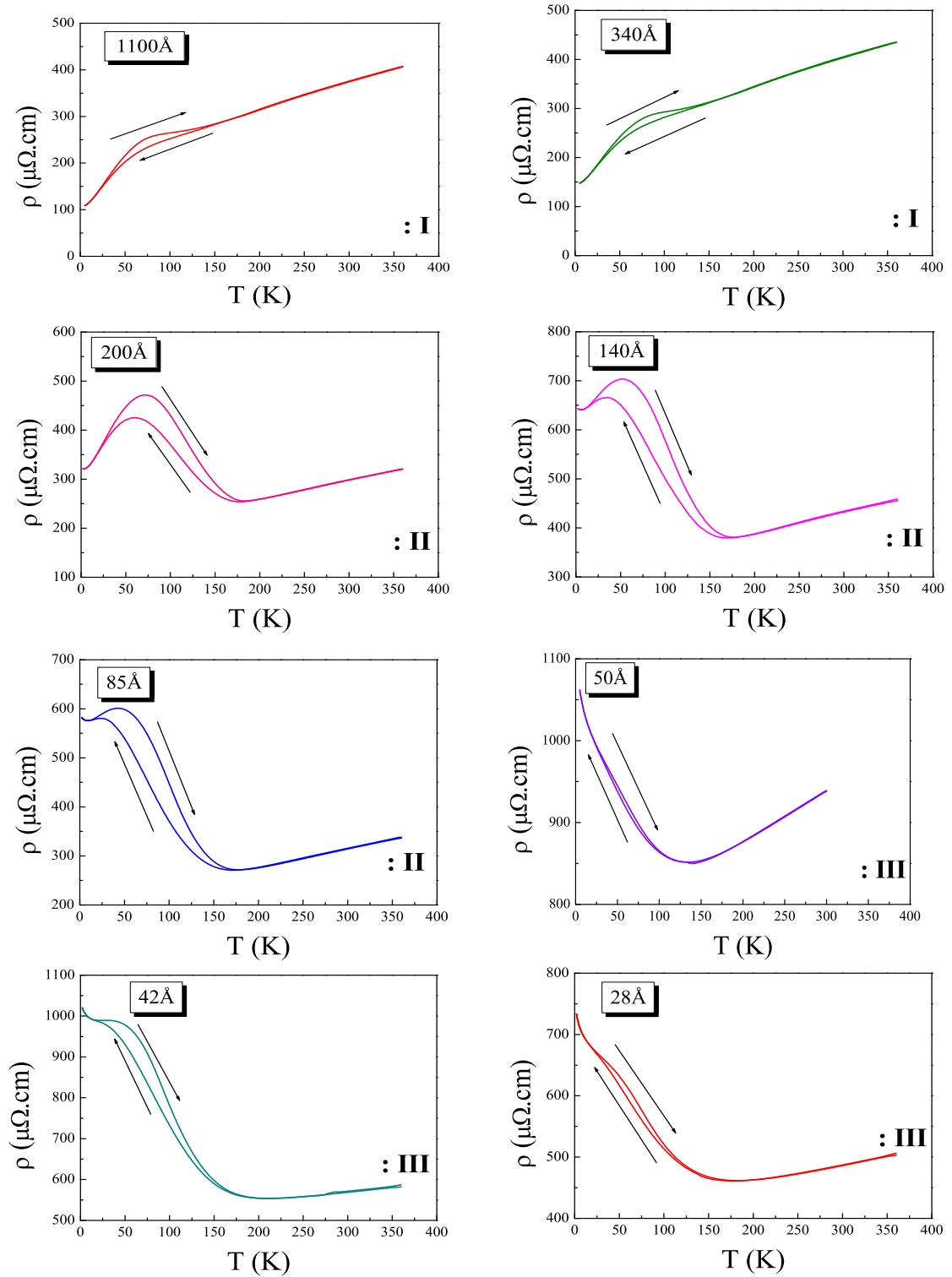


FIG. 4.1 – Evolution de la résistivité en fonction de la température pour différentes épaisseurs de films. Quatre grands régimes sont observables en fonction de  $t$  : I :  $220 \text{ \AA} \leq t \leq 1100 \text{ \AA}$ , II :  $80 \text{ \AA} \leq t \leq 220 \text{ \AA}$ , III :  $28 \text{ \AA} \leq t \leq 80 \text{ \AA}$  et IV :  $t \leq 28 \text{ \AA}$  (isolant, non montré).

### 4.2.1.2 Valeurs caractéristiques

Sur la figure 4.2, l'évolution de la valeur de résistivité à température ambiante  $\rho_{300K}$ , calculée avec ou sans correction de taille (voir chap.II (p.51)), est présentée en fonction de l'épaisseur  $t$ . Cette correction est relativement faible, et conduit à des valeurs en moyenne 1.3 fois inférieures aux valeurs non corrigées.

Ces écarts peu importants ne justifient pas d'effets majeurs dus à la géométrie et à l'inhomogénéité des équipotentiels dans les films.

De plus, quelle que soit l'épaisseur des films, la valeur  $\rho_{300K}$  est constante (malgré de petites fluctuations) et proche de la valeur observée dans le matériau massif  $V_2O_3$  (de  $350 \mu\Omega.cm$ ). Cela suggère que les films ont une qualité proche de celle du composé massif. Une légère augmentation apparaît pour les échantillons les plus fins, cette même augmentation également observée aux basses températures (figure 4.3), impliquant certainement une quantité de défauts plus importante ou plus influante dans ces films. Pour  $200-220 \text{ \AA} \leq t$ , la résistivité résiduelle  $\rho_{2K}$  est plus faible que la résistivité à l'ambiante  $\rho_{300K}$  traduisant leur métallicité, ce qui a déjà été constaté sur les courbes d'évolution thermique.

Aussi, les courbes de résistivité en fonction de la température (figure 4.1) font apparaître un hystérésis de taille variable, dont l'amplitude est tracée figure 4.4. Dans ce graphique, la valeur  $R_{up} - R_{down}$  représente la différence de résistance mesurée entre la montée en température et la descente. La courbe de montée en température correspond à un état de haute résistance et celle de la descente à un état de basse résistance.

Le composé massif  $V_2O_3$  présente une transition métal-isolant du premier ordre à 150 K. L'augmentation de la résistivité (autour de 160 K dans les films) rappelle cette transition métal-isolant : il existe certainement un lien à démontrer.

La figure 4.5 présente les valeurs du point maximum de l'hystérésis : la différence maximale de résistivité  $\Delta\rho$  et la température correspondante  $T_{max}$ . L'amplitude de l'hystérésis varie donc en fonction de  $t$ . Par exemple, pour les films d'épaisseur supérieure à 200-220 Å, un faible hystérésis à 70-80 K est observé, en revanche la taille de l'hystérésis augmente pour les films les plus fins et il est plus bas en température ( $T_{max} \sim 60-70$  K).

Enfin, des mesures de la résistance longitudinale ont également été effectuées sous champ magnétique (0 à 7 T). Aucun effet de magnétorésistance n'a été observé dans les films au-dessus de 100 K. Une faible magnétorésistance négative est en revanche observée aux basses températures dans les films quelle que soit leur épaisseur (voir Fig. 4.6 pour les températures inférieures 10 K). Le signe négatif de la magnétorésistance, n'est pas classique dans les systèmes conducteurs ou les métaux, hormis dans les manganites qui présentent de la magnétorésistance géante ou colossale.[111] Dans le cas de films minces d'argent, un tel signe est observé et il est attribué à la microstructure granulaire des films.[112] La magnétorésistance des films de  $V_2O_3$  est très faible, elle est inférieure à -0.5% à 3 K. La magnétorésistance observée ne semble pas présenter de forte composante anormale (différente de  $\alpha + \beta H^2$ ) bien qu'à 3 K comme sur la figure 4.6, une petite composante linéaire en  $H$  soit observable.

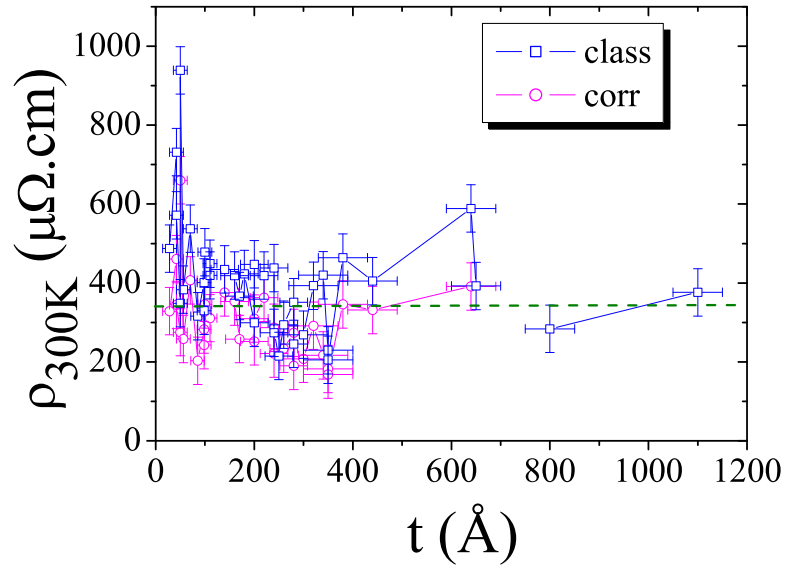


FIG. 4.2 – Evolution de la valeur de la résistivité (classique et corrigée par G) à 300 K en fonction de l'épaisseur  $t$  des films. La ligne correspond à la valeur mesurée pour le composé massif.

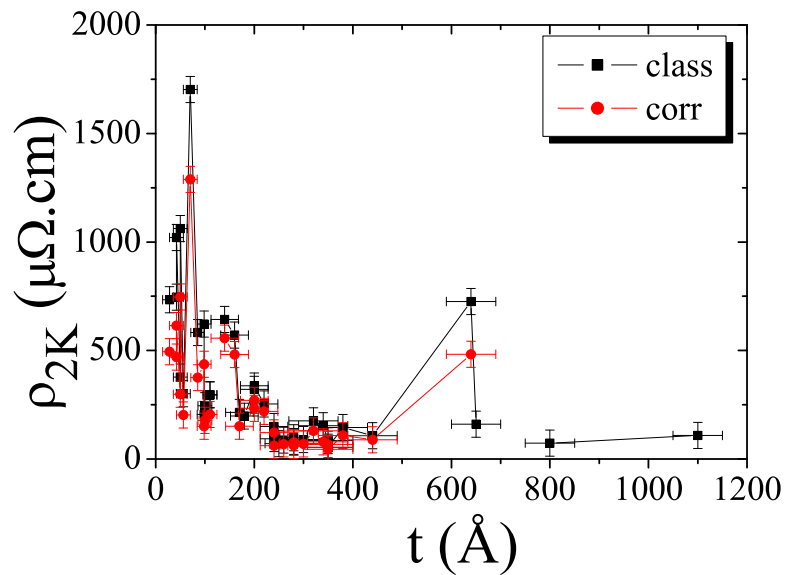


FIG. 4.3 – Evolution de la valeur de la résistivité (classique et corrigée par G) à basse température (2 K) en fonction de l'épaisseur  $t$  des films.

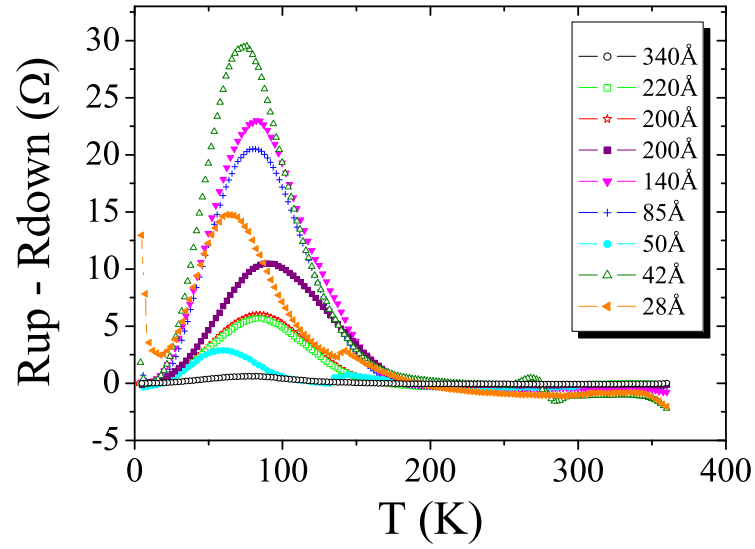


FIG. 4.4 – Evolution de l'amplitude de l'hystérésis en fonction de la température, il est décrit par la différence de résistance entre la courbe de montée en température ( $R_{up}$ ) et la courbe de descente en température ( $R_{down}$ ). Différentes épaisseurs sont reportées.

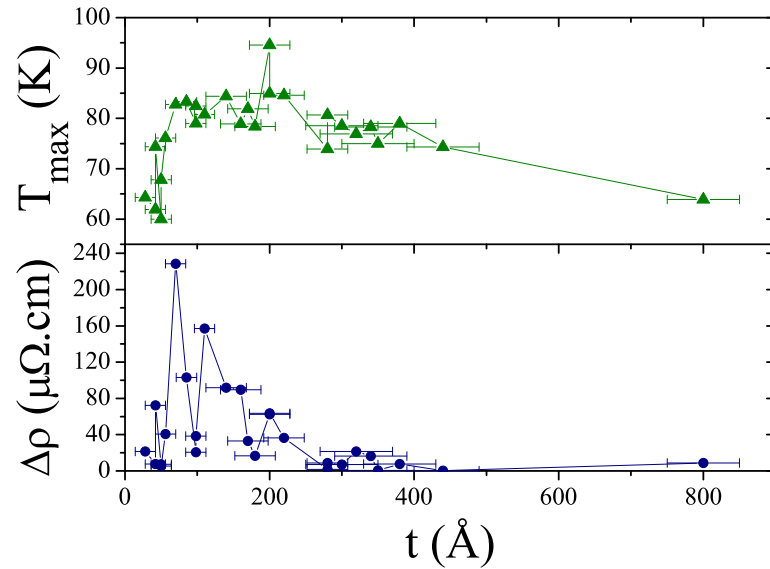


FIG. 4.5 – Evolution de la température du point maximum de l'hystérésis et de la variation de résistivité correspondante (tous les échantillons étudiés ne sont pas représentés).

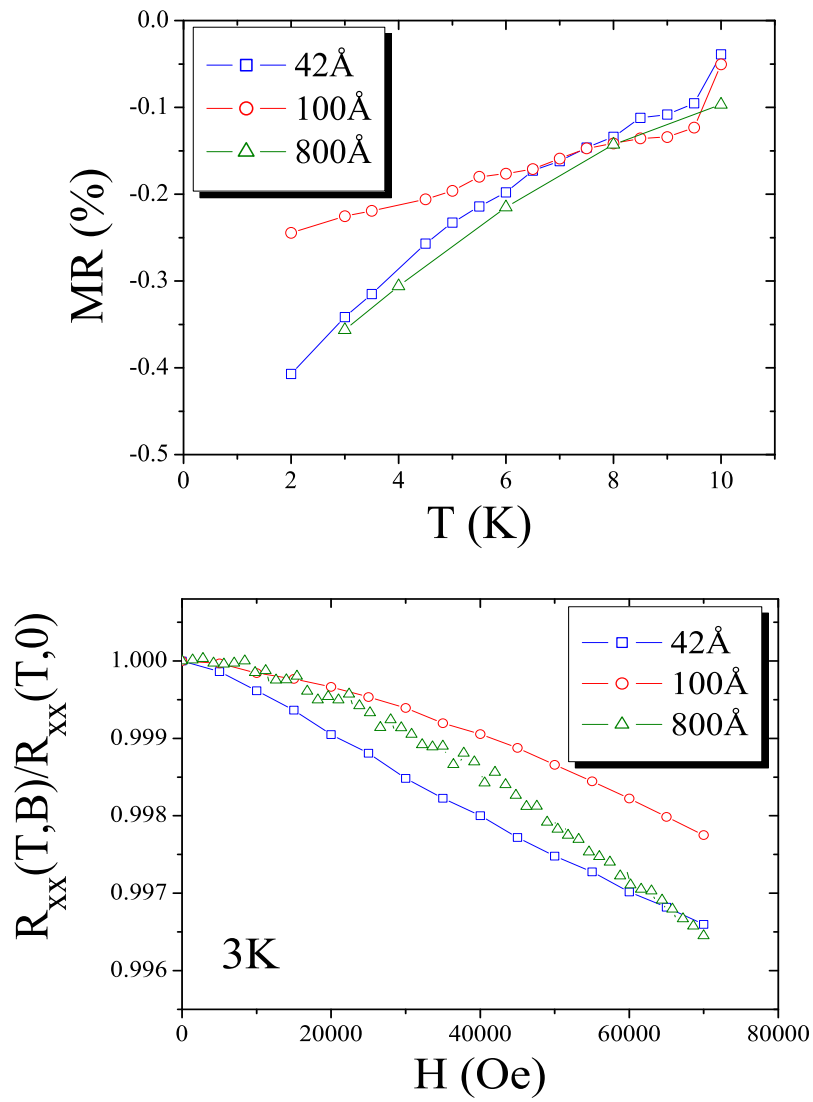


FIG. 4.6 – En haut : Evolution en fonction de la température de la magnétorésistance de 3 films. En bas : Evolution de la résistance longitudinale de 3 films en fonction de l'induction magnétique à 3 K.

### 4.2.1.3 Discussion

Au regard de ces observations, il semble nécessaire d'aborder certains points avant de poursuivre l'étude des propriétés de transport. Deux effets importants peuvent influencer les propriétés de transport dans un film mince :

- un effet classique de taille finie
- un effet de contrainte dû au substrat

Nous allons discuter ces deux effets.

Tout d'abord, l'effet classique de taille finie conduit à une augmentation de la résistivité en raison de la diffusion des électrons sur les surfaces. Cet effet a souvent été observé dans des films minces métalliques ;[113] il induit une évolution linéaire de la résistivité  $\rho$  inversement proportionnelle à l'épaisseur :  $1/t$ . [114] Ce comportement ( $\rho \propto 1/t$ ) n'est pas observé dans les films de  $V_2O_3$  même pour les épaisseurs les plus faibles (voir Fig. 4.1, 4.2 et 4.3).

Pour observer cet effet de taille finie, il est nécessaire qu'une des dimensions de l'échantillon devienne plus petite que le libre parcours moyen électronique (pour des films minces la dimension considérée est  $t$  car  $t \ll (L, l)$  avec  $L$  et  $l$  les dimensions de l'échantillon). On peut montrer, même de manière non-rigoureuse, que cette condition n'est effectivement pas remplie dans nos films. Le modèle de Drude établi pour les métaux, est moins adapté pour décrire les mauvais métaux, mais permet tout de même de déduire simplement un libre parcours moyen.

Le libre parcours moyen  $l$  d'un électron de conduction est ainsi défini par :

$$l = v_F \tau \quad (4.1)$$

où  $v_F$  est la vitesse à la surface de Fermi (les collisions près de la surface de Fermi ne font intervenir que les électrons), et  $\tau$  le temps de diffusion d'un porteur ou le temps entre deux collisions. D'après le modèle de Drude, la conductivité électrique  $\sigma$  est définie par :

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (4.2)$$

où  $n$  est le nombre de porteurs,  $e$  la charge et  $m$  la masse du porteur. Avec :

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} \quad (4.3)$$

où  $k_F$  est l'amplitude du vecteur d'onde à l'énergie de Fermi. On en déduit que le libre parcours moyen  $l$  vaut :

$$l = \frac{\hbar k_F}{m} \cdot \frac{\sigma m}{ne^2} = \hbar \cdot \frac{2\pi}{p} \cdot \frac{1}{\rho ne^2} \quad (4.4)$$

où  $\rho$  est la résistivité du matériau,  $p$  le paramètre de maille  $c$  ou  $a$ .

En utilisant nos valeurs expérimentales  $\rho$  et  $n$  (issues des mesures longitudinales et transverses), on obtient  $l \leq 5-10 \text{ \AA}$ , si on considère le système aux basses températures ou encore à température ambiante. La valeur calculée du libre parcours moyen est proche de la valeur de la distance inter-atomique, caractéristique d'un mauvais métal. Le libre parcours moyen calculé pour un métal, le cuivre par exemple est, quant à lui, de  $300 \text{ \AA}$  à  $300 \text{ K}$  et de  $3 \cdot 10^7 \text{ \AA}$  à  $4 \text{ K}$ . Aucun effet de taille classique ( $t \ll l$ ) n'est ainsi observé dans les films de  $V_2O_3$ , effets qui peuvent exister dans les films minces de bons métaux (de cuivre par exemple).

L'autre paramètre important pouvant influencer les propriétés de transport est l'interaction avec le substrat. Un film mince est épitaxié et repose sur son substrat. Nous avons vu chapitre III (p.75) que les paramètres du substrat et du film s'adaptent l'un à l'autre. Pour le composé  $V_2O_3$  massif, la transition métal-isolant est associée à une transition structurale (hexagonale vers monoclinique) induisant une augmentation de volume de 0.9 à 3.5%. [44] Lorsque la température diminue de 300 K jusqu'à 160 K, le substrat de saphir ne subit qu'une faible variation paramétrique (à cause de ces faibles coefficients de dilatation thermique, voir chap.III, p.79) et l'image présentée à 300 K n'est pas fortement modifiée jusqu'à 160 K. A la température de transition, si l'on suppose que la maille du film (plan  $ab$ ) reste bloquée sur celle du substrat, il y aura une augmentation de pression liée à la différence d'énergie élastique associée à cette contrainte.

Il est possible de calculer à l'aide des modules d'élasticité de  $V_2O_3$  cette pression effective. [115]

Considérons la déformation  $\delta$  associée à une variation relative du volume  $V$  qui est donnée par :

$$\delta = \frac{V' - V}{V} = \frac{\Delta V}{V} \quad (4.5)$$

Dans l'hypothèse d'un blocage total de la transition structurale dans le plan ( $ab$ ) de la maille hexagonale, la pression effective maximale  $\Delta P$  alors générée est :

$$\Delta P = \frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta V}{V} \cdot (C_{11} + C_{12}) \quad (4.6)$$

avec les modules d'élasticité dans le plan ( $a, b$ ),  $C_{11} = 27.1 \pm 0.3 \cdot 10^{11}$  dyn/cm<sup>2</sup> et  $C_{12} = 8.2 \pm 0.2 \cdot 10^{11}$  dyn/cm<sup>2</sup> à température ambiante pour  $V_2O_3$ . [103, 116] Pour une variation de volume de l'ordre de 2.3% (valeur moyenne issue de la référence [44]), la pression effective générée est  $\Delta P \approx 27.0$  kbar (ou 2.7 GPa). La variation de température critique associée est alors :

$$\Delta T_c = \left( \frac{\partial T_c}{\partial P} \right) \cdot \Delta P \quad (4.7)$$

avec  $\left( \frac{\partial T_c}{\partial P} \right) \approx -3.78$  K/kbar pour les faibles pressions (<15 kbar), [44] et dès 26 kbar  $\Delta T_c \geq 160$  K. Ces valeurs sont cohérentes avec une suppression de la transition métal-isolant sur la gamme de température observée. Ce calcul confirme ainsi que le substrat crée une pression suffisante pour stabiliser l'état métallique.

