



HAL
open science

Ingénierie des contraintes de films minces d'oxydes de LaNiO₃ : les substrats piézoélectriques

Nicolas Chaban

► **To cite this version:**

Nicolas Chaban. Ingénierie des contraintes de films minces d'oxydes de LaNiO₃ : les substrats piézoélectriques. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI008 . tel-00721808

HAL Id: tel-00721808

<https://theses.hal.science/tel-00721808v1>

Submitted on 30 Jul 2012

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Nicolas CHABAN

Thèse dirigée par **Jens KREISEL** et

Codirigée par **Stéphane PIGNARD**

préparée au sein du **Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP)**

dans l'**École Doctorale I-MEP2**

Ingénierie des contraintes de films minces d'oxydes de LaNiO_3 : les substrats piézoélectriques

Thèse soutenue publiquement le 16 janvier 2012,
devant le jury composé de :

Maryline Guilloux-Viry

Professeur, Rennes, rapporteur

Nathalie Viart

Professeur, Strasbourg, rapporteur

Graziella Goglio

Maître de conférences, Bordeaux, examinateur

Alain Pasturel

Directeur de recherche, Grenoble, examinateur

Stéphane Pignard

Professeur, Grenoble

Jens Kreisel

Directeur de recherche, Grenoble



"La phrase la plus excitante à entendre en science, celle qui annonce de nouvelles découvertes, n'est pas «Euréka», mais plutôt «Tiens, c'est marrant...»"

Isaac Asimov

"La science, c'est comme faire l'amour : parfois quelque chose d'utile en sort, mais ce n'est pas la raison pour laquelle nous le faisons."

Richard Phillips Feynman

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) à Grenoble. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à son directeur Bernard Chenevier pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Au cours de ma thèse, j'ai eu l'opportunité d'enseigner des travaux pratiques et d'encadrer des projets de recherche au sein de l'école Phelma. Merci à Stéphane de m'avoir donné cette possibilité, c'est une expérience qui m'a beaucoup apporté. Merci aux élèves de m'avoir supporté.

Je remercie très chaleureusement mes chefs, Jens et Stéphane. Merci de m'avoir accueilli au sein de l'équipe et de m'avoir offert cette possibilité. Merci Stéphane pour ta disponibilité et ta rigueur scientifique qui m'a parfois fait défaut, tu m'as beaucoup appris. Merci Jens pour ton soutien scientifique et personnel du début à la fin de ces trois années, merci pour les nombreuses opportunités de découvertes et de rencontres scientifiques. Enfin merci à tous les deux pour vos visites à Belledonne.

Merci à Maryline Guilloux-Viry, professeur à l'université de Rennes 1 et à Nathalie Viart, Professeur à l'ECPM de Strasbourg qui ont accepté la charge d'être rapporteurs, merci pour le temps qu'elles y consacrent. Merci également à Graziella Goglio, Maîtres de conférences à l'université de Bordeaux 1, ainsi qu'à Alain Pasturel, Directeur de recherche au laboratoire SIMAP à Grenoble qui ont accepté d'examiner ce manuscrit et de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier tous les permanents du LMGP, pour leur accompagnement au cours de ce travail. Merci beaucoup à Hervé pour sa patience infinie et ses compétences indispensables en DRX, merci à Patrick pour ses images et les conversations qui les entouraient, merci à Carmen pour son expertise technique et scientifique dans à peu près tous les domaines. Merci également à Odette pour son aide ramanesque précieuse et son intervention médicale un matin d'octobre. Enfin merci à Arnaud, informaticien hors pair, patient et très humain, (n'hésite pas à rappeler pour ton prochain déménagement en casquette) ainsi qu'à Joseph, soutien indispensable dans le domaine de la mécanique. Le stage que nous avons encadré ensemble a été une chouette expérience. Sans oublier Florence Robaut, du CMTc, merci beaucoup pour votre patience et votre gentillesse, les résultats scientifiques des échantillons que vous avez expertisés m'ont été indispensables.