Ces calculs concordent également avec les observations faites sur les courbes de résistivité des films présentées au début de ce chapitre. Ces valeurs sont également cohérentes avec les observations réalisées sur des monocristaux soumis à de fortes pressions hydrostatiques, qui présentent une suppression de la transition pour 26 kbar. [44] Pour les films où la transition métal-isolant est supprimée, cela signifie que le substrat induit une contrainte d'au moins 26 kbar. Cette image simple d'une pression maximale homogène permet d'expliquer l'état métallique des films épais. Dans le précédent chapitre, il a de plus été observé que le rapport  $c/a$  présente une dépendance avec l'épaisseur des films. Son évolution suggère que les échantillons relativement épais présentent des propriétés plutôt semblables à celles d'échantillons soumis à des pressions hydrostatiques (métallique dès 26 kbar).

Il semble alors que les informations cristallographiques et les mesures de transport tendent vers une direction commune. Cependant suivant l'épaisseur, d'autres phénomènes complexes,

responsables de l'hystérésis et de la forme particulière des courbes, sont certainement présents. Le chapitre V proposera une étude et une interprétation de ces phénomènes hystérétiques.

Dans les échantillons massifs, l'application de pression hydrostatique favorise les régimes ayant des signatures de corrélations électroniques fortes. Il est donc particulièrement intéressant de se focaliser sur les propriétés basses températures de nos films pour mettre en évidence des similarités, voire des phénomènes supplémentaires. Ceci est possible dans ces films car les régimes basses températures sont systématiquement réversibles, donc à priori homogènes.

Les deux paragraphes suivants détaillent les propriétés de transport pour les températures inférieures à 20 K dans un premier temps et inférieures à 5-7 K dans un second temps.

#### 4.2.2 Propriétés aux basses températures : $T < 20$ K

Afin d'observer les propriétés aux basses températures, les mesures ont été effectuées au CRISMAT jusqu'à 2 K. Pour observer une décade supplémentaire, je suis allée effectuer des mesures en collaboration avec le Dr. Pierre Rodière du Laboratoire de la Matière Condensée aux Basses Températures (MCBT) de l'institut Néel à Grenoble. A l'aide un cryostat à  $He^3$  pompé, permettant ainsi de descendre jusqu'à environ 0.4 K, des mesures de résistance longitudinale ont été réalisées dans la configuration classique "quatre points". Nous avons étudié la résistivité aux basses températures pour les films d'épaisseur comprise entre 80 et 1100 Å, en-dessous de 80 Å, les films ne présentent plus de comportement métallique aux basses températures.

La figure 4.7 présente l'évolution "type" de la résistivité dans cette gamme de température. Différents ajustements en loi de puissance de la température ont été testés. Une loi quadratique en température représente le meilleur ajustement des courbes. Cette figure 4.7 montre donc l'évolution thermique d'un film de 265 Å ( $\pm 28$  Å) et d'un ajustement en :

$$\rho = \rho_{res} + A \cdot T^2 \quad (4.8)$$

avec un très bon coefficient de détermination  $R^2$  (proche de 1).  $\rho_{res}$  représente ici la résistivité résiduelle dépendante de caractéristiques intrinsèques à chacun des films, comme la diffusion sur les joints de grains. Ce paramètre est très sensible aux fluctuations des conditions de synthèse. Un début de saturation à 0.4 K est observé ainsi qu'une résistivité résiduelle estimée de  $74 \mu\Omega.cm$ . De plus, on constate qu'à haute température ( $> 18$  K), l'ajustement s'écarte de la courbe de résistivité à partir de  $T_d$ , définit comme étant la température de déviation. La fin du domaine en  $T^2$  s'établit à environ 18 K.

La figure 4.8 justifie la dépendance quadratique en température des films étudiés et elle présente l'évolution de la résistivité en fonction de  $T^2$  pour cinq épaisseurs de films. On constate que la résistivité n'est plus linéaire en  $T^2$  en-dessus de la température  $T_d$ . Tous les films de la gamme d'épaisseur 1100 à 140 Å présentent ce domaine de linéarité dont la limite  $T_d$  varie suivant l'épaisseur. Les caractéristiques des cinq films de la figure 4.8 sont présentées dans le tableau 4.1 et la figure 4.9 présente, quant à elle, l'évolution du coefficient  $A$  avec l'épaisseur.

Le film de 140 Å ( $\pm 28$  Å), figure 4.8, présente une déviation à cette loi aux basses températures ( $\sim 5$  K). Une remontée de la résistivité est alors observée. Cet effet sera analysé plus en détails au prochain paragraphe.



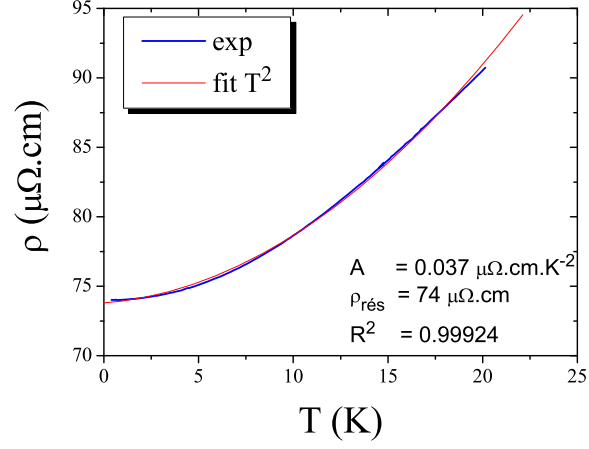


FIG. 4.7 – Evolution de la résistivité en fonction de la température pour un film ( $265 \text{ \AA} (\pm 28 \text{ \AA})$ ) et simulation par une loi en  $\rho = \rho_{res} + AT^2$  (avec  $T_{min} = 0.4 \text{ K}$ ).

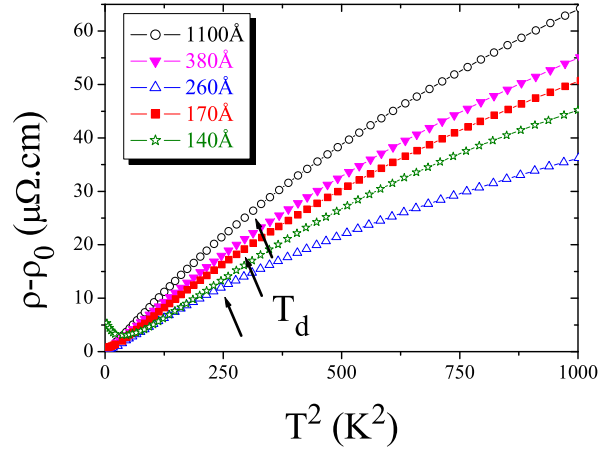


FIG. 4.8 – Résistivité en fonction de  $T^2$  pour 5 films dans la zone basses températures.

$t$ (Å)	$\rho_{res}$ ( $\mu\Omega \text{ cm}$ )	$A$ ( $\mu\Omega \text{ cm K}^{-2}$ )	$T_d$ (K)
1100 ( $\pm 50$ )	110	0.086	18.7
380 ( $\pm 50$ )	140	0.073	17.5
260 ( $\pm 28$ )	86	0.049	15.8
170 ( $\pm 28$ )	210	0.066	20.1
140 ( $\pm 28$ )	640	0.057	18.1

TAB. 4.1 – Tableau résumant l'épaisseur  $t$ , la résistivité résiduelle  $\rho_{res}$ , le coefficient de transport  $A$  et la température  $T_d$  pour les cinq films de la figure 4.8.

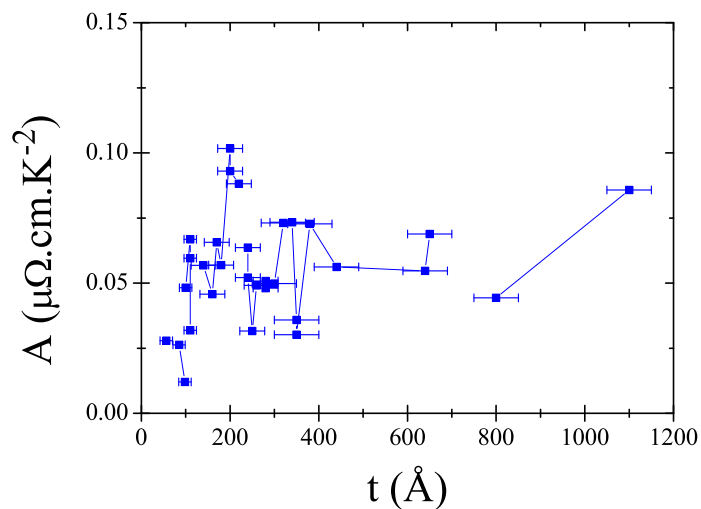


FIG. 4.9 – Evolution du coefficient  $A$  reflétant les corrélations électron-électron dans le liquide de Fermi en fonction de l'épaisseur  $t$  des films. Les valeurs de  $A$  mesurées sur des monocristaux de  $V_2O_3$  soumis à des pressions hydrostatiques sont  $A = 0.042 \mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-2}$  pour 26 kbar et  $A = 0.025 \mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-2}$  pour 52 kbar.[44]

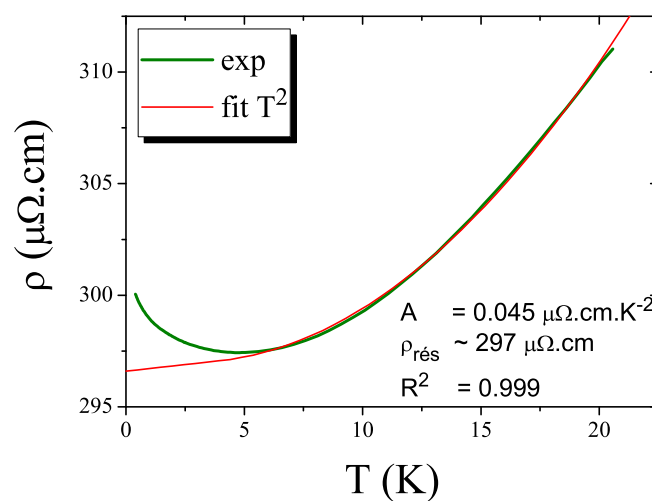


FIG. 4.10 – Evolution de la résistivité en fonction de la température pour un film ( $110 \text{ \AA}$  ( $\pm 14 \text{ \AA}$ )) et simulation par une loi en  $\rho = \rho_{res} + AT^2$ . L'ajustement pour ce film est de bonne qualité au-dessus de 5 K.

Cette déviation à la loi en  $T^2$  est également visible à de plus faibles épaisseurs, comme le montre la figure 4.10 pour un film de 110 Å ( $\pm 14$  Å). L'ajustement pour ce film est de bonne qualité au-dessus de 5 K.

Les monocristaux de  $V_2O_3$ , soumis à des pressions hydrostatiques [44], présentent également un régime en  $T^2$  analysé en régime de liquide de Fermi : nous proposons donc pour les films de  $V_2O_3$ , la même interprétation qui est décrite par les trois points suivants :

- Un paramètre important observé dans les films à ces températures, est la dépendance quadratique en température de la résistivité ( $\rho = \rho_{res} + AT^2$ ), régime qui est en effet assimilé à celui d'un métal électroniquement corrélé dit de liquide de Fermi.

- Les grandes valeurs de  $A$ , défini comme étant le coefficient de transport dans ce liquide de Fermi, impliquent alors de fortes corrélations électroniques et des masses effectives élevées. L'évolution du coefficient de transport  $A$  en fonction de l'épaisseur des films est représentée figure 4.9. On peut constater, grâce au grand nombre de valeurs que  $A$  n'évolue pas de façon significative lorsque l'épaisseur est supérieure à 100 Å. Pour les films les plus fins ( $t < 100$  Å), il semble néanmoins que le coefficient  $A$  diminue légèrement. Les valeurs de  $A$  mesurées sur des monocristaux de  $V_2O_3$  soumis à de fortes pressions hydrostatiques sont  $A = 0.042 \mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-2}$  pour 26 kbar et  $A = 0.025 \mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-2}$  pour 52 kbar.[44] Ces valeurs sont très proches de celles que nous observons, indiquant que le métal corrélé, dans les films et dans les monocristaux, présente les mêmes caractéristiques. De plus, cette comparaison conforte l'existence d'une grande pression effective dans les films.

- Le produit  $A \cdot (T_d)^2/a$ , avec  $a$  le paramètre de maille (comme défini chapitre III), est inférieur de 2 ordres de grandeurs au produit  $h/e^2$ , [22] ce qui implique que le comportement de liquide de Fermi observé dans les films de  $V_2O_3$  ne s'étend pas jusqu'à la température effective de Fermi  $T_F$  (différent de  $T_d$ ). Un paramètre doit donc induire des fluctuations et déstabiliser le liquide de Fermi. Dans cette optique, les mesures d'effet Hall ainsi que les mesures de transport à l'échelle mésoscopique (chap.V) pourront apporter des informations sur le domaine d'existence du régime de liquide de Fermi.

Le paragraphe suivant détaille les propriétés de transport des films les plus fins ( $t < 160$ -180 Å) de  $V_2O_3$  pour les très basses températures ( $< 5$ -7 K).

### 4.2.3 Propriétés aux très basses températures : $T < 5-7$ K

Les courbes de résistivité, sur les figures 4.1, 4.8, 4.9 et 4.10, montrent pour les films fins, d'épaisseur inférieure à 160-180 Å un changement de pente aux très basses températures lié à la déviation à la loi en  $T^2$ .

Un tel comportement a déjà été observé pour des films de  $V_2O_3$  de faibles épaisseurs ( $t < 100$  Å).[67] Les auteurs rapportent une augmentation de la résistivité aux basses températures avec une variation logarithmique, qu'ils attribuent à un effet de localisation d'Anderson.[117, 118] La signature expérimentale est une loi en :

$$\sigma_S = \sigma_0 + \left( \frac{\alpha_T e^2}{2\pi^2 \hbar} \right) \ln T \quad (4.9)$$

Dans cette expression,  $\sigma_S$  représente la conductance normalisée par rapport à l'épaisseur ( $\sigma_S = \sigma/t$ ),  $\sigma_0$  la conductance résiduelle et  $\alpha_T$  un coefficient, proche de 2 pour les deux films de  $V_2O_3$ .[67]

En appliquant la règle de Matthiessen (détaillée au chapitre I), la résistivité des métaux se décompose aux basses températures comme suit :

$$\rho(T) = \rho_0 + \alpha \rho_{met}(T) + \beta \ln T \quad (4.10)$$

où  $\rho_0$  est la résistivité résiduelle,  $\alpha \rho_{met}(T)$  la contribution de la partie métallique (interactions électron-électron, contribution des phonons, etc) et  $\beta \ln T$  une contribution logarithmique à la résistivité. Cette dernière peut avoir deux origines principales : un mécanisme de localisation électronique (localisation d'Anderson ou localisation faible) et un mécanisme de diffusion sur des impuretés magnétiques (effet Kondo). Dans notre cas, la contribution de la partie métallique est essentiellement due aux corrélations électron-électron, impliquant une dépendance quadratique avec la température de la résistivité, comme défini au précédent paragraphe. La résistivité est alors décomposée sous la forme :

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2 + \beta \ln T \quad (4.11)$$

Un minimum de résistivité en fonction de la température est ainsi observé pour :

$$\frac{\partial \rho}{\partial T} = 2AT - \beta \frac{1}{T} = 0 \quad (4.12)$$

d'où

$$T_{min} = \left( \frac{\beta}{2A} \right)^{1/2} \quad (4.13)$$

La température, à laquelle le minimum de résistivité est observé, varie comme la racine carrée du rapport des pentes des deux contributions ( $A$  et  $\beta$ ). Ces équations mettent en évidence deux moyens pour vérifier l'existence de la contribution logarithmique : vérifier la validité de la dépendance logarithmique, pour cela il est nécessaire de mesurer au moins deux décades en température; ou de vérifier la dépendance du minimum de température avec le rapport des pentes.

Grace à nos mesures jusqu'à 400 mK, nous disposons ainsi d'une large gamme de température. Après différents essais d'ajustement des courbes, nous pouvons conclure que la

dépendance observée dans les films est effectivement bien logarithmique (voir figures 4.11, 4.12 et 4.13).

Cette contribution logarithmique à la résistivité peut avoir deux origines principales : la localisation électronique et l'effet Kondo. Bien que leurs origines soient différentes, leurs signatures expérimentales sont très semblables, ce qui crée des difficultés pour les différencier. Nous allons, dans la suite de ce paragraphe, présenter des arguments sur l'origine possible de la contribution logarithmique dans les films de  $V_2O_3$ .

Dans un conducteur désordonné, l'état de basse énergie est un état où les charges sont localisées, ce que l'on nomme la localisation d'Anderson.[117, 118] La localisation d'Anderson est une correction quantique positive de la résistivité, longitudinale et transverse, du système. Cependant, tant que le désordre reste modéré, le régime est dit de localisation faible avec une faible correction sur les propriétés de transport. Elle est principalement observée dans des systèmes bidimensionnels désordonnés aux basses températures. Plusieurs exemples de systèmes à localisation faible sont rapportés parmi les films ultra-minces ( $t < 100 \text{ \AA}$ ), bidimensionnels, comme les films de GaAs ou les films polycristallins de Fe.[119, 120] Nos films de  $V_2O_3$  ont effectivement des caractéristiques qui peuvent se comparer à ces systèmes.

Aux basses températures, la résistance du système bidimensionnel est décrite par la "sheet resistance" ou la résistance de la couche  $R_S$  ( $R_S = \rho/t$ ). La correction de localisation faible est constituée de constantes universelles, indépendantes du matériau étudié et se formalise par :

$$R_S \propto \frac{e^2}{\pi h} \cdot \ln T \quad (4.14)$$

On s'attend donc à mesurer :

$$\Delta^N(R_{xx}) = \frac{1}{L_{00}R_0} \cdot \frac{R_{xx}(T) - R_0}{R_{xx}(T)} = -A_R \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (4.15)$$

avec  $R_{xx}$  la résistance longitudinale de couche,  $R_0$  la résistance longitudinale de couche à  $T_0$ ,  $A_R$  une constante universelle [120] et

$$L_{00} = \frac{e^2}{\pi h} = 1.2310^{-5} C^2 \cdot J^{-1} \cdot s^{-1} \quad (4.16)$$

Il est également possible d'écrire la correction sous la forme d'une conductance de couche  $g_S$  (en unité  $e^2/h$ ) :

$$g_S(T) = g_0 + \alpha^{-1} \ln T \quad (4.17)$$

avec  $g_0$  la conductivité résiduelle et  $\alpha$  égal  $\pi$ . [119]

D'autres caractéristiques peuvent être attendues pour la localisation faible, comme le caractère également universel et constant du coefficient de la résistance transverse en  $\ln T$  et du coefficient de la magnétoconductivité en fonction du logarithme du champ magnétique.[121, 112]

Dans les systèmes conducteurs non magnétiques où sont dilués des ions magnétiques (comme Mn, Cr ou Fe dans Cu, Ag ou Au), une conséquence importante de l'interaction

magnétique entre ions et électrons de conduction est l'effet Kondo.[122] Pour ces systèmes est observé à basse température un minimum dans la courbe de résistivité en fonction de la température. Ce minimum de résistance est lié à l'existence de moments magnétiques localisés sur les atomes d'impuretés.[106] Le principal résultat est la contribution en  $\ln T$  du spin à la résistivité :

$$\rho_{spin} = c\rho_M \left[ 1 + \frac{3zJ}{\epsilon_F} \ln T \right] = c\rho_0 - c\rho_1 \ln T \quad (4.18)$$

avec  $J$  est l'énergie d'échange,  $z$  le nombre de plus proches voisins,  $\rho_M$  une mesure de l'intensité de la diffusion d'échange,  $c$  la concentration en impuretés magnétiques. Ainsi  $c\rho_0$  est la résistivité résiduelle et  $c\rho_1$  la pente de la contribution en  $\ln T$ , qui dépendent donc toutes deux de la concentration d'impuretés magnétiques.

Bien que les origines soient différentes, les signatures de l'effet Kondo sont très semblables à celles de la localisation faible. Une étude sur des cuprates non-supraconducteurs traite d'ailleurs de cette question.[121] Les auteurs concluent pour leurs matériaux, après analyses de la dépendance de la conductivité en  $\ln T$  et de la magnétoconductivité en  $\ln B$ , à un effet Kondo de diffusion des électrons sur les moments magnétiques des atomes de cuivre  $Cu^{2+}$ , guidant ainsi les propriétés de transport aux très basses températures.

Un des paramètres pertinents est le préfacteur  $\beta$  qui est une constante universelle dans le cas de la localisation faible ( $A_R$  ou  $\alpha$ ) et qui dépend du matériau dans le cas de l'effet Kondo ( $c\rho_1$ ). Cela suppose de tester les modèles sur un nombre suffisant d'échantillons afin de pouvoir conclure sur le caractère du préfacteur  $\beta$ . Les mesures des films de  $V_2O_3$  d'épaisseur inférieure à  $160 \text{ \AA}$  ( $\pm 28 \text{ \AA}$ ) ont ainsi été analysées et ajustées par ces différentes lois. Les figures 4.11, 4.12 et 4.13 présentent les données de trois films, un film de  $100 \text{ \AA}$  ( $\pm 14 \text{ \AA}$ ) et de deux films de  $42 \text{ \AA}$  ( $\pm 14 \text{ \AA}$ ) différents.

Les courbes *a* figure 4.11, 4.12 et 4.13 sont des rappels de l'évolution de la résistivité aux très basses températures, jusqu'à  $400 \text{ mK}$ . Suivant l'épaisseur, la remontée de la résistivité débute à basse température  $\sim 5 \text{ K}$  à  $t=100 \text{ \AA}$  alors qu'à  $t=42 \text{ \AA}$  la remontée de la résistivité est fortement amorcée dès  $11 \text{ K}$  et le domaine de liquide de Fermi n'est plus observé.

Tout d'abord, comme le montrent les courbes *b*, la conductivité de couche ( $g_S=1/R_S=t/\rho$ ) des films a été tracée en fonction du logarithme de la température. Suivant l'épaisseur du film, la zone linéaire est donc plus ou moins étendue. Le tableau 4.2 résume les valeurs obtenues à partir des équations des régressions linéaires obtenues et les coefficients  $\alpha_T$  calculés.

Le coefficient  $\alpha_T$  est relativement constant et proche de 1 comme attendu dans la théorie.[119, 120] Ces valeurs sont également en accord avec les observations réalisées par Yonezawa *et coll* sur les films de  $V_2O_3$  ( $\alpha_T$  proche de 2).[67]

De plus, pour un film de  $V_2O_3$  de  $42 \text{ \AA}$ , les données ont également été ajustées à l'aide de l'équation 4.15 et la courbe est présentée figure 4.13 en *c*. La partie linéaire de la résistance longitudinale en fonction du logarithme de la température est très nette, la régression calculée est :

$$\Delta^N(R_{xx}) = 0.006 - 0.26 \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (4.19)$$

avec  $T_0=2 \text{ K}$  et  $R_0=4860 \text{ } (\Omega \text{ par unité de surface})$ , d'où  $A_R=0.26$ . Les données analysées à la fois en résistance et en conductance donnent les mêmes résultats.

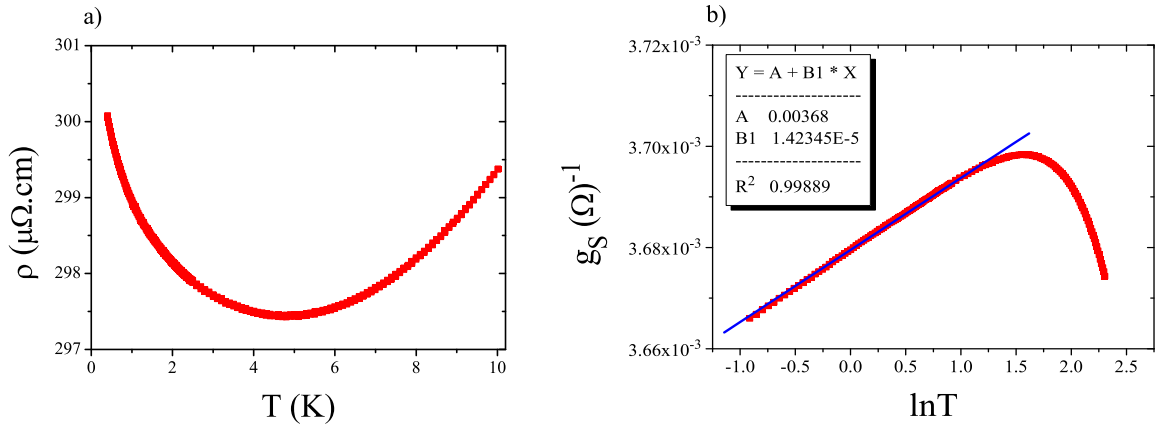


FIG. 4.11 – Evolution de la résistivité  $\rho$  en fonction de  $T$  (courbe a) et de la conductivité  $g_S$  en fonction de  $\ln T$  (courbe b) pour un film de  $V_2O_3$  de  $100 \text{ \AA}$  ( $\pm 14 \text{ \AA}$ ).

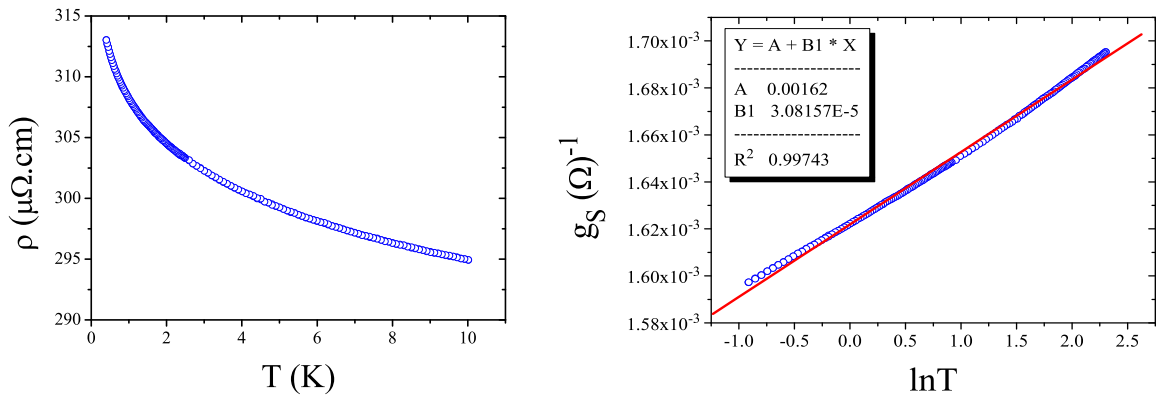


FIG. 4.12 – Evolution de la résistivité  $\rho$  en fonction de  $T$  (courbe a) et de la conductivité  $g_S$  en fonction de  $\ln T$  (courbe b) pour un premier film de  $42 \text{ \AA}$  ( $\pm 14 \text{ \AA}$ ) de  $V_2O_3$ .

$t$ (Å)	$\sigma_0$ ( $\Omega^{-1}$ )	$\alpha$	$\alpha_T$
$170 \pm 28$	$0.00795 \cdot 10^{-3}$	$-3.79 \cdot 10^{-5}$	-3.08
$100 \pm 14$	0.00475	$1.377 \cdot 10^{-5}$	1.12
$100 \pm 14$	0.00368	$1.423 \cdot 10^{-5}$	1.16
$85 \pm 14$	$1.45 \cdot 10^{-3}$	$1.26 \cdot 10^{-5}$	1.02
$42 \pm 14$	$2.036 \cdot 10^{-4}$	$3.29 \cdot 10^{-6}$	0.27
$42 \pm 14$	$8.637 \cdot 10^{-4}$	$1.619 \cdot 10^{-5}$	1.31
$42 \pm 14$	0.00162	$3.08 \cdot 10^{-5}$	2.50
$28 \pm 14$	$3.73 \cdot 10^{-4}$	$1.10 \cdot 10^{-5}$	0.90

TAB. 4.2 – Tableau résumant l'épaisseur  $t$ , la conductivité résiduelle  $\sigma_0$ , le coefficient  $\alpha$  de la régression  $\sigma(T)=\sigma_0+\alpha \ln T$  et le coefficient  $\alpha_T$  ( $=\alpha h\pi/e^2$ ) pour plusieurs films de  $V_2O_3$ .

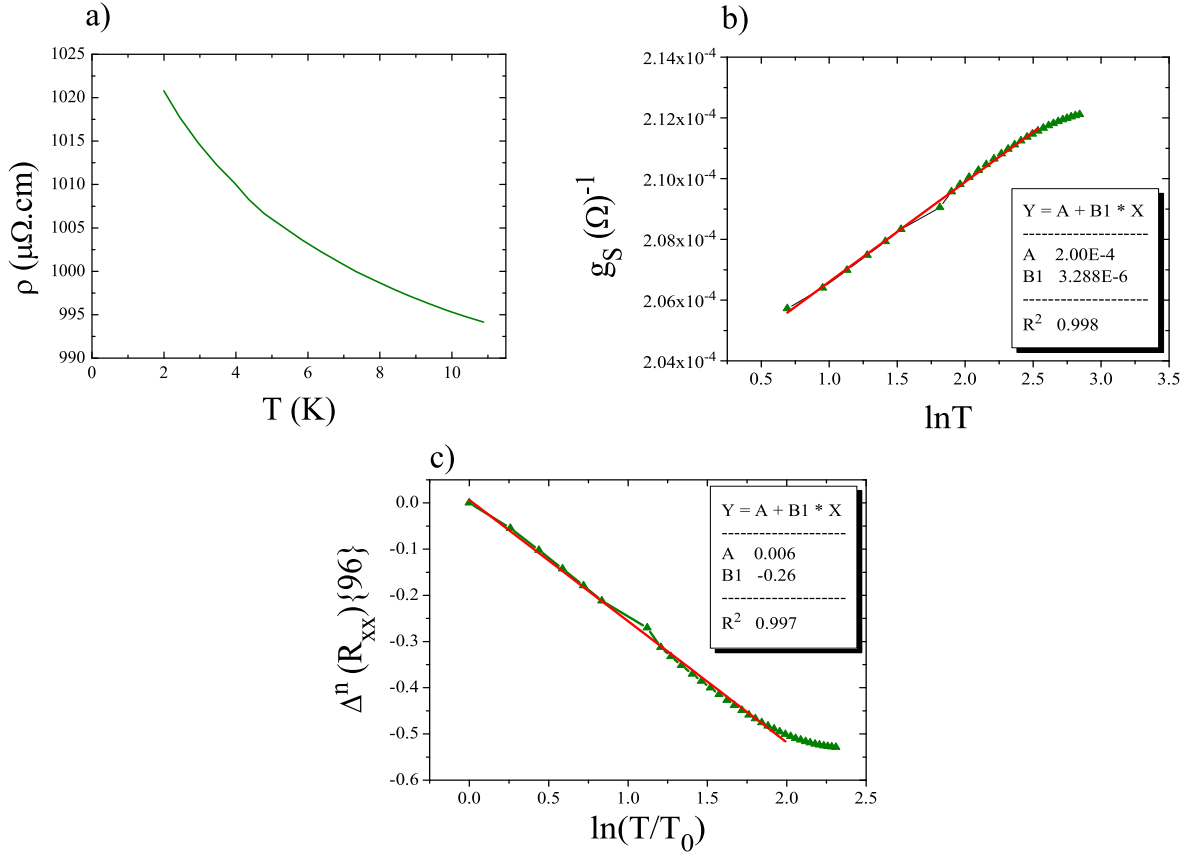


FIG. 4.13 – Evolution de la résistivité en fonction de la température  $T$  (courbe a), de la conductivité  $g_S$  en fonction de  $\ln T$  (courbe b) et de la résistance longitudinale (courbe c) en fonction de  $\ln T$  d'un second film de  $42 \text{ \AA}$  ( $\pm 14 \text{ \AA}$ ) de  $V_2O_3$ . Les deux films de  $42 \text{ \AA}$  sont quasiment similaires hormis leurs résistivités résiduelles qui présentent un facteur 3.



Les caractéristiques attendues dans le cas de systèmes désordonnés à localisation faible, comme la constance des valeurs de  $A_R$  (ou  $\alpha_T$ ) en fonction de l'épaisseur, sont donc observés pour les films de  $V_2O_3$ , malgré une faible dispersion notamment pour les faibles épaisseurs, qui sont plus sensibles à la rugosité et aux défauts.

Cependant, pour mettre en évidence les autres caractéristiques attendues (constance du coefficient de la magnétoconductivité en fonction de  $\ln B$  [121, 112]), des mesures complémentaires aux très basses températures et sous champ magnétique sont nécessaires pour observer les comportements en fonction de l'épaisseur des films. Les observations, dont nous disposons actuellement, montrent néanmoins que le phénomène de localisation faible est probablement à l'origine de l'augmentation de la résistivité aux très basses températures. Un tel résultat est en accord avec les précédentes observations réalisées sur les films de  $V_2O_3$ . [67]

L'autre origine possible de l'augmentation de la résistivité aux basses températures dans nos films est l'effet Kondo. Pour les films de  $V_2O_3$  d'épaisseur inférieure à 220 Å, une augmentation de la résistivité dès 150-160 K est observée et rappelle la transition métal-isolant des composés massifs bien qu'elle soit fortement atténuée. Cette transition dans les composés massifs est associée à une mise en ordre antiferromagnétique. Ainsi il est possible que les films rappelant la transition métal-isolant, présentent de petites zones ordonnées antiferromagnétiquement, créant ainsi la diffusion des électrons et la remontée de la résistivité aux très basses températures.

Pour nos films minces de  $V_2O_3$ , la dépendance en  $\ln T$  a déjà été discutée. Nous avons montré que la pente ou le préfacteur  $\beta$  est relativement constant lorsque l'épaisseur varie. Cela signifie ainsi que, dans l'hypothèse d'un effet Kondo dans les films,  $c\rho_1$  est constant. La concentration en impuretés magnétiques resterait constante. Or, lorsque l'épaisseur diminue, le rappel de la transition métal-isolant est plus prononcé (fig. 4.1), la proportion de zones antiferromagnétiques devrait augmenter, ainsi que  $c$  et  $\beta$ . Peu de raisons impliquent en effet que  $c$  reste constant. Il semble donc peu probable qu'un effet Kondo soit à l'origine de la contribution logarithmique à la résistivité aux basses températures, d'autant plus que ce système ne serait pas un vrai système Kondo ; comme défini précédemment.

L'origine de ce comportement aux très basses températures reste donc une question ouverte, même si un phénomène de localisation faible semble le plus probable. Les informations, dont nous disposons, ne nous permettent pas de conclure clairement sur la cause d'un tel phénomène et des mesures complémentaires aux très basses températures et sous champ magnétique sont nécessaires.

#### 4.2.4 Effet Hall

Afin de compléter notre étude, des mesures d'effet Hall ont été réalisées sur les échantillons. Le coefficient de Hall  $R_H$  n'est pas une propriété de transport au même titre que la résistivité, mais il est généralement considéré comme une caractéristique intrinsèque de l'échantillon. En effet, le libre parcours moyen des électrons n'intervient pas dans le calcul.

Des mesures ont été effectuées dans la configuration Van der Pauw pour des températures comprises entre 2 et 300 K. L'évolution de la résistance est mesurée en faisant varier le champ magnétique de -7 à +7 Teslas, appliqué parallèlement à l'axe  $c$  hexagonal (direction perpendiculaire au plan du substrat).

La résistance mesurée en fonction du champ magnétique est du type :

$$R = R_{xy} + \alpha R_{xx} = R_{xy} + R_0 + b_2 H^2 = b_1 H + R_0 + b_2 H^2 \quad (4.20)$$

On mesure ainsi la résistance transverse  $R_{xy}$  ainsi qu'une faible contribution de la résistance longitudinale  $R_{xx}$  qui comprend un terme  $R_0$  dû au désalignement des contacts et un terme  $b_2 H^2$  dû à la magnétorésistance longitudinale. La résistance mesurée est ainsi ajustée en fonction du champ magnétique appliqué  $H$  par un polynôme du second degré. Le coefficient  $R_H$  de Hall est extrait de  $b_1$  (voir chap.II, p.53).

La figure 4.14 à gauche montre pour différentes températures, l'évolution de la résistance mesurée  $R_n$  (normalisée à 0 Oe pour comparer les différents points de température) en fonction du champ  $H$ . Pour chaque température, la résistance est relativement linéaire en champ, indiquant que le terme  $b_2$  lié à la magnétorésistance longitudinale est très faible comparé à  $b_1$ . En effet pour le film de 1100 Å ( $\pm 50$  Å) à 80 K, le terme  $b_1$  mesuré est de  $1.3 \cdot 10^{-7}$  et  $b_2$  est de  $9.5 \cdot 10^{-14}$ , à 5 K la contribution de la magnétorésistance est faiblement augmentée,  $b_2 = 2.2 \cdot 10^{-13}$  et  $b_1 = 2 \cdot 10^{-7}$ .

Sur cette figure 4.14 à gauche, les pentes mesurées sont positives, impliquant des valeurs de coefficient de Hall  $R_H$  positives. Les porteurs dans les films de  $V_2O_3$  sont des trous, comme attendu pour le composé  $V_2O_3$ . [39, 53]

En-dessous de 80 K, une variation de la pente de la résistance mesurée est observée. Sur la figure 4.14 à droite est représentée l'évolution du coefficient de Hall en fonction de la température pour sept films d'épaisseurs différentes. Une forte dépendance du coefficient de Hall est en effet observée en fonction de la température en-dessous de 80 K, alors que dans un métal classique,  $R_H$  se révèle indépendant de la température. Cette forte dépendance en température est assimilée à un effet Hall anormal non classique (au moins pour les hautes températures  $> 50$  K). Sur la figure 4.15 est présentée une comparaison entre l'évolution de  $R_H$  mesurée sur les films et une évolution observée sur des monocristaux de  $V_2O_3$ . [53] Nous avons présenté les résultats de monocristaux non-stoechiométriques, car ce sont les seuls à être stabilisés dans l'état métallique corrélé. Uniquement sur ces monocristaux, l'effet simultané de non-stoechiométrie et de pression peut être observé. Une forte similitude des valeurs des films et des monocristaux, est relevée ainsi que de l'allure des courbes et de la position du pic du coefficient  $R_H$  entre 10 et 20 K. L'influence du déficit en vanadium  $y$  est présentée, à droite en  $a$ , l'augmentation de  $y$  implique une diminution de l'intensité du pic de  $R_H$  ainsi qu'un décalage vers les hautes températures du point maximum. L'application d'une pression (en  $b$ ) produit l'effet inverse : l'augmentation de la pression induit une diminution de la température du pic et une augmentation de la valeur de  $R_H$  correspondante. Ce pic est associé à de l'effet

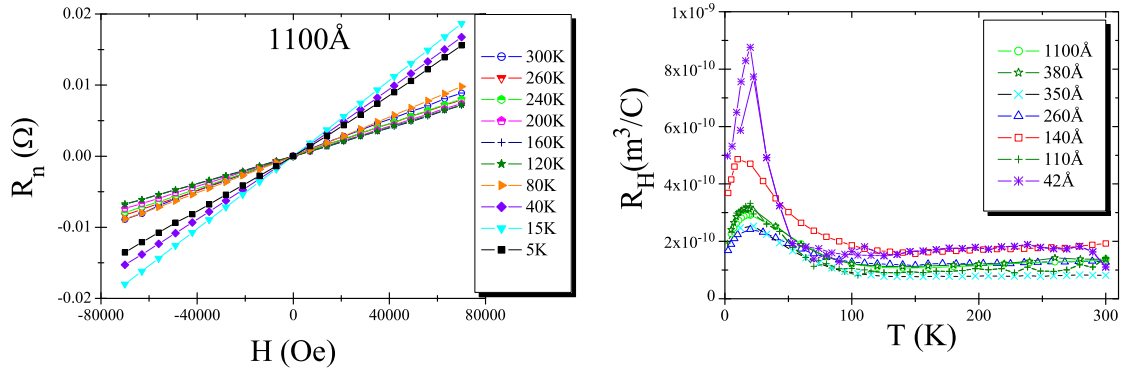


FIG. 4.14 – Mesures d'effet Hall sur des films minces de  $V_2O_3$ . A gauche : Résistance  $R$  en fonction du champ magnétique appliqué  $H$  pour un film de  $1100 \text{ \AA}$  ( $\pm 50 \text{ \AA}$ ) à différentes températures. A droite : Evolution du coefficient de Hall  $R_H$  en fonction de la température pour 7 films de  $V_2O_3$ .

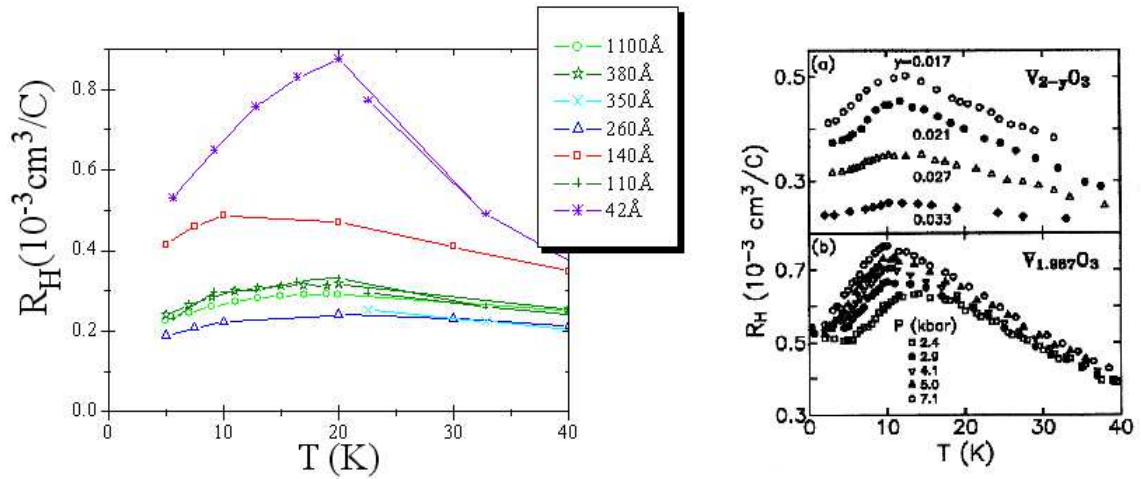


FIG. 4.15 – A gauche : Figure élargie en-dessous de 40 K de l'évolution thermique du coefficient de Hall  $R_H$  pour 7 films de  $V_2O_3$ . A droite :  $R_H$  versus  $T$  pour une série de  $V_{2-y}O_3$  en a) et en b) évolution de  $R_H$  suivant la pression hydrostatique  $P$  appliquée.[53]

$t$ (Å)	$R_H$ ( $\text{cm}^{-3}/\text{C}$ )	$n$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$n$ (p/V)	$\mu_H$ ( $\text{cm}^2$ (Vs) $^{-1}$ )
1100 $\pm$ 50	$1.4 \pm 0.5 \cdot 10^{-4}$	$4.5 \pm 0.2 \cdot 10^{22}$	1.1	$0.16 \pm 0.05$
380 $\pm$ 50	$1.4 \pm 0.5 \cdot 10^{-4}$	$4.4 \pm 0.4 \cdot 10^{22}$	1.1	$0.15 \pm 0.06$
350 $\pm$ 50	$0.8 \pm 0.5 \cdot 10^{-4}$	$7.6 \pm 0.5 \cdot 10^{22}$	1.8	$0.15 \pm 0.10$
260 $\pm$ 28	$1.3 \pm 0.5 \cdot 10^{-4}$	$4.9 \pm 0.5 \cdot 10^{22}$	1.2	$0.21 \pm 0.10$
140 $\pm$ 28	$1.9 \pm 0.5 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \pm 0.6 \cdot 10^{22}$	0.8	$0.23 \pm 0.10$
110 $\pm$ 14	$1.4 \pm 0.5 \cdot 10^{-4}$	$4.4 \pm 0.6 \cdot 10^{22}$	-	$0.14 \pm 0.10$
42 $\pm$ 14	$1.1 \pm 0.5 \cdot 10^{-4}$	$5.6 \pm 0.8 \cdot 10^{22}$	-	$0.1 \pm 0.10$

TAB. 4.3 – Epaisseur  $t$ , coefficient de Hall  $R_H$ , nombre de porteurs  $n$  (en  $\text{cm}^3$  et en nombre de porteurs par atome de vanadium) et mobilité de Hall à température ambiante (300 K) pour 7 films minces de  $V_2O_3$ .