Merci à tous les non-permanents du laboratoire. Plus que des collègues de travail, ils ont été pour moi une vraie famille. Présents dans les moments de joie, mais également dans les moments beaucoup moins agréables. Bonne fin de thèse à mes deux amis de galère, Germain et Sebounet. Bonne 3^{ème} année à ma Clairette adorée ainsi qu'à Laure (adorée aussi). Merci à Maël pour ses conseils scientifiques, mais aussi non scientifiques, merci de m'avoir entraîné au théâtre d'improvisation (j'aurais du mal à m'en passer aujourd'hui). Encore bravo à Rafio pour son « mustach trophy ». Merci à mon Filou, c'était vraiment chouette et merci au Karstounet, on se retrouvera à la coop. Merci à Mouna pour son infinie gentillesse. Bonne

suite à toi et à Rached. Un grand merci également à Cécile, qui m'a accueilli et appris le fonctionnement de notre chère manip'.

Merci encore à tous ceux avec qui j'ai passé de bons moments, dans le désordre et de manière non-exhaustive : merci à Valentin, Romain (dit « Vincent »), Mélissa, Fabien (dit « Antoine »), Rim, Laurent, Samir, les trois Thomas, Houssam...

Pour le plaisir, un pêle-mêle des moments-phares : les défis pâtisserie, la balle, l'Ardèche la dèche, le point Tata, la coopé, "COUCOU", la guerre des hérissons, le cochon, les 30, le spécial combo gold, le terrain de foot en cvd, kiss, BM, BC, BF, BG, le dico des mots du sexe, maxilo, un max de plaisir et tellement d'autres moments magiques qui ne sont pas cités mais qui ont rythmé et accompagné trois années de thèse inoubliables.

Merci à mes parents pour m'avoir soutenu tout au long de mes études.

Merci à ma chérie, qui m'a influencé dans mon orientation. Merci pour ton soutien et ton amour, merci d'être là.

Merci à tous.

Table des matières

Introduction générale	6
I. L'INGENIERIE DES CONTRAINTES	8
I.1 Les oxydes fonctionnels	9
I.1.1 Introduction	9
I.1.2 Les matériaux pérovskites	9
I.2 Exemples de propriétés	11
I.2.1 La supraconductivité	11
I.2.2 La piézoélectricité	12
I.2.3 La ferroélectricité	15
I.2.4 La magnétorésistance :	17
I.2.5 Les oxydes multiferroïques	19
I.3 Contraintes dans les couches minces	20
I.3.1 Désaccord des paramètres de maille	22
I.3.2 Epaisseur du film	24
I.3.3 Hétérostructures	24
I.3.4 Les substrats piézoélectriques	25
I.4 Illustration des effets des contraintes sur les propriétés physiques	26
I.5 Objectifs de ce travail de thèse	35
Conclusion de chapitre	37
Bibliographie du chapitre I	38
II. METHODES DE CARACTERISATION	42
II.1 Spectroscopie Raman	43
II.1.1 Principe	43
II.1.2 Dispositif expérimental	45
II.1.3 Les cellules expérimentales	46
II.2 Transport électrique	47
II.2.1 Principe de mesure	47
II.2.2 Dispositif expérimental	49
II.3 Diffraction des rayons X	50