Hall anormal à proximité d'un point critique quantique ( $T=0$  K).[52] Il est également lié au comportement métamagnétique anisotrope au-dessous de  $T_N$  (assimilée à la température du maximum de  $R_H$ ) avec une onde de densité de spins orientée le long de l'axe  $c$  (voir diagramme Fig.1.18).[49]

Le tableau 4.3 présente les caractéristiques à température ambiante des films étudiés par effet Hall. La caractéristique essentielle est le nombre de porteurs. Cette valeur est donnée à la fois en nombre de trous par  $\text{cm}^3$  et en nombre de trous par atome de vanadium, sachant qu'une maille de volume  $V$  (voir Fig. 3.18) contient 12 atomes de vanadium. Bien que de faibles fluctuations soient observables, le nombre de porteurs est relativement constant avec l'épaisseur. Cette constance du nombre de porteurs révèle que la stoechiométrie ou la teneur en oxygène entre les films de différentes épaisseurs ne varie pas, ou pas suffisamment pour générer de fortes variations de comportements. Les valeurs calculées de nombre de porteurs, du coefficient de Hall et de mobilité de Hall sont consistantes avec celles reportées dans la littérature (voir Tab. 1.3). Néanmoins les porteurs dans les films sont plus nombreux mais moins mobiles. Les valeurs du coefficient de Hall sont, quant à elles, très similaires entre elles et notamment aux basses températures (voir Fig. 4.15).

Pour les films minces de  $V_2O_3$ , une augmentation des valeurs de  $R_H$  aux basses températures est constatée, typique d'un effet Hall anormal. Lorsque l'épaisseur des films diminue, il est cependant difficile d'extraire une tendance quant à l'importance du pic de  $R_H$  ou à la température du maximum du pic. Il est ainsi difficile d'interpréter l'évolution du pic du coefficient de Hall en fonction de l'épaisseur des films par un effet de pression ou par un effet de non-stoechiométrie. Cette difficulté peut être liée à un phénomène d'inhomogénéité électronique, qui est réputé affecter l'effet Hall.[123] Ainsi, nous nous intéresserons au chapitre V à cette question d'homogénéité électronique des films. Nous tenterons de répondre par des mesures à plus petite échelle que l'échelle macroscopique.

Dans la partie "Propriétés aux basses températures :  $T < 20$  K" de ce chapitre, nous avons montré que le régime de liquide de Fermi établi à ces températures dans les films, était déstabilisé par des fluctuations car il ne s'étend pas jusqu'à la température de Fermi. Une des raisons à ces fluctuations, peut être l'effet Hall anormal observé aux basses températures.

Après cette étude des propriétés de transport, nous avons tenté de mesurer le magnétisme des films de  $V_2O_3$ , qui fait l'objet du paragraphe suivant.

### 4.3 Propriétés magnétiques

Si la transition métal-isolant à 150 K est bloquée dans les films minces de  $V_2O_3$ , il doit en être de même de la transition paramagnétique-antiferromagnétique (en supposant que si une transition est absente, l'autre le sera aussi). Il est cependant important de s'assurer du comportement magnétique. Nous avons donc mesuré un film relativement épais ( $t=800 \text{ \AA}$  ( $\pm 50 \text{ \AA}$ )).

Si nous considérons que toute la quantité présente de  $V_2O_3$  dans le film testé transite à 150 K vers l'état antiferromagnétique, le moment magnétique à observer peut être calculé en utilisant la valeur de la susceptibilité mesurée sur un monocristal  $\chi=0.5 \cdot 10^{-3} \text{ emu/mol}$ . [124] Ainsi, pour 5 Teslas et un nombre de moles de 1.0836 mol dans l'échantillon testé, le moment magnétique devrait être de l'ordre de  $2.7 \cdot 10^{-7} \text{ emu}$ , ce qui n'est pas mesurable au SQUID. Cette valeur est faible d'autant plus que le signal du film est masqué par le signal diamagnétique du substrat. Après la mesure du substrat seul, l'aimantation du film de  $800 \text{ \AA}$  a été mesurée, et seul le signal du substrat est visible, aucun signal lié au film n'est observé comme prévu par le calcul.

Le magnétisme des films de  $V_2O_3$  n'a donc pas été l'objet de plus amples investigations.

### 4.4 Effet de recuits

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à la quantité de défauts présents dans les films et à leur éventuelle réduction grâce à des recuits.

Au regard de diagrammes de phases de systèmes à électrons fortement corrélés (Fig. 1.5, p.16), un état supraconducteur peut être stabilisé sous certaines conditions. Dans le cas des supraconducteurs à haute température critique, le caractère bidimensionnel de la structure et la valence mixte du métal de transition sont des conditions fondamentales. En revanche la supraconductivité observée pour des composés organiques bidimensionnels tel que  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ , est engendrée par l'application d'une pression hydrostatique. L'état supraconducteur est alors stable dans le régime des très basses températures, en-dessous des températures pour lesquelles le composé présente un état métallique corrélé de liquide de Fermi. Ces composés, appartenant aux systèmes à corrélations électroniques, présentent une supraconductivité non-conventionnelle. [125]

Ainsi une telle transition, supraconduction-métal corrélé, pourrait être observée pour le composé  $V_2O_3$ . En effet, nous avons montré que sous la forme de films minces, l'état de métal corrélé est stabilisé aux basses températures. La diminution de l'épaisseur des films est un chemin pour conduire au caractère bidimensionnel du matériau. La diminution de l'épaisseur conduit également à une diminution du coefficient de transport  $A$  et à une diminution de la masse effective des électrons. Il est ainsi possible que les films les plus minces de  $V_2O_3$  présentent une transition supraconductrice aux très basses températures. Il n'en est rien, une transition métal-isolant atténuée est plutôt retrouvée pour ces films. Pour les films qui restent métalliques aux basses températures, le rapport des résistivités à température ambiante et résiduelle  $\rho_{300K}/\rho_{res}$  est généralement de l'ordre de 2, ce qui n'est pas favorable à l'établissement de supraconductivité. Les résistivités résiduelles sont assez élevées, signe de la présence

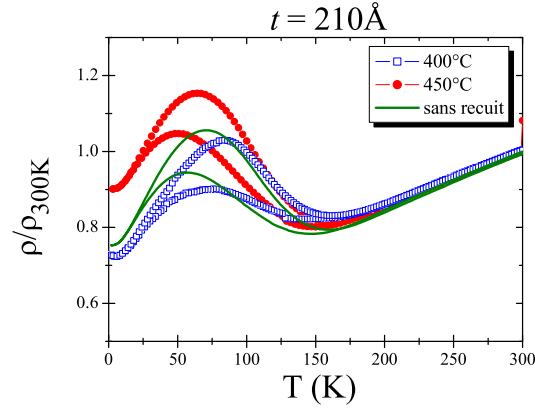


FIG. 4.16 – Résistivités normalisées à 300 K en fonction de la température de films d'épaisseurs 210 Å ( $\pm 28$  Å) ayant subi ou non des recuits à 400 et 450°C.

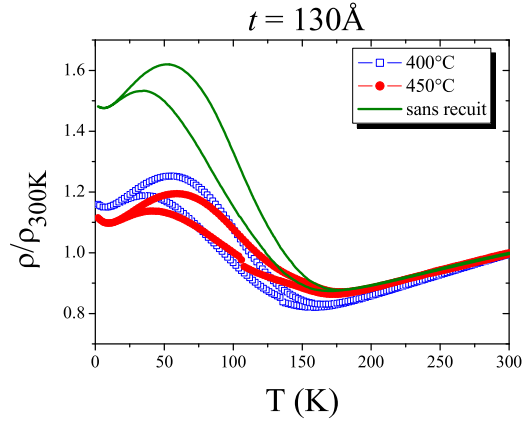


FIG. 4.17 – Résistivités normalisées à 300 K en fonction de la température de films de 130 Å ( $\pm 28$  Å), ayant subi ou non des recuits à 400 et 450°C.

	$\rho_{300K}$ ( $\mu\Omega$ cm)	$\rho_{res}$ ( $\mu\Omega$ cm)	$\rho_{300K}/\rho_{res}$	$A$ ( $\mu\Omega$ cm $K^{-2}$ )
210 Å//sans recuit	440	340	1.30	0.093
210 Å//recuit 400°C	1055	770	1.37	0.049
210 Å//recuit 450°C	1075	970	1.1	0.059
130 Å//sans recuit	430	640	0.67	0.057
130 Å//recuit 400°C	975	1090	0.90	0.027
130 Å//recuit 450°C	1250	1450	0.86	0.035

TAB. 4.4 – Epaisseur  $t$  ( $\pm 28$  Å), résistivité à l'ambiante  $\rho_{300K}$ , résistivité résiduelle  $\rho_{res}$ , rapport  $\rho_{300K}/\rho_{res}$  et coefficient  $A$  pour des films de  $V_2O_3$  ayant subi, ou non, des recuits. Les valeurs de résistivité sont indicatives, l'erreur est d'environ  $\pm 60 \mu\Omega$  cm.

de défauts dans la structure. Or, l'existence de défauts dans des composés supraconducteurs non-conventionnels tend à diminuer la température critique voire à supprimer complètement l'état supraconducteur.[125] Alors que dans le cas des supraconducteurs conventionnels, la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS) ne prédit pas de cassure des paires de Cooper avec la présence de défauts non-magnétiques.[126]

Des recuits sur quelques films minces de  $V_2O_3$  ont ainsi été réalisés afin d'observer l'influence sur les propriétés de transport. Un recuit peut permettre un réarrangement structural et microstructural des films, diminuant la quantité de défauts (ou une augmentation, cas non souhaité). Il peut également modifier la stoechiométrie des échantillons et donc être dommageable. Les recuits ont été réalisés in-situ après l'étape de croissance des films, durant le refroidissement, à différentes températures (400 et 450°C), à la pression partielle de dépôt et de refroidissement (0.02 mbar d'argon). Le choix des conditions de recuit est délicat, beaucoup d'oxydes de vanadium existent, et l'utilisation d' $O_2$  par exemple pourrait conduire à la stabilisation d'un autre oxyde que le  $V_2O_3$ . Nous nous limiterons ainsi à des recuits sous pression partielle d'argon. Deux épaisseurs de films ont été testées (210 et 130 Å ( $\pm 28$  Å)) et l'influence de ces recuits sur les propriétés structurales a été observée. Les films présentent une bonne qualité cristalline ( $\omega_{rc}=0.20-0.25^\circ$  pour les six films) ainsi qu'une relation épitaxiale avec leur substrat, les paramètres de maille observés ne sont pas modifiés par ces recuits et les valeurs sont proches ( $\pm 0.01$  Å) de celles données figure 3.18 (p.70) aux épaisseurs correspondantes. La structure observée est en accord avec la description hexagonale de la maille rhomboédrique  $R\bar{3}c$ , ce qui justifie que ces recuits n'ont pas modifié fortement la stoechiométrie de manière à stabiliser un autre oxyde de vanadium.

Les courbes d'évolution de la résistivité en fonction de la température de recuit sont présentées figure 4.16 et figure 4.17, ainsi que la courbe correspondant à la synthèse sans recuit. D'après l'allure générale, il semble que les recuits ne changent pas notablement les propriétés de transport des films. La réminiscence de la transition métal-isolant est présente dans les mêmes proportions quelle que soit l'épaisseur ou la température de recuit utilisée. Cependant les courbes ont été normalisées car leur position relative est assez différente. Il apparaît en effet que les films ayant subi des recuits sont plus résistifs que les films sans recuit, les valeurs caractéristiques à température ambiante  $\rho_{300K}$  et à basse température  $\rho_{res}$  sont données dans le tableau 5.2. Une augmentation de la résistivité résiduelle est essentiellement observable, ayant pour effet de changer la position relative de la courbe. La forme générale de la courbe et la taille de l'hystérésis ne sont cependant pas fortement affectées par les recuits. Ces observations vérifient ainsi la règle de Matthiessen (voir chapitre I).

La réalisation de recuits sur les films n'a donc pas eu l'effet escompté, c'est à dire de diminuer la quantité de défauts et les valeurs de résistivité, particulièrement la valeur de résistivité résiduelle, afin de permettre l'établissement de supraconductivité aux basses températures. Il apparaît que les recuits effectués tendent même à augmenter la quantité de défauts. Une diminution du coefficient de corrélations  $A$  est également observée, cette diminution est plutôt liée aux défauts plutôt qu'au fait de se rapprocher de l'état supraconducteur, le caractère résistif de ces échantillons recuits étant augmenté. Les températures de recuit sont certainement trop faibles pour avoir un effet positif sur la microstructure et le choix de la pression partielle utilisée lors du recuit n'est certainement pas non plus adéquat. L'optimisation des conditions de recuits semble cependant pertinente et à améliorer pour observer une diminution de la

quantité de défauts dans ces films. Travailler sur la vitesse de dépôt (à des fréquences autres que 3 Hz) peut être également envisageable.



## 4.5 Conclusions

Ce chapitre présente les mesures de propriétés physiques réalisées à l'échelle macroscopique sur des films de  $V_2O_3$ , préparés par ablation laser pulsé et déposés sur des substrats de saphir.

L'épaisseur des films de  $V_2O_3$  a une forte influence sur l'évolution des propriétés de transport, car trois grands régimes sont observés en fonction de l'épaisseur  $t$  de 14 Å à 1100 Å (une maille à une monocouche). Ainsi pour les films où  $220 \text{ Å} \leq t \leq 1100 \text{ Å}$ , nous observons une suppression complète de la transition métal-isolant, mesurée pour le composé massif à 150 K, et un faible hystérésis sur les courbes de résistivité. Cette suppression est confirmée par l'absence de mise en ordre magnétique en-dessous de 150 K. Cette suppression est rendue possible par la présence du substrat, qui en raison du désaccord de maille film-substrat, induit une contrainte ou une pression effective au film. Nous avons montré que la pression effective maximale générée par le blocage du volume de maille du film sur le substrat, produit une variation de température critique (ou variation de température de transition métal-isolant) de 160 K, annihilant ainsi la transition métal-isolant. Cependant, pour les films plus fins où  $t \leq 220 \text{ Å}$ , une augmentation hystérétique de la résistivité est observée à 150-160 K, rappelant la transition métal-isolant bien que fortement atténuée (un facteur 2). Un retour à un état métallique aux basses températures est observé pour les films où  $80 \text{ Å} \leq t \leq 220 \text{ Å}$  contrairement aux films plus fins "isolants" jusqu'aux très basses températures.

Un effet classique de taille finie n'explique pas de tels comportements car le libre parcours moyen calculé pour ces films de  $V_2O_3$ , est de l'ordre de 2-5 Å, donc très inférieur à l'épaisseur des films (en accord avec  $\rho \sim \text{constant}$  quel que soit  $t$ ). A l'aide des mesures par effet Hall, nous constatons que ces comportements ne sont probablement pas liés à un écart de stoechiométrie lorsque l'épaisseur des films varie, le nombre de porteurs restant relativement constant.

Les propriétés de transport des films minces de  $V_2O_3$  sont dominées par une forte contribution électronique. En effet pour le régime réversible  $T < 20 \text{ K}$ , l'évolution de la résistivité des films suit alors une loi quadratique en température. Nous avons assimilé ce comportement à un état métallique aux fortes corrélations électroniques ou à un liquide de Fermi. Lorsque l'épaisseur des films devient inférieure à 140-160 Å, une déviation à cette loi est relevée, là où une remontée de la résistivité au-dessous de 5-10 K est observée. Pour  $t \leq 80 \text{ Å}$ , cette évolution résistive est prédominante au dépend du régime de liquide de Fermi qui n'est alors plus observé. Ce comportement aux très basses températures suit une loi logarithmique de la température. Son origine est encore discutée, mais les hypothèses de localisation faible ou d'effet Kondo sont envisagées et celle de localisation faible est à privilégier.

Les mesures d'effet Hall ont montré que le comportement métallique des films de  $V_2O_3$  n'est pas celui d'un métal classique, car le coefficient de Hall de ces films est fortement dépendant de la température comme dans les systèmes fortement corrélés. Un pic de ce coefficient de Hall est d'ailleurs présent vers 10-20 K. Son existence déjà reportée dans la littérature pour des monocristaux, est assimilée à une mise en ordre magnétique à basse température ( $< 10 \text{ K}$ , voir p.31).[53]

A la question : "Qu'est-ce qui domine l'évolution des propriétés dans ces films de  $V_2O_3$  ?", sachant que les effets de non-stoechiométrie et les effets de pressions hydrostatiques appliquées influent drastiquement sur les propriétés et notamment les propriétés de transport, nous avons

tenté d'apporter des réponses grâce notamment aux observations sur les caractéristiques du liquide de Fermi avec l'épaisseur des films. Ces observations semblent plutôt favorables à un effet de pression, lié à une contrainte anisotrope induite par le substrat sur le film et à l'épaisseur, qui modifie les propriétés.

Certains points restent à éclaircir concernant notamment l'évolution des propriétés de transport et l'importante amplitude de l'hystérésis observées avec l'épaisseur. Aussi au prochain chapitre, nous nous intéressons aux propriétés mesurées à une plus petite échelle que l'échelle macroscopique : l'échelle mésoscopique.

## Chapitre 5

# Etude des propriétés physiques à l'échelle mésoscopique de films de $V_2O_3$

*Ce chapitre a pour but de détailler les différentes propriétés physiques mesurées à l'échelle mésoscopique sur plusieurs films de  $V_2O_3$  de différentes épaisseurs.*

## 5.1 Introduction

Lors des précédents chapitres, les films de  $V_2O_3$  ont été caractérisés à la fois du point de vue de leurs propriétés structurales et de leurs propriétés physiques à l'échelle macroscopique. Le chapitre IV a notamment montré un changement de comportements des propriétés de transport mesurées en fonction de l'épaisseur. Plus précisément, les films épais se comportent comme un mauvais métal, alors que les films plus fins présentent une transition métal-isolant à 150-160 K qui n'est pas sans rappeler la transition métal-isolant observée dans le composé massif, mais de façon très atténuée. L'ensemble des films étudiés montrent un hystérésis large en température ainsi que des allures des courbes de  $\rho(T)$  souvent complexes.

Comme souvent dans les systèmes hystérétiques, l'étude des propriétés de transport à petite échelle, permet une meilleure compréhension des propriétés macroscopiques car il est possible de mesurer des phénomènes hors équilibre. Dans ce chapitre, sont présentés les résultats des mesures des propriétés de transport à l'échelle mésoscopique, réalisées en collaboration avec le Dr A. Pautrat.

Rappelons que l'échelle mésoscopique représente l'échelle intermédiaire entre l'échelle macroscopique (de la taille de l'échantillon) et l'échelle microscopique (de l'atome). Les mesures effectuées dans un micropont permettent de déterminer le comportement individuel de domaines micrométriques voire submicrométriques.

Les films étudiés ont été préparés spécialement pour ces mesures mésoscopiques. Je suis allée préparer des microponts de mes films de  $V_2O_3$  en collaboration avec le Dr L. Méchin du GREYC de l'ENSICAEN. La préparation des échantillons est détaillée dans le chapitre II (p.54).

La figure 5.1 présente la configuration des microponts utilisés. Cette photographie correspond à un micropont de largeur  $100 \mu\text{m}$  d'un film de  $V_2O_3$  de  $230 \text{ \AA}$  ( $\pm 28 \text{ \AA}$ ) d'épaisseur. L'emplacement des différents plots de mesures répartis autour du micropont sont visibles et les distances entre ces plots sont données dans le tableau 5.1. Sur la photographie, les zones blanches correspondent au plots d'argent permettant de placer les contacts, les zones en gris foncé correspondent au substrat et les zones en gris clair au film de  $V_2O_3$ .

$d (\mu\text{m})$	plots
50	$V_2-V_3$
100	$V_3-V_4$
150	$V_1-V_2$
	$V_2-V_4$
200	$V_1-V_3$
300	$V_1-V_4$

TAB. 5.1 – Distances  $d$  entre les différents plots constituant un micropont.

Le choix des films de  $V_2O_3$ , à étudier par cette technique, s'est porté sur des échantillons dont l'épaisseur est représentative de comportements macroscopiques assez différents. Ainsi, deux épaisseurs de  $230 \pm 28 \text{ \AA}$  et  $110 \pm 14 \text{ \AA}$  ont été étudiées. Les caractéristiques mesurées sur ces échantillons, paramètres de maille et rugosité par exemple, sont en accord avec toutes celles

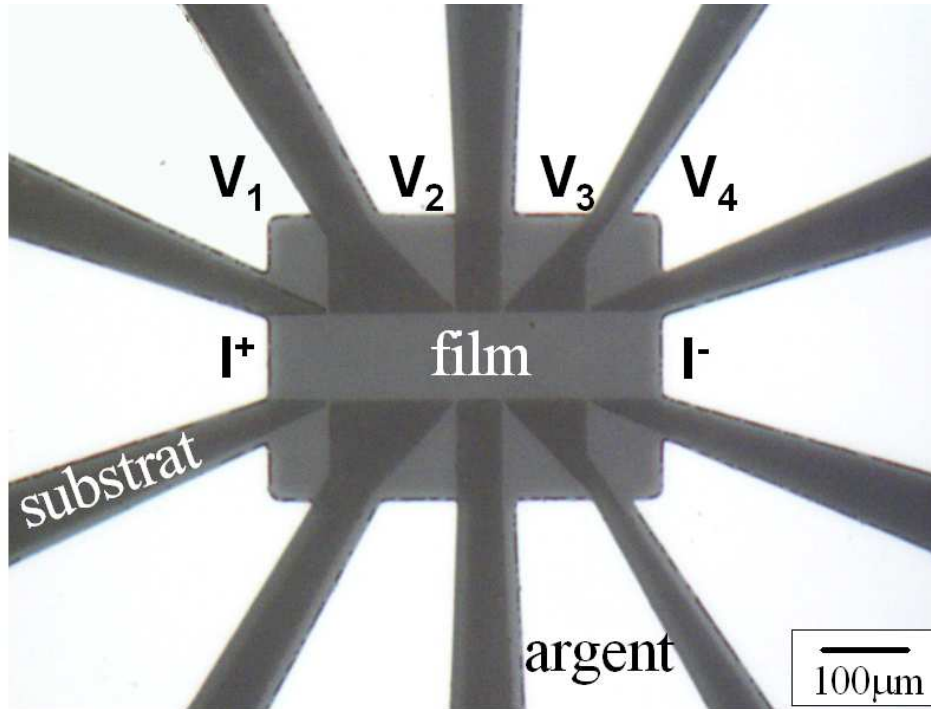


FIG. 5.1 – Photographie d'un micropont de largeur  $100\ \mu\text{m}$  d'un film de  $\text{V}_2\text{O}_3$  de  $230\ \text{\AA}$  ( $\pm 28\ \text{\AA}$ ). La partie blanche correspond aux plots d'argent, le gris foncé au substrat et le gris clair au film.

présentées au chapitre III. Sur chacun des échantillons, plusieurs microponts ont été gravés, le tableau 5.2 présente les caractéristiques des configurations utilisées lors des mesures. Les microponts M1 et M2 sont voisins sur le film de  $230\ \text{\AA}$ . Toutes les mesures ont été effectuées dans la configuration "4 points" permettant les mesures de résistances longitudinales à l'aide d'un appareil PPMS.

	$t$ ( $\text{\AA}$ )	largeur ( $\mu\text{m}$ )	$d$ ( $\mu\text{m}$ )
M	110 ( $\pm 14$ )	20	300
M1	230 ( $\pm 28$ )	20	200
M2	230 ( $\pm 28$ )	100	300

TAB. 5.2 – Caractéristiques des différents microponts utilisés lors des mesures.

Avant toutes mesures, nous avons systématiquement vérifié que le régime est linéaire (ohmique) et que les effets d'échauffement sont négligeables. Les courants injectés aux microponts lors des mesures, sont compris entre 1 et  $10\ \mu\text{A}$ .

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les propriétés de transport mesurées localement, sur trois microponts M, M1 et M2. Nous tenterons ensuite de comprendre le lien entre les propriétés locales et les propriétés macroscopiques des films de  $\text{V}_2\text{O}_3$ .

## 5.2 Etude du micropont M

Le micropont M correspond à un film de  $V_2O_3$  de  $110 \pm 14 \text{ \AA}$ , les dimensions du micropont sont :  $20 \mu\text{m}$  la largeur et  $300 \mu\text{m}$  la distance entre contacts. Les propriétés de transport ont été enregistrées dans la gamme 2 à 300 K.

La figure 5.2 présente à gauche l'évolution de la résistivité du micropont M en fonction de la température. Le comportement est complexe, où différentes variations de  $d\rho/dT$  sont observées suivant la température  $T$  :

- $T > 150 \text{ K}$ , la résistivité est linéaire avec la température.
- $150 \text{ K} > T > 20 \text{ K}$ , une zone hystérétique est observée avec un  $d\rho/dT$  non monotone.
- $T < 20 \text{ K}$ , un comportement de type "métal" réversible est retrouvé.

La transition métal-isolant observée dans le composé massif est globalement supprimée dans le micropont M malgré l'hystérésis rémanent. Les valeurs de résistivité à température ambiante ( $\rho=380 \mu\Omega.\text{cm}$ ) et à basse température (5 K,  $\rho=262 \mu\Omega.\text{cm}$ ) sont équivalentes à celles mesurées macroscopiquement et présentées figure 4.2 (chap.IV, p.89). La description de l'allure de la courbe de résistivité est typique de celle effectuée à plus grande échelle pour les films de  $V_2O_3$  dont l'épaisseur  $t$  est comprise entre 220-1100  $\text{\AA}$ . Cette constatation suggère que la partie du film comprise dans le micropont présente, par comparaison à la totalité d'un film de 110  $\text{\AA}$ , des contraintes plus importantes induisant un caractère "métallique" plus prononcé. Nous avons montré précédemment que le blocage de l'aire du film sur le substrat permet de générer, en diminuant la température, une pression effective de l'ordre de 27 kbar qui conduit à une variation de température critique (ou température de la transition métal-isolant) de 160 K. Or les observations mésoscopiques ne représentent pas le reflet exact des observations macroscopiques, cela signifie que la partie du film constituant le micropont n'est pas à l'image du film entier. En d'autres termes, cela suggère qu'il existe des domaines possédant différentes propriétés au sein d'un même film.

La figure 5.2 présente à droite l'évolution aux basses températures ( $< 20 \text{ K}$ ) de la résistivité. A cette courbe est ajoutée un ajustement en  $\rho = \rho_{res} + AT^2$  (de bonne qualité,  $R^2=0.999$ ). Ce comportement en  $T^2$  est également assimilé à celui d'un métal électroniquement corrélé ou liquide de Fermi. Le coefficient  $A$  reflétant les corrélations électroniques est égal à  $0.036 \mu\Omega.\text{cm.K}^{-2}$ , une valeur qui est très similaire à celle attendue pour des films d'épaisseur supérieure à 100  $\text{\AA}$  (Fig. 4.9 chap.IV, p.96). Le liquide de Fermi est stabilisé pour des températures comprises entre la température de déviation  $T_d \sim 18 \text{ K}$  (proche de la température où se referme l'hystérésis) et 6 K (température où un début d'augmentation de résistivité est observable). L'observation de corrélations électroniques dans le micropont est le signe que ces corrélations sont caractéristiques de l'état métallique de  $V_2O_3$ , sous forme de film ou soumis à des pressions hydrostatiques appliquées,[44] elles ne sont pas associées au volume d'échantillon sondé.

Une faible magnétorésistance a également été mesurée sur le micropont M entre 2 et 300 K (Fig. 5.3 à g.). Le signe de la magnétorésistance négatif n'est pas classique dans les oxydes non magnétiques, mais il a déjà été observé lors des mesures macroscopiques sur les films de  $V_2O_3$  (voir chap.IV, p.91). On observe sur la courbe de magnétorésistance en fonction de la température que la valeur de magnétorésistance est relativement constante au-dessus de 75 K. En revanche, en-dessous de cette température, la magnétorésistance négative augmente jusqu'aux basses températures.

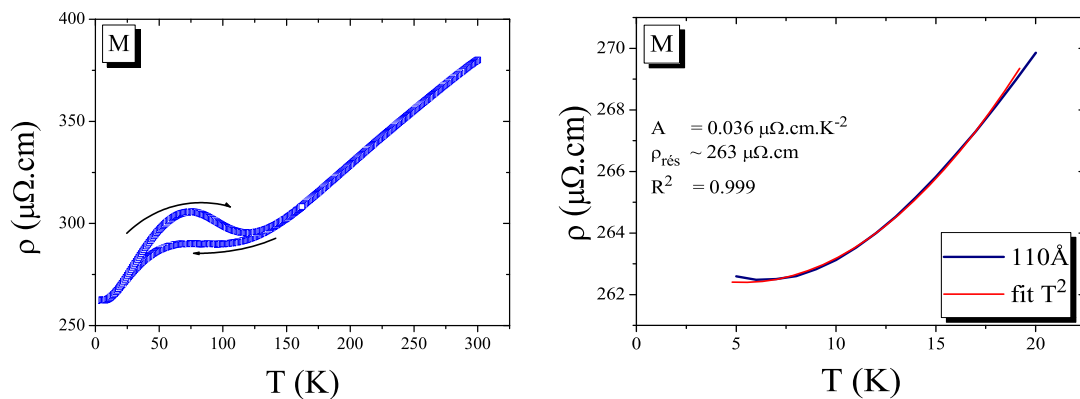


FIG. 5.2 – A gauche : Evolution de la résistivité en fonction de la température pour un micropont M de  $20 \mu\text{m}$  de large sur un film  $110 \text{ \AA}$  ( $\pm 14 \text{ \AA}$ ). A droite : Evolution de la résistivité aux basses températures pour le micropont M et simulation par une loi en  $\rho = \rho_{\text{rés}} + AT^2$ .

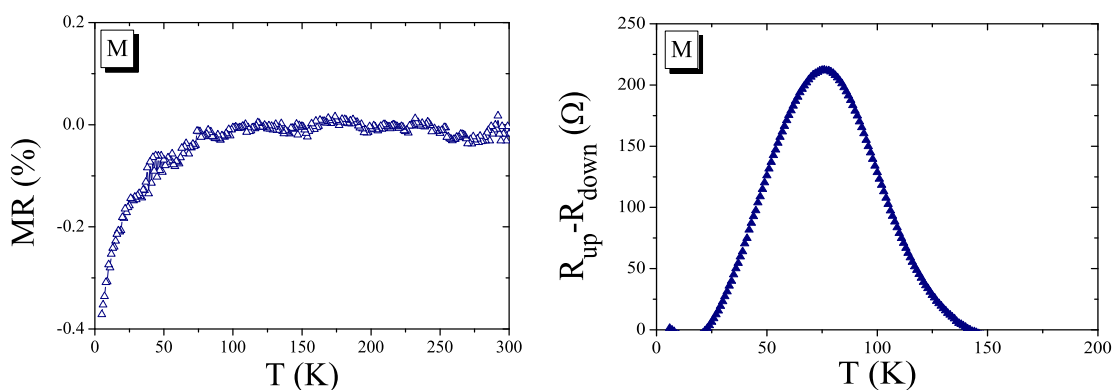


FIG. 5.3 – A gauche : Evolution en fonction de la température de la magnétorésistance mesurée sur le micropont M. A droite : Evolution en fonction de la température de l'hystérésis, décrit par la différence de résistance entre la courbe de montée en température ( $R_{\text{up}}$ ) et la courbe de descente en température ( $R_{\text{down}}$ ) du micropont M.

L'amplitude de l'hystérésis observé sur le micropont M (Fig. 5.2 à g.) est donnée figure 5.3 à droite, par la différence entre la courbe de montée et la courbe de descente en température ( $R_{up}$  -  $R_{down}$ ). Comme pour le système macroscopique, l'état stabilisé en refroidissant (chauffant) est l'état de basse résistance (haute résistance). L'hystérésis maximal est centré sur 75 K, il s'étend de 20 K à 150 K environ. Pour expliquer cet hystérésis, l'existence d'une coexistence de phases électroniques est à envisager. Cette considération est guidée par la présence d'une transition du premier ordre dans les composés massifs.

La première étape consiste à tester dans la zone hystérétique, la stabilité d'un état. Nous avons donc effectué des mesures de relaxation de résistance.

Le caractère métastable est observable figure 5.4. Cette figure présente à gauche l'évolution de la résistance du système à différentes températures en fonction du temps lors d'un refroidissement du micropont M. L'état d'origine est donc l'état de basse résistance (dans ce cycle thermique). Dans la zone hors-hystérésis (à 150 K), l'état est stable dans le temps, en effet aucune relaxation vers un autre état n'est observé. En revanche, dans la région de l'hystérésis (à 100 K et 75 K), une forte métastabilité est relevée. Avec le temps, une relaxation de l'état basse résistance vers celui de haute résistance a lieu. A 75 K l'état est plus hors-équilibre qu'à 100 K car la relaxation est plus importante, confirmant ainsi que le maximum d'hystérésis est centré sur 75 K. A 25 K, l'état est, quant à lui, presque stabilisé. Une autre preuve que l'hystérésis regroupe des états métastables, est montrée figure 5.4 à droite. Suivant l'histoire thermique, la résistance relaxe vers une valeur haute ou basse avec des temps caractéristiques sensiblement différents. La forme exacte de la relaxation peut être analysée grâce à des très longs temps d'acquisition. Sur la figure 5.5, nous présentons la variation de résistance mesurée pendant une journée. La relaxation est non-exponentielle, même avec une exponentielle étirée (ajustement en pointillé dans l'insert) en  $R(t) \propto \exp(\pm t/\tau_0)^\beta$  (avec  $\tau_0$  le temps de relaxation,  $\beta \approx 0.2$ , le signe dépend du cycle thermique : + (-) pour le supercooling (superheating)), ce qui signifie qu'un temps caractéristique unique ne peut pas décrire le système. Il est nécessaire d'avoir une distribution de temps de relaxation à l'échelle de la mesure. De plus, on trouve que la relaxation est essentiellement logarithmique et très lente. L'ajustement logarithmique permettant de décrire l'allure de la courbe est :

$$R(t)/R(t=0) = 1 + A \cdot \ln(t + \tau_0) \quad (5.1)$$

avec  $A=0.0004$  et  $\tau_0=250$ . Un tel comportement est typique de systèmes désordonnés dont les exemples typiques sont les verres.[127] Cependant, les films que nous étudions, ne présentent pas les caractéristiques attendues pour les verres tel que l'effet mémoire.

Cette première analyse laisse supposer que de très nombreux domaines de caractéristiques différentes coexistent. Pour démontrer cette coexistence, une étude plus approfondie de la zone hystérétique a été réalisée à l'aide de cycles partiels présentés figure 5.6, permettant de délimiter les zones de métastabilité d'un système, où peuvent coexister deux ou plusieurs phases.

Deux types de cycles partiels ont été effectués, des séquences dites de "superheating" et des séquences dites de "supercooling", permettant de geler les états basse ou haute température. La séquence de "superheating" consiste, à partir des basses températures, à cycler thermiquement jusqu'à des températures de plus en plus hautes. Nous avons réalisé ces cycles sur le micropont M de 6 K à 30 K puis 45 K, 50 K, 70 K, 80 K, 100 K, 120 K et enfin 150 K (voir Fig. 5.6 à g.). La séquence de "supercooling" utilise le même principe de cyclages thermiques



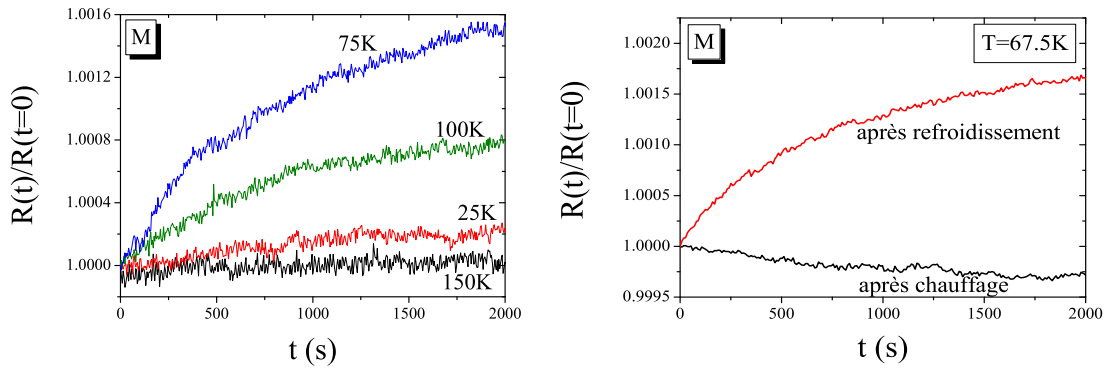


FIG. 5.4 – A gauche : Résistance mesurée en fonction du temps et pour différentes températures lors du refroidissement du micropont M. A droite : Résistance mesurée en fonction du temps à 67.5 K lors du refroidissement et du réchauffement de M.

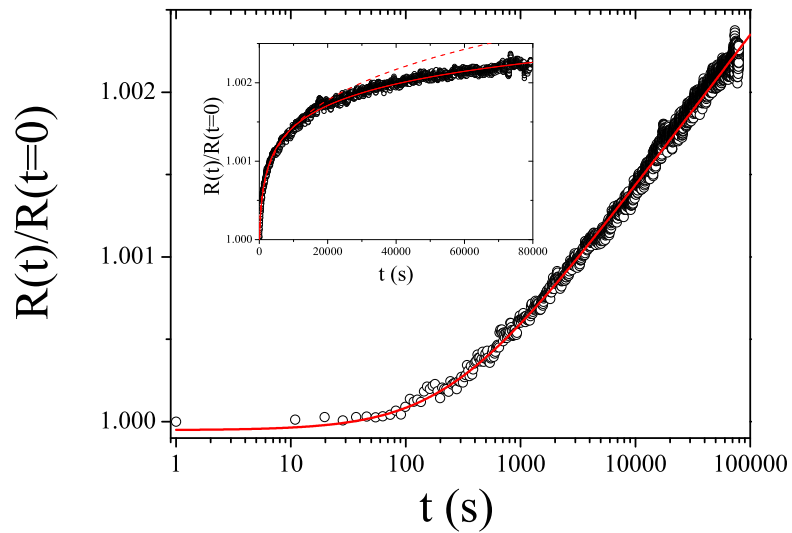


FIG. 5.5 – Mise en évidence du caractère non-exponentiel de la relaxation de la résistance à 80 K (temps total d'acquisition 1 jour). La ligne représente un ajustement logarithmique. En insert sont montrés un ajustement en exponentielle étirée (ligne pointillée) et l'ajustement logarithmique (ligne continue). La mesure est effectuée après un refroidissement.

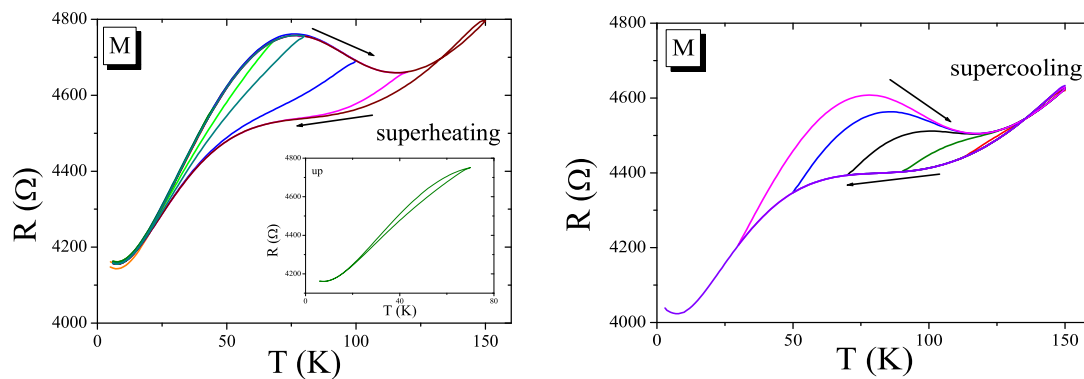


FIG. 5.6 – A gauche : Cycles partiels pour la séquence basse-haute-basse température (appelée "superheating") sur le micropont M, l'insert correspond au premier cycle irréversible : dès 70 K. A droite : Cycles partiels pour la séquence haute-basse-haute température (appelée "supercooling") sur M.

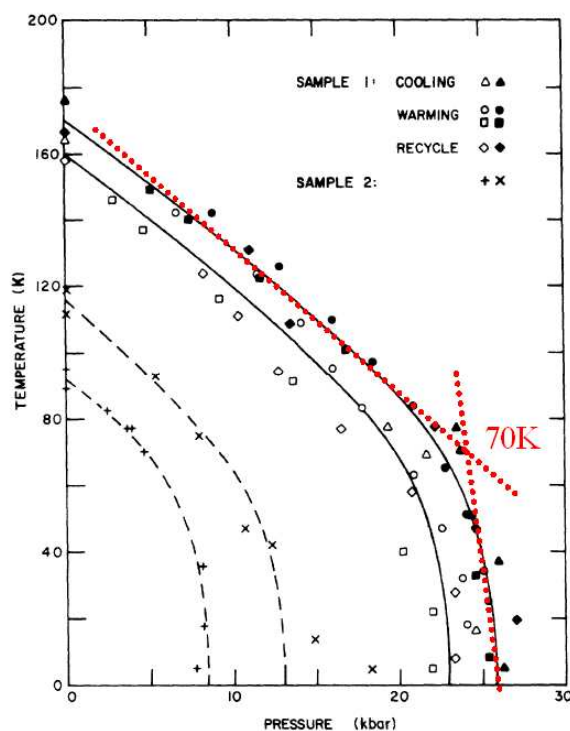


FIG. 5.7 – Evolution de la température de transition métal-isolant en fonction de la pression hydrostatique appliquée à des monocristaux de  $V_2O_3$ , extraite de la référence [44]. Les deux droites en pointillés qui se croisent à 70 K, représentent la ligne de transition.

mais à partir des hautes températures. Cette séquence "supercooling" est présentée figure 5.6 à droite, les températures utilisées sont de 150 K à 110 K puis 90 K, 70 K, 50 K, 30 K et enfin 3 K.

Pour la séquence "superheating" et pour les températures inférieures à 70 K, la courbe est toujours réversible. Le caractère hystérétique ou métastable est observé uniquement à partir de 70 K (voir insert) et jusqu'à 150 K, au-delà le cycle est refermé. Une asymétrie est relevée pour la séquence "supercooling", puisque l'hystérésis débute à 150 K pour se fermer à environ 20 K. Cela suggère qu'en-dessous de 70 K, l'hystérésis n'est créée que par des états gelés depuis les plus hautes températures. La véritable zone de coexistence de phases se situe elle de 70 K à 150 K.

Pour expliquer ces phénomènes relativement complexes, nous allons revenir sur les effets du substrat. Nous avons montré au chapitre IV, que le substrat induit une contrainte ou une pression effective maximale permettant de supprimer la transition métal-isolant. Cette pression doit apparaître à 150 K, température à laquelle est censée se produire la variation de volume. Il est connu qu'une transition du premier ordre devient hétérogène dès que le volume est bloqué (exemple de la transition liquide-solide dans une bouteille en verre). La maille du film étant bloquée sur celle du substrat, on peut s'attendre à un effet similaire. La "germination" progressive induit une pression effective de part en part variable de 0 à 27 kbar. A chaque pression effective appliquée au système correspond ainsi une température de transition et un  $\Delta T_c$ . Il est par exemple reporté [44], que pour :

- $P_{eff}=0$  kbar,  $T_{MI}=150$  K et  $\Delta T_c =0$  K
- $P_{eff}=15$  kbar,  $T_{MI} \sim 110$  K et  $\Delta T_c =40$  K
- $P_{eff}=52$  kbar,  $T_{MI}=\phi$  et  $\Delta T_c =150$  K

Une distribution de la température critique sera donc observée dans le film, elle permet ainsi d'expliquer la forte hétérogénéité électronique et les effets métastables. De plus, si l'on examine les diagrammes de phases pression-température des composés massifs, on s'aperçoit que la température de 70 K est bien un point singulier. On peut schématiquement représenter la ligne de transition de phase comme une somme de deux droites de pentes (voir figure 5.7)  $\left(\frac{\partial T_c}{\partial P}\right) \approx -3.78$  K/kbar pour les températures supérieures à 70 K et  $\left(\frac{\partial T_c}{\partial P}\right) \approx -40$  K/kbar pour les températures inférieures.[44] Si l'on suppose une distribution de pression, entre 0 et 27 kbar, relativement homogène, cela signifie qu'il y a beaucoup plus de domaines avec des températures de transition supérieures à 70 K, que l'inverse. Cela explique l'étalement de la zone de forte coexistence entre 70 K et 150 K.

L'étude d'un film mince de  $V_2O_3$  de 110 Å ( $\pm 14$  Å) à l'échelle mésoscopique, par des mesures sur le micropont M, nous permet de constater qu'il est possible de retrouver localement les caractéristiques macroscopiques :

- i) le comportement de mauvais métal
- ii) l'existence de corrélations entre électrons
- iii) une faible magnétorésistance négative

L'étude de la zone hystérétique a montré la coexistence d'états de résistance différente à l'échelle locale. Nous avons également montré que la pression induite par le substrat pouvait expliquer cette hétérogénéité électronique.

Le prochain paragraphe a pour objet l'étude d'un autre micropont M1 préparé sur un film de  $V_2O_3$  d'épaisseur différente que M, 230 Å ( $\pm 28$  Å).