II.3.1	Principe de mesure	50
II.3.2	Configuration « $\theta/2\theta$ »	51
II.3.3	Configuration « Schultz »	51
II.3.4	La figure de pôles	52
II.3.5	Dispositif expérimental	53
II.4	Mesure de biréfringence	54
II.4.1	Principe de mesure	54
II.4.2	Dispositif expérimental	55
II.5	Mesures par microsonde de Castaing	56
II.5.1	Principe de mesure	57
II.5.2	Dispositif expérimental	58
II.6	Microscopie électronique à balayage	58
II.6.1	Principe de mesure	58
II.6.2	Dispositif expérimental	59
	Conclusion de chapitre	60
	Bibliographie du chapitre II	61
III.	LES SUBSTRATS PMN-PT	62
III.1	Introduction	63
III.2	Caractérisation physicochimique des compositions étudiées	66
III.2.1	Mesures de microsonde	67
III.2.2	Mesure de biréfringence	68
III.2.3	Diffraction des rayons X en mode $\theta/2\theta$	72
III.2.4	Mesures de spectroscopie Raman	76
	Conclusion de chapitre	79
	Bibliographie du chapitre III	80
IV.	ELABORATION ET CARACTERISATIONS DES FILMS MINCES LANIO₃ SUR DIFFERENTS SUBSTRATS	81
IV.1	Les films minces de LaNiO₃	82
IV.1.1	Structure	82
IV.1.2	Propriétés physiques et effet des contraintes	83
IV.2	Elaboration par MOCVD	86

IV.2.1 Principe du dépôt MOCVD	86
IV.2.2 Le dispositif expérimental	87
IV.2.3 Les précurseurs : Lanthane / Nickel	89
IV.2.4 Conditions expérimentales	90
IV.2.5 Substrats étudiés	91
IV.3 Caractérisations structurales en conditions normales de pression et température	92
IV.3.1 Conditions d'épitaxie et diffraction des rayons X	92
IV.3.1.1 Mode $\theta/2\theta$	92
IV.3.1.2 Figures de pôles	97
IV.3.2 Observation de la morphologie des couches de LaNiO_3	99
IV.3.3 Etude en spectroscopie Raman	102
IV.3.3.1 Attribution des modes,	102
a / Polarisation	102
b / comparaison avec le calcul	104
IV.3.3.2 Influence du substrat et de l'épaisseur	104
IV.4 Caractérisation structurale en température : spectroscopie Raman	107
IV.5 Caractérisation structurale sous l'effet d'un champ électrique	109
IV.5.1 Protocole expérimental	109
IV.5.2 Spectroscopie Raman	111
IV.5.2.1 Effet d'un champ \vec{E} appliqué sur PMN-PT	111
IV.5.2.2 Evolution des spectres Raman lors de cycles de champ \vec{E}	113
IV.5.3 Resistivité	118
Conclusion de chapitre	122
Bibliographie du chapitre IV	123
Conclusion générale	125
Annexes	128
Liste des figures	135
Bibliographie générale	139

Introduction générale

Ce travail est né de l'idée d'associer l'ingénierie des matériaux sous forme de couches minces, domaine qui motive depuis de nombreuses années les chercheurs du LMGP, à des substrats piézoélectriques à fort coefficient de déformation. Les matériaux piézoélectriques peuvent convertir une énergie électrique en une énergie mécanique (de déformation) et vice-versa. Il est alors aisé d'imaginer qu'une couche mince synthétisée à la surface d'un substrat piézoélectrique profitera de la déformation de ce dernier quand il est soumis à un champ électrique. La faisabilité de cette approche a été démontrée par Dörr et al. [1]

Les substrats utilisés et caractérisés dans cette étude appartiennent à la famille de pérovskites complexes $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT). Ce matériau possède un coefficient de couplage électromécanique très important surpassant celui de la très connue famille des céramiques de $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$. C'est cette propriété physique qui nous intéresse particulièrement, car c'est elle qui déterminera l'ampleur de la contrainte transmise du substrat vers la couche mince.

Dans cette étude, le film mince synthétisé et mis en œuvre est le LaNiO_3 (LNO). Il cristallise dans une structure pérovskite ABO_3 (où A et B sont deux cations). Cette structure présente l'avantage de permettre une grande variété de distorsions structurales et peut accueillir un grand nombre d'éléments chimiques. Il se révèle être un excellent candidat pour sa facilité de synthèse et particulièrement apprécié pour sa stabilité structurale. C'est le seul composé de la famille des nickelates de terres rares qui ne présente pas de transition métal isolant en fonction de la température.

L'idée centrale de cette thèse est d'observer les mécanismes physico-chimiques régissant les propriétés de ces oxydes en utilisant principalement le paramètre externe de champ électrique afin de modifier les interactions atomiques des oxydes synthétisés. A travers l'étude de matériaux piézoélectriques, le champ électrique se révèle être un outil expérimental qui permet de modifier les propriétés physiques de la matière à différentes échelles. Il permet également de modifier celles des films minces déposés sur un substrat, et ceci afin d'en extraire des informations structurales et, dans certains cas, de piloter directement ses propriétés physiques.

Ce mémoire se compose en quatre chapitres.

Le chapitre I présente un état de l'art de l'ingénierie des contraintes. Après avoir mis en avant les oxydes fonctionnels et leurs différentes propriétés, il donne un descriptif des moyens généralement mis en œuvre pour générer des contraintes au sein d'une couche mince. Finalement il développe une illustration de leurs effets.

Le chapitre II est consacré aux méthodes de caractérisation employées au cours de cette thèse. Outre les outils classiques largement connus, telle la diffraction des rayons X ou la microsonde de Castaing, il développe également des méthodes de mesure plus particulières au domaine d'étude abordé comme la spectroscopie Raman ou la biréfringence.

Le chapitre III est centré autour des substrats piézoélectriques mis en œuvre au cours de cette étude. Une caractérisation complète (microsonde, biréfringence, DRX et spectroscopie Raman) du PMN-PT y est développée. Les différentes méthodes abordées permettent de mettre en avant les propriétés physicochimiques de ces matériaux et leur dépendance accrue à la composition chimique qui les caractérise. Il permet également de confronter les pourcentages annoncés par les fournisseurs aux pourcentages réels.

Le chapitre IV se décrit en deux parties. La première établit un état de l'art sur la structure et les propriétés physiques du LNO, elle se concentre également sur son élaboration et ses conditions de synthèse. La deuxième partie développe la caractérisation physique des films minces de LNO déposés sur différents substrats en conditions normales de pression et de température. Elle présente ensuite les propriétés de ces couches minces soumises à des paramètres extérieurs, d'une part la température qui permet d'appréhender les limites de cet oxyde et, d'autre part, le champ électrique. Ce deuxième paramètre met en avant la possibilité de modifier, voire de contrôler les propriétés physiques du LNO déposé sur un substrat de PMN-PT.

I. L'ingénierie des contraintes

Sommaire

I.1	Les oxydes fonctionnels	9
I.1.1	Introduction	9
I.1.2	Les matériaux pérovskites	9
I.2	Exemples de propriétés	11
I.2.1	La supraconductivité	11
I.2.2	La piézoélectricité	12
I.2.3	La ferroélectricité	15
I.2.4	La magnéto-résistance :	17
I.2.5	Les oxydes multiferroïques	19
I.3	Contraintes dans les couches minces	20
I.3.1	Désaccord des paramètres de maille	22
I.3.2	Epaisseur du film	24
I.3.3	Hétérostructures	24
I.3.4	Les substrats piézoélectriques	25
I.4	Illustration des effets des contraintes sur les propriétés physiques	26
I.5	Objectifs de ce travail de thèse	35
	Conclusion de chapitre	37
	Bibliographie du chapitre I	38

I.1 Les oxydes fonctionnels

I.1.1 Introduction

Les matériaux dits fonctionnels sont utilisés pour leur capacité à remplir une fonction spécifique en tant que composante dans une structure. Ils sont généralement à la base de l'innovation et permettent les progrès technologiques les plus importants. La fonctionnalisation s'exerce au travers de propriétés intrinsèques et extrinsèques liées à la composition du matériau, à sa mise en œuvre et à sa mise en forme. Parmi les matériaux fonctionnels traditionnellement étudiés on trouve les matériaux luminescents, photoréfractifs, magnétiques, conducteurs électroniques et/ou ioniques, électrochromes, ferroélectriques, ou encore de structure.