### 5.3 Etude du micropont M1

Le micropont M1 correspond à un film de  $V_2O_3$  de  $230\pm 28 \text{ \AA}$ , les dimensions du système utilisées pour les mesures sont :  $20 \mu\text{m}$  la largeur du micropont et  $200 \mu\text{m}$  la distance entre contacts.

La figure 5.8 présente à gauche l'évolution de la résistivité du micropont M1 en fonction de la température. Un fort contraste de comportement est observé sur ce micropont, par rapport aux comportements électriques mesurés sur le micropont M ou sur les films mesurés à grande échelle. A 150 K, on observe la transition métal-isolant typique du composé massif  $V_2O_3$ . [4, 30] L'augmentation de résistivité mesurée est d'un facteur 4 entre 150 et 100 K. La valeur de résistivité à 300 K est de  $1050\pm 80 \mu\Omega.\text{cm}$ , cette valeur est légèrement plus élevée (facteur 2) que celles présentées figure 4.2 (chap.IV, p.89).

L'insert de la figure 5.8 à gauche est un zoom de la gamme de température 100-200 K où s'effectue la zone de transition. On peut constater plusieurs sauts de la résistivité, ce qui laisse supposer l'existence de plusieurs températures de transition (150, 125, 117 K). La transition à 150 K est, quant à elle, la plus importante. Une somme discrète de sauts de la résistivité est ainsi observée, ce qui est cohérent avec la présence de nombreuses températures de transition. Chaque saut correspond à la transition d'une partie du film composant le micropont M1 de l'état métallique vers l'état isolant (PM vers AFI, voir chapitre I). Un hystérésis est également observé sur la courbe en insert. La taille de l'hystérésis du micropont M1 est de 15-20 K, ce qui est comparable à la valeur du matériau massif (10-15 K) mais différent de l'hystérésis mesuré auparavant sur les films ( $\sim 100$  K). Bien que nous observions plusieurs températures de transition à l'échelle de ce micropont, le comportement semble très proche de celui de l'échantillon massif. La principale caractéristique de la transition métal-isolant est qu'elle est du premier ordre. Nous allons démontrer dans la suite de ce paragraphe que cette propriété est conservée à l'échelle du micropont M1. Une transition du premier ordre doit vérifier les deux propriétés suivantes : la possibilité de geler une phase métastable en traversant la transition ainsi que l'existence d'un saut d'entropie entre les deux phases.

Afin de geler la phase métallique haute température, un refroidissement est effectué en traversant la température critique. La résistance est ensuite mesurée en fonction du temps (voir Fig.5.8 à droite). Après un certain temps, on observe une transition très nette, typique d'un effet du premier ordre, vers l'état "isolant". Cette transition caractérise la métastabilité du système et elle vérifie une des propriétés attendues pour une transition du premier ordre.

Aussi, pour pouvoir mesurer une différence d'entropie ou une chaleur latente, la quantité expérimentale privilégiée est la chaleur spécifique. Or dans le cas de l'étude d'un micropont, des mesures de capacité calorifique ne sont pas réalisables, le volume d'échantillon est trop faible. Même si ce n'est pas une sonde thermodynamique en tant que telle, nous allons observer que l'étude des fluctuations de résistance peut apporter des informations sur la nature de la transition. Nous nous sommes inspirés du travail de Merithew *et coll* dans les films minces de manganites.[128] L'idée est de mesurer et de caractériser les fluctuations de la résistance qui doivent avoir des propriétés particulières au voisinage d'une transition du premier ordre.

L'évolution de la résistance en fonction du temps a été enregistrée pour des températures proche de la transition. Quelques exemples d'allures caractéristiques sont présentés figure 5.9. Pour chaque température, la résistance a été mesurée durant 1 h avec des pas de 0.2 s. Aux

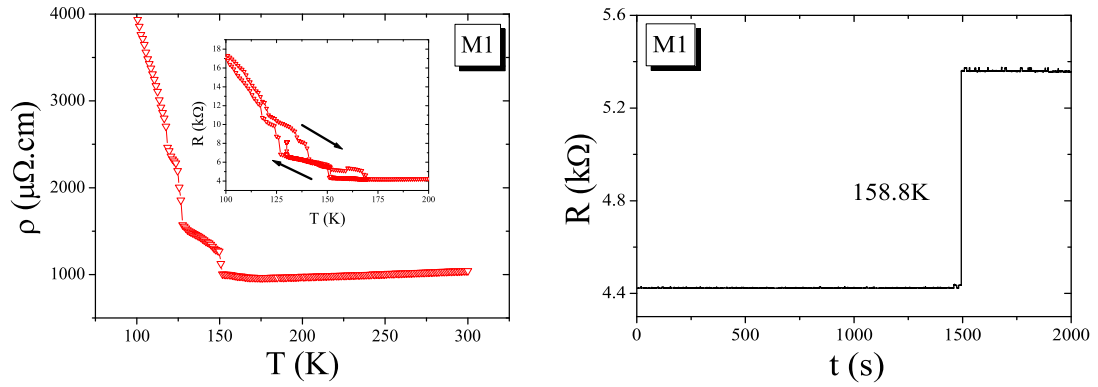


FIG. 5.8 – A gauche : Evolution de la résistivité en fonction de la température (lors du refroidissement), mesuré à l'aide d'un micropont M1 de  $20\ \mu\text{m}$  de large sur un film  $230\ \text{\AA}$  ( $\pm 28\ \text{\AA}$ ), l'insert est un zoom de la zone 100-200 K où le cycle hystérétique est visible. A droite : Résistance en fonction du temps après un refroidissement du micropont M1 à 158.8 K. On constate un saut entre deux états de résistance différente.

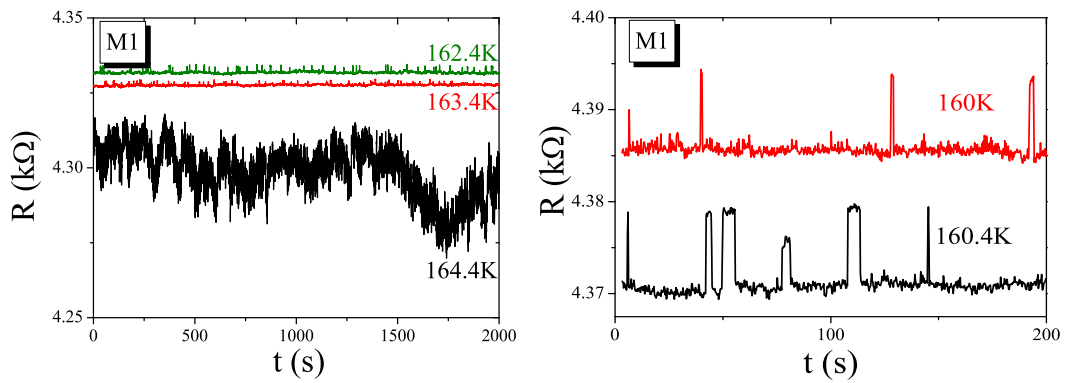


FIG. 5.9 – Résistance en fonction du temps lors d'un refroidissement du micropont M1 à différentes températures.

températures supérieures à la température de transition (typiquement au-dessus de 170 K), la résistance est constante avec le temps, au bruit expérimental près.

L'évolution de la résistance est assez différente lorsque l'on se rapproche de la température de transition. A 164.4K, on observe par exemple, de fortes fluctuations de résistance (voir figure 5.9 à g.). Pour avoir une indication sur les processus mis en oeuvre, nous avons calculé la densité spectrale de résistance de cette série temporelle. Pour cela, il faut calculer la fonction de corrélations puis faire sa transformée de Fourier. Le résultat indique un bruit proche de  $1/f$ , qui est classique dans les conducteurs. L'amplitude de ce bruit est forte,  $\Delta R/R=2 \cdot 10^{-3}$ , ce qui est difficilement explicable avec des modèles classiques (fluctuations indépendantes, courant homogène). Pour une température proche d'une transition du premier ordre, la distribution du courant devient inhomogène dans l'échantillon et la densité de courant devient localement très forte, ce qui peut expliquer une telle variation d'amplitude.[128]

En se rapprochant encore de la température de transition, le bruit change drastiquement de nature, il devient beaucoup moins intense, n'est plus en  $1/f$ , comme nous pouvons le voir sur la figure 5.9. La résistance fluctue entre deux états : ces fluctuations aléatoires entre deux états discrets de résistance sont typiques d'un bruit télégraphique. Pour caractériser un tel bruit, il n'est pas nécessaire de calculer la densité spectrale de puissance. On calcule le temps moyen  $\tau$  de présence dans chacun des états (1 et 2, d'où  $\tau_1$  et  $\tau_2$ ). Suivant la nature des fluctuations, les variations de ces temps caractéristiques en fonction des variables (température, champ magnétique, pression, etc) seront particulières.

Nous supposons maintenant que ces temps moyens  $\tau$  suivent une statistique de Boltzmann. On peut donc écrire :

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp^{-F/k_B T} \quad (5.2)$$

$F$  est l'énergie libre qui caractérise un état. Pour un système à deux états d'énergie libre différente ( $F_1$  et  $F_2$ ), deux temps  $\tau_1$  et  $\tau_2$  différents sont obtenus pour une température donnée. Le rapport  $\tau_1/\tau_2$  pour chaque température est appelé le facteur de Boltzmann  $r$ .

$$r = e^{-(F_1-F_2)/k_B T} = e^{-\Delta F/k_B T} \quad (5.3)$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann. La différence d'énergie libre  $\Delta F$  est donc :

$$\Delta F = -k_B \cdot T \cdot \ln r \quad (5.4)$$

La différence d'entropie  $\Delta S$  est finalement calculée comme suit :

$$\Delta S = -\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T} = -k_B \cdot \frac{\partial(T \ln r)}{\partial T} \quad (5.5)$$

La signature expérimentale d'une différence d'entropie entre deux états, comme il est attendu dans le cas d'une transition du premier ordre, consiste à vérifier que  $d(T \ln r)/d(T)$  est une constante. Cette relation est vérifiée figure 5.10, pour laquelle un  $\Delta S$  de  $\sim 70 k_B$  est obtenu.

Afin de confirmer que les fluctuations enregistrées sont des fluctuations associées à la transition métal-isolant du premier ordre et non des fluctuations d'origine magnétique (domaines magnétiques), nous avons effectué la même étude en fonction du champ magnétique. La transition métal-isolant étant associée pour le composé  $V_2O_3$  massif à une mise en ordre magnétique (paramagnétique vers antiferromagnétique), des fluctuations d'origine magnétique sont

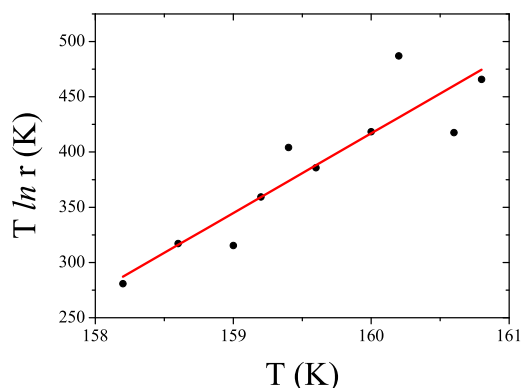


FIG. 5.10 – Evolution du facteur  $T \ln r$  en fonction de la température  $T$  près de la zone de transition métal-isolant.

envisageables. Nous avons observé que le facteur de Boltzmann  $r$  est indépendant du champ magnétique appliqué, ce qui exclut toutes fluctuations d'origine magnétique.

Le micropont M1 d'un film de  $V_2O_3$  d'une épaisseur de  $230 \text{ \AA}$  ( $\pm 28 \text{ \AA}$ ), présente donc des propriétés de transport très différentes de celles mesurés à l'échelle mésoscopique (sur M) ou même à l'échelle macroscopique (chap.IV). Une transition métal-isolant est observée sur ce micropont M1, dont les températures de transition sont distribuées sur presque 50 K. Cette distribution est interprétée comme étant liée au blocage du volume du film sur le substrat et à l'hétérogénéité de la transition de premier ordre. De nombreuses caractéristiques de cette transition ont été observées, comme notamment la forte métastabilité de la résistance aux températures proches des températures de transition. La taille des domaines isolants, où une seule température de transition est observée, est petite (de l'ordre du micromètre) car à l'échelle d'un micropont, plusieurs températures de transition sont relevées.

Le prochain paragraphe traite de l'étude d'un autre micropont M2, gravé sur le même film de  $V_2O_3$  de  $230 \text{ \AA}$  ( $\pm 28 \text{ \AA}$ ) que le micropont M1.

## 5.4 Etude du micropont M2

Les dimensions du système utilisées pour les mesures du micropont M2 sont :  $100 \mu\text{m}$  la largeur et  $300 \mu\text{m}$  la distance entre contacts. Les propriétés de transport ont été observées dans la gamme 2 à 300 K comme précédemment.

La figure 5.11 présente l'évolution de la résistivité de M2 en fonction de la température. Le comportement observé est très différent de celui de M1, bien que M1 et M2 soient issus du même film. L'évolution de la résistivité ne présente aucune discontinuité avec la température, bien au contraire, le comportement est complètement métallique sur toute la gamme de température et aucun hystérésis n'est visible. La transition métal-isolant est ainsi complètement supprimée. Les valeurs de résistivité mesurées à température ambiante et à basse température ( $\rho_{300K}=940 \pm 80 \mu\Omega.\text{cm}$  et  $\rho_{3K}=320 \mu\Omega.\text{cm}$ ) sont légèrement plus élevées que les

valeurs des mesures macroscopiques (un facteur 2 au maximum, voir Fig. 4.2). La valeur de résistivité mesurée à la température ambiante est équivalente à celle mesurée sur le micropont M1, montrant une gravure de qualité similaire pour chacun des microponts de ce film.

Nous avons également vérifié sur ce micropont M2, si les caractéristiques étaient identiques à celles mesurées sur le micropont M ou sur les films à une large échelle (en particulier quand l'état est métallique).

La figure 5.12 présente en fonction des basses températures ( $T < 20$  K) l'évolution de la résistivité. Un ajustement à cette courbe, de la forme suivante, est ajouté :

$$\rho = \rho_{res} + A \cdot T^2 \quad (5.6)$$

où  $\rho_{res}$  est la résistivité résiduelle et  $A$  le coefficient de transport dans un liquide de Fermi. Il se trouve que cet ajustement décrit très bien la courbe de résistivité entre 5 et 18 K signifiant ainsi l'existence de corrélations électroniques dans cette partie métallique basse température. La partie des hautes températures ( $T > 200$  K) est typique d'un métal car la résistivité est linéaire avec la température, aucune saturation n'est cependant encore visible.

Une faible magnétorésistance négative est également observée en-dessous de 100 K comme le montre la figure 5.13.

Ces caractéristiques observées sur le micropont M2 sont à l'image de celles présentées auparavant, telles que l'inhabituelle magnétorésistance négative et le liquide de Fermi traduisant les fortes corrélations entre électrons dans le métal aux basses températures. Cependant nous n'observons aucune trace d'hystérésis et c'est d'ailleurs la première fois sur nos films de  $V_2O_3$ . Cela suggère que le micropont M2 représente une zone homogène du film. La taille des domaines métalliques est donc grande, et d'au moins la taille du micropont. Ainsi la totalité du film composant le micropont M2 subit la même contrainte du substrat. D'après les calculs effectués auparavant, la pression effective générée par le substrat sur le film est d'au moins 26 kbar pour induire une suppression complète de la transition métal-isolant.

Dans les paragraphes suivants, nous allons tenter de faire le lien entre les résultats de transport obtenus à l'échelle locale (mésoscopique) et à l'échelle macroscopique (chap.IV).

## 5.5 Modèle de résistances en parallèles

A la vue des précédents résultats, une forte hétérogénéité électronique spatiale est mise en évidence dans les films. L'étude du micropont M1 a montré un caractère isolant hystérique, caractéristique de la transition métal-isolant de premier ordre du composé massif  $V_2O_3$ . L'étude du micropont M2 a, quant à elle, permis d'observer un comportement très différent, celui d'un métal aux fortes corrélations électroniques, typique du comportement reporté pour les monocristaux de  $V_2O_3$  soumis à de fortes pressions hydrostatiques.[44] Autant les domaines métalliques observés sont de taille importante (au moins de la taille du micropont M2, car il n'y a pas d'hystérésis ni de transport non-linéaire), autant les domaines isolants sont de petites tailles (à l'échelle du micropont M1, au moins quatre températures de transition et domaines sont observés). A l'échelle macroscopique, il y a donc une forte probabilité pour que ces deux états coexistent dans les films.

Pour mémoire, nous avons également montré au précédent chapitre que suivant l'épaisseur  $t$  des films, différents comportements électriques sont observés :



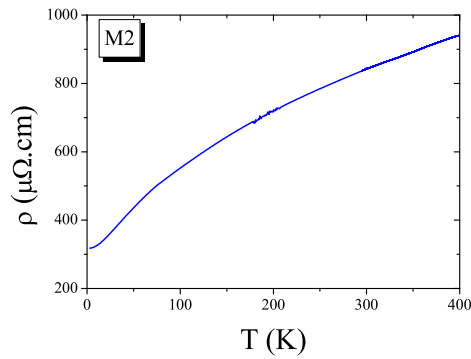


FIG. 5.11 – Evolution de la résistivité en fonction de la température, mesuré à l'aide d'un micropont M2 de  $100 \mu\text{m}$  de large sur un film  $230 \text{ \AA}$  ( $\pm 28 \text{ \AA}$ ).

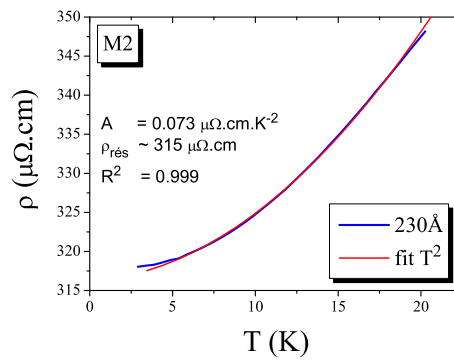


FIG. 5.12 – Evolution de la résistivité en fonction des basses températures sur le micropont M2 et simulation par une loi en  $\rho = \rho_{res} + AT^2$ .

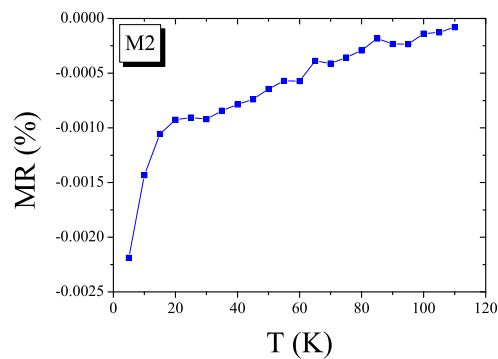


FIG. 5.13 – Evolution en fonction de la température de la magnétorésistance mesuré sur le micropont M2 entre 0 et 7 T.

- Pour  $220 \text{ \AA} \geq t \geq 1100 \text{ \AA}$ , le comportement est "métallique", malgré un faible hystérésis, l'allure des courbes de résistivité est très similaire à celle mesurée sur M2.
- Pour  $80 \text{ \AA} \geq t \geq 220 \text{ \AA}$ , le comportement électrique est non monotone, une forte discontinuité est présente à 150 K, il semble que deux comportements, un métallique et un présentant une transition métal-isolant, coexistent en-dessous de 150 K.
- Pour  $28 \text{ \AA} \geq t \geq 80 \text{ \AA}$ , une transition métal-isolant est observée en-dessous de 150 K, très similaire à celle mesurée sur le micropont M1 ou reportée pour le composé massif.[30]

Afin de décrire ces différents comportements électriques mesurés à grande échelle, un modèle simple, utilisant les résultats obtenus sur les microponts M1 et M2, est suggéré. Ce modèle utilise deux résistances en parallèle, l'une la résistance  $R_M$  de la phase métallique (du micropont M2) et l'autre la résistance  $R_I$  de la phase isolante (du micropont M1). La proportion de la phase métallique dans le système macroscopique est notée  $x$ . Pour ce système, composé de  $x$  phase métallique et  $(1 - x)$  phase présentant la transition métal-isolant (ou "isolante"), la conductivité équivalente est décrite par l'expression suivante :

$$\sigma = x \cdot \sigma_M + (1 - x) \cdot \sigma_I \quad (5.7)$$

où  $\sigma_M$  et  $\sigma_I$  sont les conductivités des phases métallique et isolante, mesurées expérimentalement sur les microponts M1 et M2.

Outre le paramètre  $x$ , qui est la valeur ajustable dans le modèle, la résistivité résiduelle de la phase métallique est gardée variable (voir insert 5.16). Sa valeur fluctue en fonction des paramètres de croissance et de la quantité de défauts mais elle ne modifie pas la composante en température  $\rho(T)$  et nous avons déjà montré au précédent chapitre que la règle de Matthiessen est vérifiée dans les films.

La figure 5.14 présente, pour trois films d'épaisseurs variables, les mesures de résistivité durant un refroidissement. Les trois courbes correspondantes, pour différentes valeurs de  $x$ , sont présentées figure 5.15. Les courbes simulées et expérimentales ont des allures très similaires suggérant que le modèle est capable de décrire semi-quantitativement les propriétés de transport des films. Ce modèle permet en outre de décrire une évolution continue des propriétés en fonction de l'épaisseur des films.

La proportion de phase métallique  $x$  dépend fortement de l'épaisseur  $t$  des films comme le montre la figure 5.16 (la majorité des films a été simulée et est représentée). On constate sur cette courbe l'existence d'une épaisseur critique proche de  $200 \text{ \AA}$  (zone délimitée par les pointillés). Ainsi, pour les films pour lesquels  $t < 200 \text{ \AA}$ , la proportion de phase métallique est très grande (environ 95%). En revanche pour les films où  $t > 200 \text{ \AA}$ , la valeur de  $x$  diminue rapidement, elle est d'environ 10% : à ces épaisseurs la phase "isolante" est majoritaire. La zone où une importante coexistence des deux phases est observée est alors très fine. Ainsi les films fins ont des propriétés très similaires à celles du composé massif et les films épais des propriétés semblables à celles du composé massif sous pressions.[30, 44] Ces observations sont atypiques pour des films minces. L'épaisseur critique suggérée par le modèle vient confirmer celle mise en évidence par l'étude des paramètres cristallographiques (chap.III, p.71-72). Or, nous avons montré que le rapport  $c/a$  des films est différent aux environs de l'épaisseur critique ( $200\text{-}220 \text{ \AA}$ ), impliquant que les films fins se comportent comme le composé massif et que les films épais comme le composé massif soumis à de fortes pressions hydrostatiques.