Certains de ces matériaux peuvent combiner simultanément plusieurs propriétés, on parle alors de matériaux multifonctionnels. Ils ont plus récemment fait leur apparition dans des thématiques comme l'optique non linéaire, les conducteurs thermiques, l'imagerie médicale.

Parmi les matériaux fonctionnels, les oxydes fonctionnels font aujourd'hui partie intégrante du domaine des technologies de pointe [2]. Ils présentent en effet une grande diversité de propriétés physiques : ferroélectricité, magnétisme, comportement isolant, semi-conducteur, métallique, en fonction de la nature précise de la liaison oxygène – cation et de la structure cristalline. De plus, il est possible de moduler aisément ces propriétés par des facteurs ou contraintes extérieurs (température, déformation, champ électrique) [3].

I.1.2 Les matériaux pérovskites

La pérovskite est à la fois un minéral composé d'oxyde de calcium et de titane de formule CaTiO_3 , mais est également devenu le nom d'un générique de cristaux ABO_3 possédant la même structure mère. Ce minéral fut découvert en 1839 par Gustav Rose dans l'Oural, et nommé pérovskite d'après le minéralogiste russe Lev Alekseïevitch Perovski (1792–1856). De nombreux oxydes fonctionnels cristallisent dans cette structure pérovskite.

Les matériaux de structure pérovskite ont pour formule générale ABO_3 . Les pérovskites présentent un grand intérêt en raison de la très grande variété de propriétés physiques (ferroélectricité, magnétisme, supraconductivité...) existant en fonction des éléments A et B. L'agencement des atomes est le suivant : le cation A est situé au centre du cube, à l'intérieur d'une cavité cuboctaédrique formée par 12 anions O^{2-} , les cations B sont placés aux sommets du cube, les anions O^{2-} se trouvent au milieu des arêtes du cube, et forment un octaèdre autour de B. Un réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 reliés par leurs

sommets se forme autour des cations A (Figure I-1) [4]. Il est important de souligner que la structure pérovskite peut accueillir la quasi-totalité des éléments du tableau périodique.

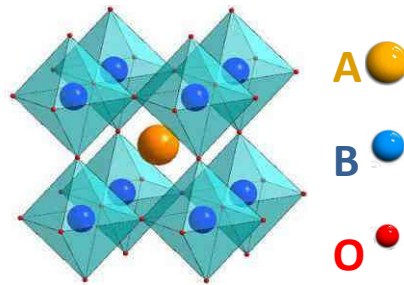


Figure I-1 : Représentation d'une structure pérovskite idéale de symétrie cubique $Pm\bar{3}m$

La structure pérovskite présente très souvent des distorsions, ce qui l'éloigne de la structure idéale présentée ci-dessus. On observe schématiquement trois cas (Figure I-2) :

- rotation des octaèdres BO_6 couramment appelée « tilt » [5], A.M. Glazer a proposé une notation permettant de classer toutes les rotations d'octaèdres autour des 3 axes de la pérovskite idéale de symétrie cubique [5]. Cette notation décrit 23 systèmes de tilts [6-7]
- déplacement du cation A et/ou B par rapport aux oxygènes
- distorsion de l'octaèdre, par exemple par l'effet Jahn-Teller [8]