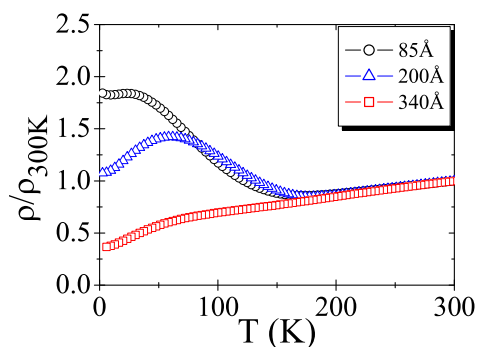


FIG. 5.14 – Rapport des résistivités expérimentales  $\rho/\rho_{300K}$  mesurées à l'échelle macroscopique en fonction de la température durant un refroidissement pour trois films de différentes épaisseurs.

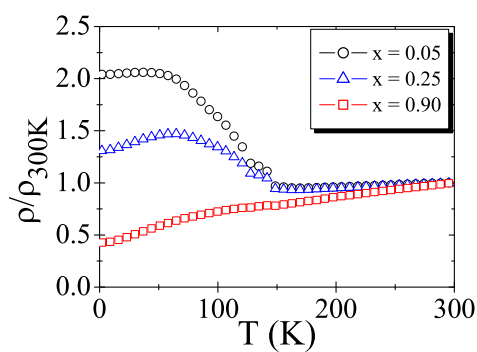


FIG. 5.15 – Rapport des résistivités simulées  $\rho/\rho_{300K}$  en fonction de la température durant un refroidissement par le modèle de résistances en parallèles appliqué à plusieurs proportions  $x$  de phase métallique.

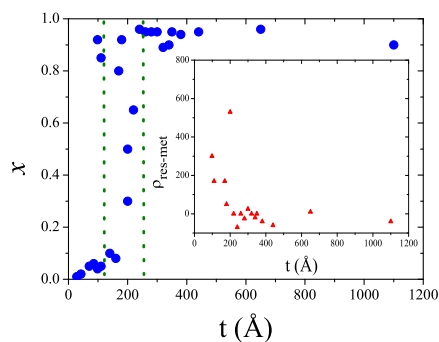


FIG. 5.16 – Evolution de  $x$ , proportion de la phase métallique, en fonction de l'épaisseur  $t$  des films. En insert : Evolution de la résistivité résiduelle de la phase métallique  $\rho_{res-met}$  en fonction de l'épaisseur  $t$  des films.

En insert de la figure 5.16 est montrée l'évolution de la résistivité résiduelle de la phase métallique en fonction de  $t$ . Cette variable a permis un ajustement de la position des courbes pour les petites épaisseurs aux basses températures. La résistivité résiduelle est relativement constante et nulle pour les films d'épaisseur supérieure à 200 Å. En-dessous de 200 Å, le caractère isolant domine, il n'est alors pas anormal d'observer de fortes valeurs.

Le modèle de résistances en parallèle, issu de mesures locales, permet donc de reconstruire les courbes de transport mesurées à l'échelle macroscopique. Ce modèle permet en outre de relier les résultats obtenus à diverses échelles. Il implique une hétérogénéité électronique spatiale ou une séparation de phase dans les films, qui est l'objet du paragraphe suivant.

## 5.6 Séparation de phase

L'hétérogénéité des films est liée à la coexistence d'états électroniquement différents : l'un présentant une transition métal-isolant avec des températures de transition discrètes et l'autre métallique. Cette coexistence d'états est observée sur une large gamme de températures (20-150 K) pour laquelle une séparation de phase électronique est observée. La ségrégation spatiale de ces états permet à l'aide du modèle de résistances en parallèle d'expliquer les propriétés de transport mesurées à l'échelle macroscopique et de proposer une évolution continue des propriétés avec l'épaisseur. Le cloisonnement en trois types de comportements électriques comme défini au chapitre IV (p.86-87) en fonction de l'épaisseur n'existe pas. L'évolution des propriétés est continue entre un état "métallique", pour les grandes épaisseurs et les grandes valeurs de  $x$ , et un état qui présente la transition métal-isolant, pour les faibles épaisseurs et les petits  $x$ . Les observations sur les microponts M1 et M2 ont permis de constater que la taille des domaines métalliques et des domaines de transition métal-isolant n'est pas la même. A l'échelle du micropont M1, au moins trois ou quatre températures de transition sont relevées, impliquant que la taille de domaines possédant une seule température de transition est petite. En revanche, à l'échelle du micropont M2, aucun hystérésis n'est visible, ce qui signifie que le film est homogène et qu'un seul domaine est présent. La séparation de phase est ainsi observée entre des domaines de différentes tailles.

Afin d'expliquer l'évolution du paramètre  $x$  en fonction de l'épaisseur, il est intéressant de comparer ces observations aux informations extraites de l'étude des propriétés structurales. Nous avons montré que seul le rapport des paramètres de maille  $c/a$  est sensible à la variation de l'épaisseur des films (chap.III, p.71-72).

i) Pour  $t > 200-220$  Å, le rapport  $c/a$  est constant, supérieur à celui du composé massif et proche de la valeur de monocristaux soumis à une pression appliquée de 47 kbar.[40] De plus, ces films suivent une loi de Poisson dont le module  $\nu$  est proche de 0.5, qui la valeur observée dans les solides incompressibles.[106] Ainsi lors du refroidissement, les films étant incompressibles, la transition métal-isolant (associée à une variation de volume de maille) ne pourra avoir lieu. Les films sont ainsi métalliques.

ii) Pour  $t < 200-220$  Å, le rapport  $c/a$  est également relativement constant mais sa valeur est quant à elle proche de la valeur du composé massif. Ces films ne suivent plus la loi de Poisson des films épais. Lors du refroidissement, la transition est alors possible car les films ne sont plus incompressibles.

De plus, nous savons que les effets de non-stoechiométrie tout comme les effets de pressions externes peuvent influencer drastiquement les propriétés de transport de  $V_2O_3$  par la stabilisation de la phase métallique. L'origine de la séparation de phase dans les films doit ainsi être discutée.

i) Une inhomogénéité surfacique de stoechiométrie (zones  $V_2O_3$  et zones  $V_{2-y}O_3$ ) pourrait expliquer cette évolution des propriétés sur un même film. Les zones métalliques, qui sont de grandes tailles, seraient fortement non-stoechiométriques  $V_{2-y}O_3$  avec  $0.018 < y < 0.04$ . Les zones qui présentent la transition métal-isolant seraient quant à elles de petites tailles avec une composition  $V_{2-y}O_3$  avec  $0 < y < 0.018$  pour observer une distribution de températures de transition. Cela suggérerait alors une forte inhomogénéité de répartition des atomes de vanadium et d'oxygène dans les films. Or la synthèse est effectuée à  $650^\circ\text{C}$  où l'agitation thermique est importante, les atomes arrivant sur le substrat doivent pouvoir se répartir de façon homogène. De plus pour le composé non-stoechiométrique, le rapport  $c/a$  est constant quel que soit  $y$  et est égal à la valeur du composé massif stoechiométrique. Les paramètres de maille  $c$  et  $a$  du composé non-stoechiométrique sont tous les deux en compression par rapport à ceux du composé massif stoechiométrique. Les films épais et majoritairement métalliques seraient alors fortement non-stoechiométriques, or ils ne présentent pas ces caractéristiques structurales. Une inhomogénéité surfacique de stoechiométrie est ainsi peu probable dans les films.

ii) Une autre hypothèse a été en revanche apportée dans ce manuscrit sur l'origine possible d'une telle hétérogénéité électronique (chap.IV p.93, chap.V p.121). La transition métal-isolant du premier ordre du composé massif ne peut être homogène dans les films de part la présence du substrat. L'aire de la maille du film est ainsi bloquée sur le substrat, la variation de volume normalement associée à la transition ne peut donc pas se produire à 150 K. La pression effective générée crée un écart de température de transition. Comme une transition du premier ordre est hétérogène à volume constant, différentes pressions effectives sont observées dans les films créant ainsi une distribution des températures de transition (entre 0 et 150 K). Cette séparation de phase implique une dynamique guidée par la température. A température ambiante, le système est métallique et homogène. En-dessous de 150 K, la coexistence et la séparation de phase apparaissent.

Nous avons donc montré que deux effets de pression se cumulent et influent sur les propriétés. Le premier est un effet statique de pression dû au désaccord paramétrique entre film et substrat, il est assez faible et laisse les paramètres de maille constants avec l'épaisseur. Le second est un effet de pression dynamique (dépendant de la température) dû au blocage des paramètres du film sur ceux du substrat avec la température, la variation de volume associée à la transition ne peut se produire. Ce deuxième effet de pression est plus fort que le premier, ceci est constaté par le fait que, systématiquement et quelle que soit l'épaisseur, à 150 K comme pour le composé massif, un changement de régime dans les courbes de résistivité est observé.

Pour le composé  $V_2O_3$  non-dopé, la transition métal-isolant est bien connue ainsi que ses origines, ce qui facilite la lisibilité de l'influence de la contrainte du substrat dans les films minces. La séparation de phase que nous avons observée dans les films est donc associée à la présence du substrat et à la contrainte qu'il génère. L'épaisseur des films, liée au paramètre  $x$ , nous permet ainsi de contrôler cette séparation de phase à l'échelle mésoscopique.

Cependant une question est persistante : "Pourquoi observe-t-on une épaisseur "critique" à 200-220 Å ?" Un phénomène lié à la croissance des films est certainement impliqué, mais

aucun élément ne nous permet pour l'instant de conclure sur ce point. La vitesse de dépôt des films peut être un facteur important. De plus, des analyses par EFM ou AFM conducteur sont envisagées, afin de cartographier les régions "isolantes" et "métalliques" des films. Elles nous permettraient certainement d'observer si l'ancrage des différents domaines est alléatoire à la surface de l'échantillon (défauts de surface) ou localisée (défauts liés au clivage du substrat) par exemple.

De telles observations de séparation de phase ont été réalisées sur des films minces de manganites.[129] Cependant, les composés massifs de manganites présentent déjà une séparation de phase étendue en températures, ce qui rend difficile d'isoler le rôle du substrat pour ces composés.[130, 131, 132, 133] Pour le composé  $V_2O_3$  massif, le phénomène de séparation de phase est observé sur une petite gamme de 10-15 K (lié à la transition du premier ordre), mais c'est la première fois qu'il est observé sur une gamme de température extrêmement large ( $\sim 100$  K). Il est ainsi plus aisé que dans le cas des manganites de relever l'importance du substrat sur les propriétés.

Une coexistence d'états a été récemment reportée pour le composé massif  $V_2O_3$  substitué par du chrome.[134] Les auteurs montrent qu'à température ambiante des régions isolantes sont diluées dans une matrice métallique pour de faibles taux de substitution. Ces régions isolantes sont les zones présentant des atomes de chrome, substitués au vanadium, induisant une déformation du réseau due aux différences de rayons ioniques. Une contraction du réseau hôte de  $V_2O_3$  est ainsi observée autour des atomes de chrome, assimilés à des centres de diffusion isolants. La transition métal-isolant dans ces monocristaux est assimilée à une percolation.

Il semble ainsi que le composé  $V_2O_3$  présente une grande facilité à créer des zones isolantes dans une matrice métallique. Ces observations amènent des interrogations quant à l'hétérogénéité dans les cristaux de  $V_2O_3$ , ce qui est un point important pour la théorie des transitions métal-isolant dans ces matériaux.

Cette coexistence d'états métalliques et isolants permet également d'apporter une information supplémentaire à l'augmentation de la résistivité en  $\ln T$  aux très basses températures (chap.IV, p.98). Si de l'effet Kondo était observé dans ces films, comme la proportion de phase isolante augmente avec l'épaisseur qui diminue, alors la concentration en impuretés devrait également augmenter. Or nous n'avons pas observé une telle évolution. Des mesures supplémentaires, aux basses températures et notamment sous champ magnétique, sont cependant nécessaires pour répondre sur l'origine de cette contribution à la résistivité.

## 5.7 Conclusions

En conclusion, nous avons présenté dans ce chapitre les résultats de mesures de propriétés physiques, réalisées à l'échelle mésoscopique : sur des microponts de films de  $V_2O_3$  de différentes épaisseurs (110 Å ( $\pm 14$  Å) pour M et 230 Å ( $\pm 28$  Å) pour M1 et M2). Ces mesures ont permis de mettre en évidence des comportements électriques locaux assez différents.

Tout d'abord, l'étude du micropont M a montré que les caractéristiques observées localement sur ce film sont très similaires à celles mesurées macroscopiquement, telles que :

- l'allure de la courbe de résistivité en fonction de la température
- la présence d'un liquide de Fermi en-dessous de 20 K
- la faible magnétorésistance négative
- l'hystérésis observé entre 20 et 150 K

La partie hystérétique a été particulièrement étudiée à l'aide de cycles thermiques partiels et de séries temporelles à différentes températures. Ces observations ont montré le caractère métastable de la résistance entre 20 et 150 K, impliquant une coexistence d'états, de résistance variable, dans cette gamme de température.

L'étude du micropont M1 a ensuite mis en évidence que localement des zones de film présentent la transition métal-isolant caractéristique du composé massif. A l'échelle du micropont M1, au moins quatre températures de transition sont relevées, impliquant que les domaines isolants sont de petites tailles. La distribution de températures critiques est associée à la présence du substrat qui génère des contraintes dans le film. La transition métal-isolant de premier ordre de ce micropont a été caractérisée par :

- l'hystérésis de 15-20 K
- la métastabilité de la résistance à l'approche de la transition métal-isolant
- les différentes fluctuations de la résistance suivant la température

Enfin, le dernier micropont étudié M2 a montré un comportement électrique très différent puisqu'il est complètement métallique sur toute la gamme de température et aucun hystérésis n'est relevé. Ces observations indiquent que les domaines métalliques dans les films sont de grandes tailles (au moins la taille du micropont M2). Les caractéristiques de M2 sont similaires à celles du micropont M et des films mesurés à grande échelle (présence de corrélations électroniques aux basses températures ainsi que la faible magnétorésistance négative).

La diversité des comportements électriques mesurés implique une hétérogénéité électronique des films de  $V_2O_3$ . Nous avons suggéré que les films sont composés de zones "métalliques" et de zones "isolantes" assimilées à des résistances et en proportion  $x/(1-x)$ . Un modèle de résistance en parallèle est ainsi proposé entre la résistance de la phase métallique (M2) et la résistance de la phase isolante (M1). Il permet de reproduire semi-qualitativement les comportements observés macroscopiquement dans les films. La proportion  $x$  de phase métallique observée, varie fortement suivant l'épaisseur des films, elle met en évidence une épaisseur critique  $t_c$  d'environ 200-220 Å autour de laquelle sont observés :

- pour  $t > t_c$  : la phase métallique est majoritaire, les comportements électriques sont similaires à ceux de composé soumis à des pressions hydrostatiques
- pour  $t < t_c$  : la phase isolante est majoritaire, les comportements sont, quant à eux, proches de ceux du composé massif pur

Ces observations sont surprenantes pour des films minces, où on s'attend à ce que les films fins subissent fortement l'influence du substrat. Nous observons pour les films de  $V_2O_3$

l'effet inverse, les films fins présentent des propriétés proches de celles du composé massif : aussi bien en transport que structurales (paramètre  $c/a$ ). Nous avons montré que les films épais présentent, quant à eux, des caractéristiques de solides incompressibles, ne pouvant ainsi transiter (chap.III, p.71-72).

Les propriétés de transport mesurées sur les microponts M, M1 et M2 ont mis en évidence une coexistence de phases dans une certaine gamme de température. L'observation d'une séparation de phase électronique aussi large en températures est nouvelle pour le composé  $V_2O_3$  non-dopé et sous forme de film mince. L'épaisseur des films, lié au paramètre  $x$ , nous permet ainsi de contrôler la séparation de phases à l'échelle mésoscopique.



# Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse est consacré à l'étude d'un oxyde de vanadium, le  $V_2O_3$ . Nous avons choisi de préparer ce composé sous forme de films minces afin d'observer l'influence de l'épaisseur des films sur les propriétés. L'analyse de la structure et de la microstructure a nécessité l'emploi de la diffraction des rayons X et de deux types de microscopie : la microscopie à force atomique et la microscopie électronique en transmission (diffraction électronique et image haute résolution). Les propriétés physiques ont été étudiées principalement à l'aide de mesures électriques réalisées à différentes échelles, macroscopiques et mésoscopiques.

Les films, dont l'épaisseur varie entre 14 Å et 1100 Å, sont préparés en utilisant l'ablation laser pulsé à partir d'une cible de  $V_2O_5$  sur des substrats de saphir  $Al_2O_3$  orienté (0001) en atmosphère réductrice (argon). Une étude structurale à température ambiante a montré que les films sont de bonne qualité cristalline, qu'ils présentent une relation d'épitaxie avec leur substrat ainsi qu'une faible mosaïcité. Les données cristallographiques impliquent qu'ils cristallisent dans une structure de groupe d'espace  $R\bar{3}c$ , identique à celui du composé massif. Les images de microscopie électronique haute résolution montrent que l'adaptation des paramètres entre le film et le substrat ne nécessite que quelques rangées atomiques.

Nous avons aussi étudié l'évolution des paramètres cristallographiques en fonction de l'épaisseur. Les paramètres de maille ( $a$ ,  $c$  et  $V$ ) sont peu sensibles à l'épaisseur, néanmoins une extension globale du paramètre de maille hors du plan  $c$  ainsi qu'une compression biaxiale ( $ab$ ) sont observées par rapport aux paramètres du composé massif. Nous avons montré que le paramètre pertinent pour observer les modifications des propriétés structurales avec l'épaisseur, est le rapport des paramètres de maille  $c/a$ , communément utilisé pour décrire les distorsions de réseaux. Ce rapport met en évidence une épaisseur critique proche de 200-220 Å.

- i) Les films, dont l'épaisseur est supérieure à 200-220 Å, présentent un rapport  $c/a$  constant, plus élevé que celui du composé massif non dopé et proche de la valeur mesurée pour un monocristal soumis à une pression hydrostatique de 47 kbar. Aussi, ils suivent une loi de Poisson dont le coefficient  $\nu$  est proche de 0.5, la valeur observée pour les solides incompressibles.
- ii) Les films d'épaisseur inférieure à 200-220 Å présentent, quant à eux, un rapport  $c/a$  constant, mais cette fois-ci, proche de la valeur du composé massif non dopé et ils dévient de la loi de Poisson.

Nous avons ensuite mesuré les propriétés physiques et plus particulièrement les propriétés

de transport des films. Les mesures ont, tout d'abord, été réalisées à l'échelle de l'échantillon. Elles ont montré que, la transition métal-isolant observée à 150 K pour le composé massif, est partiellement voir complètement supprimée suivant l'épaisseur. Quelle qu'elle soit, les valeurs de résistivité calculées à température ambiante sont relativement constantes et proches de celle du composé massif. Elles impliquent qu'un effet classique de taille finie n'est pas à l'origine de l'évolution particulière de l'allure des courbes de transport. Nous avons démontré que la zone des basses températures, pour laquelle la résistivité est réversible, présente des caractéristiques particulières et notamment l'existence de corrélations électroniques fortes. Des mesures d'effet Hall ont également montré que l'épaisseur n'influe pas sur le nombre de porteurs, ni sur le coefficient de Hall, qui est fortement dépendant de la température, comme observé dans les systèmes électroniques fortement corrélés.

Des mesures de transport en fonction de la température ont ensuite été effectuées à l'échelle mésoscopique. Les résultats de mesures sur trois microponts gravés de deux épaisseurs différentes ( $230 \text{ \AA}$  ( $\pm 28 \text{ \AA}$ ) et  $110 \text{ \AA}$  ( $\pm 14 \text{ \AA}$ )) montrent que des comportements électriques assez différents sont observés d'un micropont à l'autre : complètement métallique ou présentant la transition métal-isolant.

Les films présentent ainsi une grande hétérogénéité électronique en-dessous de 150 K et une ségrégation spatiale de ces états électroniquement différents. Un modèle est proposé pour relier ces divers comportements locaux et les propriétés de transport mesurées à l'échelle macroscopique. Nous suggérons un modèle de résistances en parallèle entre la résistance de la phase "métallique" en proportion  $x$  et la résistance de la phase "isolante" en proportion  $(1 - x)$ . Ce modèle, certes simple, nous permet de reconstruire semi-quantativement et phénoménologiquement les courbes macroscopiques de résistivité en fonction de la température, en faisant correspondre à chaque épaisseur une proportion  $x$  de phase métallique. Ce modèle montre que  $x$  varie fortement autour d'une épaisseur critique proche de  $200 \text{ \AA}$ .

Cette épaisseur critique correspond à celle déduite de l'étude structurale. Elle met en évidence un fait surprenant : les films fins se comportent comme le composé massif et les films épais se comportent différemment. Ils possèdent un coefficient de Poisson de 0.5 et ils sont ainsi incompressibles : la variation de volume associée à la transition est bloquée, ils restent ainsi métalliques, quelle que soit la température. En revanche, les films fins présentent des propriétés élastiques certainement proches de celle du composé massif, et les variations de paramètres associées à la transition métal-isolant peuvent avoir lieu.

Ainsi les films de  $V_2O_3$ , préparés par ablation laser pulsé, présentent aux basses températures une séparation de phase entre des régions métalliques et des régions présentant la transition métal-isolant. L'épaisseur des films nous permet de contrôler cette séparation de phases mésoscopiques.

Les modifications des caractéristiques structurales et électriques autour de l'épaisseur critique de  $200 \text{ \AA}$  soulèvent un certain nombre de questions. Une étude sur la vitesse de dépôt est envisagée afin de constater si le temps d'arrangement des atomes sur la surface du substrat influe sur les propriétés. Aussi, des mesures par microscopie à force électrique (EFM) sont prévues pour, d'une part cartographier la séparation de phases à différentes températures. D'autre part, nous espérons mettre en évidence le mode de localisation des différentes zones électroniques, car le piégeage de ces régions sur des défauts de surface des substrats est envisagé.

De plus, nous ne disposons à l'heure actuelle d'aucune information sur la structure des films

aux basses températures. La transition métal-isolant est associée à une transition de réseau hexagonal à monoclinique, des réarrangements structuraux intéressants doivent se produire aux basses températures. Une étude en température est ainsi envisagée en collaboration avec l'équipe de microscopie électronique en transmission du laboratoire EMAT de Anvers.

Des mesures aux très basses températures ( $<5-7\text{ K}$ ) sous champ magnétique sont également en perspective pour les films d'épaisseur inférieure à  $160\text{ \AA}$  dans le but d'approfondir l'interprétation que nous avons proposée sur l'origine de la dépendance logarithmique avec la température de la résistivité.

Il serait également intéressant d'effectuer une analogie entre la coexistence de phases que nous observons sur les films de  $\text{V}_2\text{O}_3$  et les transitions martensitiques.

# Bibliographie

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, "Possible highTc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system", *Z. Physik B* **64**, 189-193 (1986)
- [2] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh and L. H. Chen, *Science* **264**, 413 (1993).
- [3] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [4] M. Foex, *C. R. Acad. Sci.* **223**, 1126 (1946).
- [5] A. H. Wilson, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A133**, 458 (1931).
- [6] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A276**, 238 (1963).
- [7] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A281**, 401 (1964).
- [8] N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc. A* **62**, 416 (1949).
- [9] N. F. Mott, *Metal-insulator Transitions*, Taylor and Francis, London (1990).
- [10] A. Fujimori, *J.Phys. Chem. Solids* **53**, 1595 (1992)
- [11] M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1996).
- [12] I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56**, R12685 (1997).
- [13] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Science* **270**, 961 (1995).
- [14] D. Jérôme, *Science* **252**, 1509 (1991).
- [15] D. Vollhardt and P. Wölfle, *The Superfluid Phases of Helium 3*, Edition Taylor et Francis (1990).
- [16] L. D. Landau, *The theory of a Fermi liquid*, *Zh. Eksper. Teor. Fiz.* **30**, 1058 (1956) traduit dans *Soviet Physics JETP* **3** 920 (1957).
- [17] R. Joynt and L. Taillefer, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 235 (2002)
- [18] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **56**, 755 (1984).
- [19] J. Bass, W.P. Pratt Jr. and P.A. Schroeder, *Rev. Mod. Phys* **62**, 645 (1990).
- [20] P. B. Allen, *Phys. Rev. B* **3**, 305 (1971).
- [21] P. B. Allen and W. H. Butler, *Phys. Today* **31** (12), 44 (1978).
- [22] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996).
- [23] A. Georges, *Lectures on the Physics of Highly Correlated Electron Systems VIII* (2004) 3, *American Institute of Physics Conference Proceedings Vol. 715*.

- 
- [24] M. Isshiki, Y. Fukuda and K. Igaki, *J. Phys. F : Met. Phys.* **14**, 3007 (1984).
- [25] O. Stockert, E. Faulhaber, G. Zwicknagl, N. Stüßler, H. S. Jeevan, M. Deppe, R. Borth, R. Küchler, M. Loewenhaupt, C. Geibel and F. Steglich, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 136401 (2004).
- [26] T. Nakano, K. Fujita, S. Murayama, K. Hoshi, M. Hedo and Y. Uwatoko, *Physica B* **329**, 532 (2003).
- [27] C. M. Varma in *Los Alamos Symposium on strongly correlation*, K. Bedell et al., Addison Wesley (1994).
- [28] P. Limelette, A. Georges, D. Jérôme, P. Wzietek, P. Metcalf, and J. M. Honig, *Science* **302**, 89 (2003).
- [29] S. Lefebvre, P. Wzietek, S. Brown, C. Bourbonnais, D. Jérôme, C. Mézière, M. Fourmigué, and P. Batail, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5420 (2000).
- [30] D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika, W. F. Brinkman, and T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **7**, 1920 (1973).
- [31] M. Yethiraj, *J. Solid State Chem.* **88**, 53 (1990).
- [32] S. A. Shivashankar and J. M. Honig, *Phys. Rev. B* **28**, 5695 (1983).
- [33] H. Kuwamoto, J. M. Honig, and J. Appel, *Phys. Rev. B* **22**, 2626 (1980).
- [34] P. Dernier and M. Marezio, *Phys. Rev. B* **2**, 3771 (1970).
- [35] W. F. Brinckman and T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **2**, 4302 (1970).
- [36] J. Spałek, A. Datta, and J. M. Honig, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 728 (1987).
- [37] R. Frésard and G. Kotliar, *Phys. Rev. B* **56**, 12 909 (1997).
- [38] W. R. Robinson, *Acta. Cryst. B* **31**, 1153 (1975).
- [39] D. B. McWhan, and J. P. Remeika, *Phys. Rev. B* **2**, 3734 (1970).
- [40] L. W. Finger and R. M. Hazen, *J. Appl. Phys.* **51**, 5362 (1980).
- [41] J. Feinleib and W. Paul, *Phys. Rev.* **155**, 841 (1967).
- [42] A. Menth and J. P. Remeika, *Phys. Rev. B* **2**, 3756 (1970).
- [43] R. M. Moon, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 527 (1970).
- [44] D. B. McWhan and T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 887 (1969).
- [45] S. Chen, J. E. Hahn, C. E. Rice and W. R. Robinson, *J. Solid State Chem.* **44**, 192 (1982).
- [46] Y. Ueda, K. Kosuge, and S. Kachi, *J. Solid State Chem.* **31**, 171 (1980).
- [47] Y. Ueda, K. Kosuge, S. Kachi, T. Shinjo and T. Takada, *Mater. Res. Bull.* **12**, 87 (1977).
- [48] Y. Ueda, K. Kosuge, S. Kachi, H. Yasuoka, H. Nishihara and A. Heidemann, *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 1281 (1978).
- [49] S. A. Carter, T. F. Rosenbaum, J. M. Honig and J. Spałek, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3440 (1991).
- [50] S. Mederle Hoffmeister, S. Klimm, M. Klemm and S. Horn, *Physica B* **259**, 851 (1999).

- [51] S. Klimm, M. Herz, R. Horny, G. Obermeier, M. Klemm and S. Horn, *J. Magn. and Magn. Mat.* **226**, 216 (2001).
- [52] T. F. Rosenbaum, A. Husmann, S. A. Carter and J. M. Honig, *Phys. Rev. B* **57**, 13997 (1998).
- [53] S. A. Carter, T. F. Rosenbaum, P. Metcalf, J. M. Honig and J. Spalek, *Phys. Rev. B* **48**, 16841 (1993).
- [54] Y. Ueda, T. Ohtani, K. Kosuge, S. Kachi, M. Shimada and M. Koizumi, *Mater. Res. Bull.* **13**, 305 (1978).
- [55] C. Castellani, C. R. Natoli and J. Ranninger, *Phys. Rev. B* **18**, 4945 (1978).
- [56] J.-H. Park, L. H. Tjeng, A. Tanaka, J. W. Allen, C. T. Chen, P. Metcalf, J. M. Honig, F. M. F. de Groot and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **61**, 11506 (2000).
- [57] S. Yu. Ezhov, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4136 (1999).
- [58] F. Mila, R. Shiina, F.-C. Zhang, A. Joshi, M. Ma, V. Anisimov, and T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1714 (2000).
- [59] K. Held, G. Keller, V. Eyert, D. Vollhardt and V. I. Anisimov, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5345 (2001).
- [60] J. Fan and W. Paul, *LeVide* **25**, 232 (1970).
- [61] E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, *J. Electrochem. Soc. Solid State Sci.* **97**, 396 (1950).
- [62] F. C. Case, *J. Vac. Sci. Technol.* **A9** (3), 461 (1991).
- [63] H. Schuler, S. Klimm, G. Weissmann, C. Renner and S. Horn, *Thin Solid Films* **299**, 119 (1997).
- [64] M. G. Krishna, Y. Debaugé and A. K. Bhattacharya, *Th. Sol. Films* **312**, 116 (1998).
- [65] A. C. Dupuis, M. A. Haija, B. Richter, H. Kühlenbeck and H. J. Freund, *Surf. Sci.* **539**, 99 (2003).
- [66] Q. Luo, Q. Guo and E. G. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2337 (2004).
- [67] S. Yonezawa, Y. Muraoka, Y. Ueda and Z. Hiroi, *Sol. State Comm.* **129**, 245 (2004).
- [68] B. Sass, C. Tusche, W. Felsch, N. Quaas, A. Weismann and M. Wenderoth, *J. Phys. : Condens. Matter* **16**, 77 (2004).
- [69] B. Allimi, S. P. Alpay, D. Goberman, T. Huang, J. Budnick, D. Pease and A. Frenkel, *J. Mat. Res.* **22**, 2825 (2007).
- [70] P. A. Metcalf, S. Guha, L. P. Gonzalez, J. O. Barnes, E. B. Slamovich and J. M. Honig, *Thin Solid Films* **515**, 3421 (2007).
- [71] D. B. Chrisey, and G. K. Hubler, "Pulsed laser deposition of thin films", 1994, Wiley-Interscience
- [72] A. Lewicki : Einführung in die Mikroelektronik. R. Oldenbourg Verlag, München & Wein (1966).
- [73] W. V. Münch : Technologie der GaAs Bauelemente. Springer Verlag, Berlin Goettingen Heidelberg (1969).

- 
- [74] B. Mercey, P. A. Salvador, Ph. Lecoeur, W. Prellier, M. Hervieu, Ch. Simon, D. Chip-paux, A. M. Haghiri-Gosnet, B. Raveau, J. Appl. Phys. **94**, 2716 (2003).
- [75] C. J. Lu and Z. L. Wang, C. Kwon, Q. X. Jia, J. Appl. Phys. **88**, 4032 (2000).
- [76] J. Zhang, H. Tanaka, T. Kanki, J. -H. Choi and T. Kawai, Phys. Rev. B **64**, 184404 (2001).
- [77] A. M. Haghiri-Gosnet, M. Hervieu, Ch. Simon, B. Mercey, and B. Raveau, J. Appl. Phys. **88**, 3545 (2000).
- [78] W. Prellier, A. M. Haghiri-Gosnet, B. Mercey, Ph. Lecoeur, M. Hervieu, Ch. Simon and B. Raveau, Appl. Phys. Lett. **77**, 1023 (2000).
- [79] W. R. Grove, Phil. Tran. Roy. Soc., London, **142**, 87 (1852).
- [80] A. Richardt, A. M. Durand, "Le Vide : Les couches minces les couches dures" ed. IN FINE 330-346, (1994) .
- [81] K. Seshan, Handbook of Thin Film Deposition Techniques : Principles, Methods, Equipment, and Applications, Noyes Publications (2001).
- [82] B. Cagnac, J. -P. Faroux, "LASERS Interaction lumière-atomes" CNRS Editions EDP Sciences (2002).
- [83] R. Farcy "Application des lasers", Ed. Masson (1993).
- [84] B. Monbelli, "Processus optique dans les solides", Ed. Masson (1997).
- [85] D. H. Lowndes, D. B. Geohegan, A. A. Puretzky, D. P. Norton, C. M. Rouleau, Science **273**, 898 (1996).
- [86] H. M. Smith and A. F. Turner, App. Opt. **4**, 147 (1965).
- [87] S. V. Zeitzov-Zatov, R. A. Martynyuk and E. A. Protasov, Sov. Phys. Solid State **25**, 100 (1983).
- [88] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. Mc Lean and M. Croft, Appl. Phys. Lett. **51**, 619 (1987).
- [89] A. Inam, X. D. Wu, T. Venkatesan, S. B. Ogale, C. C. Chang and D. Dijkkamp, Appl. Phys. Lett. **51**, 1112 (1987).
- [90] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
- [91] B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu, and D. Groult, "Crystal Chemistry of High-Tc Superconducting Copper Oxides ", Springer Series in Materials Science 15 (1991).
- [92] P. Padhan and R. C. Budhani, Phys. Rev. B **67**, 024414 (2003).
- [93] K. Inumaru, K. Koyama, N. Imo-oka, and S. Yamanaka, Phys. Rev. B **75**, 054416 (2007).
- [94] L. S. Deut Glasser "Crystallography and its applications" Van Nostrand Reinhold (1977).
- [95] J. P. Gluster and K. N. Trueblod "Crystal Structure Analysis" 2<sup>nd</sup> Ed. Oxford University Press (1985).
- [96] G. Binning, H. Roher, C. Gerber and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [97] G. Binning, C. F. Quate and C. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).

- [98] H. Topsoe, Semiconductor Division, Bulletin 472-13 (1968).
- [99] L. J. Van der Pauw, Philips Research Reports 13, 1-9 (1958).
- [100] S. Autier-Laurent, B. Mercey, D. Chippaux, P. Limelette and Ch. Simon, Phys. Rev. B **74**, 195109 (2006).
- [101] S. Autier-Laurent, "Films minces d'oxydes préparés par ablation laser pulsé : répliques du matériau massif?", Université de Caen (2005).
- [102] W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey, Ch. Simon, and B. Raveau, Appl. Phys. Lett. **82**, 3490 (2003).
- [103] D. N. Nichols, R. J. Sladek and H. R. Harrison, Phys. Rev. B **24**, 3025 (1981).
- [104] G. A. Sawatzky and D. Post, Phys. Rev. B **20**, 1546 (1979).
- [105] "Fundamentals of Crystallography", Edited by C. Giacovazzo, I. U. Cr., Oxford Science Publications (1992).
- [106] C. Kittel, Solid State Physics, Ed. Dunod 7e edition (1998).
- [107] O. Müller, J. P. Urbach, E. Goering, T. Weber, R. Barth, H. Schuler, M. Klemm, S. Horn and M. L. denBoer, Phys. Rev. B **56**, 15056 (1997).
- [108] X. Z. Liu, S. M. He, D. J. Wu, K. Y. Duan and Y. R. Li, Physica C **433**, 147 (2006).
- [109] O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, B. Leibold and H.-U. Habermeier, Phys. Rev. B **58**, 8065 (1999).
- [110] J. P. Locquet, J. Perret, J. Fompeyrine, E. Machler, J. W. Seo and G. Van Tendeloo, Nature **394**, 453 (1998).
- [111] Y. Tokura, Colossal Magnetoresistance Oxides, London : Gordon and Breach, Edition 1999.
- [112] S. B. Arnason, S. P. Herschfield and A. F. Hebard, Phys. Rev. Lett. **81**, 3936 (1998).
- [113] H. Asahi, T. Humoto and A. Kawazu, Phys. Rev. B **9**, 3347 (1974).
- [114] E. H. Sundheimer, Advances in Physics **1**, 1 (1952).
- [115] A. Palanisami, R. D. Merithew, M. B. Weissman, Maitri P. Warusawithana, F. M. Hess and J. N. Eckstein, Phys. Rev. B **66**, 092407 (2002).
- [116] D. N. Nichols and R. J. Sladek, Phys. Rev. B **24**, 3155 (1981).
- [117] P. W. Anderson, E. Abrahams and T. V. Ramakrishnan , Phys. Rev. Lett. **43**, 718 (1979).
- [118] P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan, Rev. Mod. Phys. **57**, 287 (1985).
- [119] X. P. A. Gao, A. P. Mills Jr, A. P. Ramirez, L. N. Pfeiffer and K. W. West, Phys. Rev. Lett. **89**, 016801 (2002).
- [120] P. Mitra, A. F. Hebard, K. A. Muttalib and P. Wölfle, Phys. Rev. Lett. **99**, 040604 (2007).
- [121] T. Sekitani, M. Naito and N. Miura, Phys. Rev. B **67**, 154503 (2003).
- [122] "The Kondo Problem to Heavy Fermions" - Monograph on the Kondo effect by A.C. Hewson, Cambridge studies in magnetism. (ISBN 0-521-59947-4)
- [123] "Semiconductor material and device characterization", Dieter K. Schroder, Wiley Interscience, Second Edition (1998).



- [124] Y. Ueda, J. Kikuchi and H. Yasuoka, *J. Magn. and Magn. Mat.* **147**, 195 (1995).
- [125] M. Sigrist and K. Ueda, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 239 (1991).
- [126] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [127] R. V. Chamberlin, G. Mozurkewich and R. Orbach, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 867 (1984).
- [128] R. D. Merithew, M. B. Weissman, F. M. Hess, P. Spradling, E. R. Nowak, J. O'Donnell, J. N. Eckstein, Y. Tokura and Y. Tomioka, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3442 (2000).
- [129] W. Prellier, P. Lecoeur and B. Mercey, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, R915 (2001).
- [130] A. Moreo, S. Yunoki and E. Dagotto, *Science* **283**, 2034 (1999).
- [131] E. Dagotto, T. Hotta and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
- [132] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen and S. W. Cheong, *Nature* **399**, 560 (1999).
- [133] K. H. Ahn, T. Lookman, and A. R. Bishop, *Nature* **428**, 401 (2004).
- [134] A. I. Frenkel, D. M. Pease, J. I. Budnick, P. Metcalf, E. A. Stern, P. Shanthakumar and T. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 195502 (2006).

# Publications

1) M. P. Singh, C. Grygiel, W. C. Sheets, Ph. Boullay, M. Hervieu, W. Prellier, B. Mercey, Ch. Simon and B. Raveau, "Absence of long-range Ni/Mn ordering in ferromagnetic  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  thin films." - App. Phys. Lett. **91**, 012503 (2007).

2) Ph. Boullay, C. Grygiel, E. L. Rautama, M. P. Singh and A. K. Kundu, "Structure/microstructure versus properties in strongly correlated electronic oxides : "Quenched disorder" and non-CMR oxides.", Mater. Sci. Eng B **144**, 49-53 (2007).

3) C. Grygiel, Ch. Simon, B. Mercey, W. Prellier, R. Frésard and P. Limelette, "Thickness dependence of the electronic properties in  $\text{V}_2\text{O}_3$  thin films.", Appl. Phys. Lett. **91**, 262103 (2007).

4) C. Grygiel, A. Pautrat, W. C. Sheets, W. Prellier, B. Mercey and L. Méchin, "Mesoscopic electronic heterogeneities in the transport properties of  $\text{V}_2\text{O}_3$  thin films.", soumise à Phys. Rev. B (2008).

5) C. Grygiel, A. Pautrat, W. Prellier and B. Mercey, "Hysteresis in the electronic transport of  $\text{V}_2\text{O}_3$  thin films : non-exponential kinetics and range scale of phase coexistence.", soumise à EPL (2008).

# Présentations lors de conférences

1) **GDR Nouveaux Etats Electroniques de la Matière**, Aussois, France, du 27 Mai au 2 Juin 2006

Poster : "Influence de l'épaisseur de films minces de  $V_2O_3$  sur les corrélations électroniques et les propriétés de transport."

2) **Centre for Materials Science and Nanotechnology and Inorganic Chemistry Department**, University of Oslo, Norvège, 26 Février 2007

Séminaire : "Absence of long-range Ni/Mn ordering in ferromagnetic  $La_2NiMnO_6$  thin films."

3) **European Materials Research Society Spring Meeting 2007**, Strasbourg, France, du 28 Mai au 1er Juin 2007

Exposé : "Thickness dependence on the electronic properties of  $V_2O_3$  thin films."

Poster : "Absence of long-range Ni/Mn ordering in ferromagnetic semiconducting  $La_2NiMnO_6$  thin films."

4) **European Conference of Solid State Chemistry XI**, Caen, France, du 11 au 13 Septembre 2007

Poster : "Absence of long-range Ni/Mn ordering in ferromagnetic semiconducting  $La_2NiMnO_6$  thin films."

5) **6ème CoMePhS Meeting**, COntrolling MEsoscopic PHase Separation in complex materials, Rome, Italie, du 9 au 11 Avril 2008

Exposé : "Mesoscopic heterogeneities in  $V_2O_3$  thin films : consequences on the transport properties."

6) **Laboratoire d'Electrodynamique des Matériaux Avancés**, Université François Rabelais, Tours, France, 20 Juin 2008

Séminaire : "Etude multi-échelle de la transition metal-isolant de films minces du composé  $V_2O_3$ ."

7) **Chemistry Department**, University of Liverpool, Royaume-Uni, 25 Juin 2008

Séminaire : "Multiscale study of the metal-to-insulator transition in  $V_2O_3$  thin films."

Co-auteur de trois présentations et un poster donnés par d'autres auteurs dans plusieurs conférences internationales.

---

## Etude multi-échelle de la transition métal-isolant de films minces du composé $V_2O_3$

---

L'oxyde de vanadium  $V_2O_3$ , qui est le prototype des systèmes fortement corrélés, isostructural du corindon  $\alpha-Al_2O_3$ , possède une phase métallique paramagnétique à la température ambiante. En dessous de 150K, une transition métal-isolant du premier ordre est observée et, est associée à une transition magnétique et structurale.

L'objectif de ce travail de thèse consiste à synthétiser et à caractériser du point de vue structural et physique des films minces du composé  $V_2O_3$ , déposés par ablation laser pulsé, sur des substrats de saphir (0001- $Al_2O_3$ ). L'influence de la contrainte induite par le substrat et l'épaisseur, sur les propriétés du matériau a été particulièrement étudiée. Pour cela, une étude multi-échelle de la structure et des propriétés de transport électronique a été réalisée. Tout en conservant la structure R-3c du composé massif, il apparaît que les contraintes modifient fortement le comportement électrique de  $V_2O_3$ . Les résultats mettent en évidence une évolution surprenante autour de l'épaisseur critique 220Å. Ainsi, les films épais incompressibles, sont métalliques sur toute la gamme de température et la transition métal-isolant du composé massif est supprimée. En revanche, les films fins présentent une transition métal-isolant, comme le composé massif, en dessous de 150K. Grâce à des mesures sur des microponts, nous avons montré qu'une séparation de phases mésoscopiques permet d'expliquer l'origine de l'évolution macroscopique de la résistivité, ainsi que de la dépendance qualitative en épaisseur.

---

## Multiscale study of the metal-insulator transition in thin films of $V_2O_3$ compound

---

Vanadium oxide  $V_2O_3$ , which is the prototype of strongly correlated electron systems, is isostructural to corundum  $\alpha-Al_2O_3$  and has a metallic paramagnetic phase at room temperature. Below 150K, a first-order metal-to-insulator transition is observed, and associated to a magnetic and structural transition.

The objective of this thesis consists to grow and to characterize the structural and physical properties of  $V_2O_3$  thin films, prepared by the pulsed laser deposition technique, on sapphire substrates (0001- $Al_2O_3$ ). The influence of the strains induced by the substrate and the thickness, upon the properties, was particularly studied. To achieve this goal, a multiscale study of the structure and the electronic transport properties was carried out. While preserving the R-3c structure of the bulk compound, it appears that the strains modify strongly the electrical behaviour of  $V_2O_3$ . The results highlight a surprising evolution with a critical thickness of 220Å. Consequently, the incompressible thick films are metallic on the whole range of temperature and the metal-to-insulator transition observed in bulk material is suppressed. On contrary, the very thin films exhibit a metal-to-insulator transition below 150K, as seen in the bulk. Using measurements on microbridges, we shown that a mesoscopic phase separation, can be used to explain the origin of the macroscopic evolution of the resistivity, and also its qualitative thickness-dependence.

---

**Mots clés (indexation rameau) :** couches minces ; dépôt par laser pulsé ; transitions métal-isolant ; vanadium\_\_composés ; rayons X\_\_diffraction ; electrons\_\_corrélation

---

## Chimie des matériaux

---

Université de CAEN-BASSE NORMANDIE, U.F.R. Sciences, 6, Bd. Maréchal Juin, 14050 CAEN Cedex  
Laboratoire CRISMAT, UMR6508 CNRS-ENSICAEN, 6, Bd. Maréchal Juin, 14050 CAEN Cedex