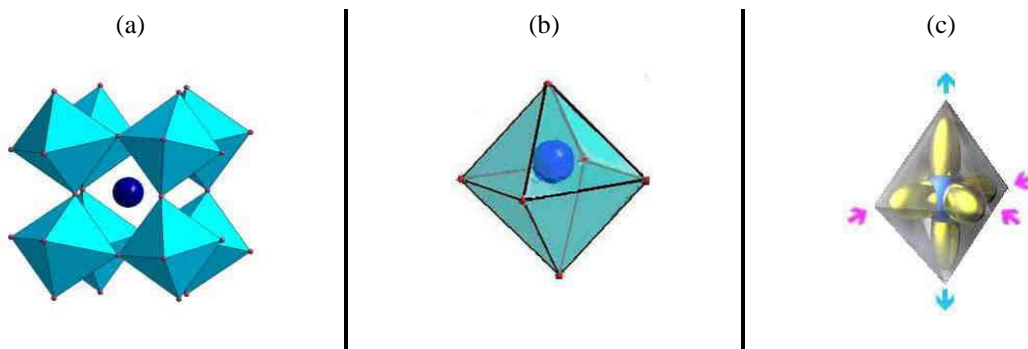


Figure I-2 : distorsions possibles observées au sein d'une structure (a) déplacement du cation A et tilt des octaèdres BO_6 (b) déplacement du cation B au sein de l'octaèdre (c) effet Jahn-Teller observé lors de l'insertion d'un Li^+ dans un octaèdre MnO_6 , le Mn^{4+} est alors réduit en Mn^{3+} .

Généralement les déplacements des cations A et B sont associés à des caractéristiques ferroélectriques alors que les tilts des octaèdres BO_6 jouent un rôle essentiel dans les interactions entre cations. Ce sont ces multiples distorsions ainsi que la capacité d'accueillir un grand nombre d'éléments chimiques qui donnent lieu à la richesse des propriétés physiques de la structure pérovskite.

Ces distorsions et, donc, les propriétés sont également modifiables par un paramètre externe tel que la température ou la déformation mécanique qui peuvent modifier la structure et/ou provoquer une transition de phase au sein du matériau [4].

I.2 Exemples de propriétés

Parmi les propriétés physiques observées dans les oxydes pérovskites, nous illustrerons dans cette partie 4 exemples largement étudiés durant les 20 dernières années : la piézoélectricité (ainsi que la ferroélectricité), la magnétorésistance, la supraconductivité et finalement les oxydes multiferroïques qui illustrent la multifonctionnalité et le couplage des propriétés du matériau.

I.2.1 La supraconductivité

Elle est caractérisée par l'absence de résistance électrique et l'annulation du champ magnétique à l'intérieur du matériau à des températures très basses (la plupart des températures de transition T_c se situent entre 1 K et 11 K). Elle est notamment présente au sein de matériaux dont la structure est dérivée de celle des pérovskites. Cette propriété se trouve dans des matériaux appelés « supraconducteurs non conventionnels ». Parmi eux, on peut s'intéresser à la classe des cuprates (ou supraconducteurs à haute température critique) qui sont tous composés d'oxygène et de cuivre, l'exemple du La_2CuO_4 est donné sur la figure I-3. Ce sont des composés en feuillet : des plans conducteurs CuO_2 , sont insérés entre des plans dits « réservoirs » contenant les autres atomes. Leur découverte en 1986 par Berdnorz et Müller [9] a permis de développer des applications utilisant la supraconductivité à des températures supérieures à celle de l'hélium liquide ($4 \text{ K} < T_L < 2 \text{ K}$).

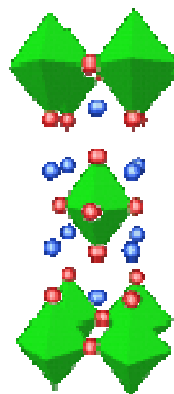


Figure I-3 : Représentation schématique de la maille élémentaire du composé La_2CuO_4

Le premier composé de ce type mis en évidence est le $\text{Ba}_x\text{La}_{2-x}\text{CuO}_4$ qui a une température critique (T_c) de 30 K. Un des supraconducteurs cuprates aujourd'hui très étudié et

utilisé industriellement, en raison de sa relative facilité de synthèse sous forme de films minces et de sa valeur de température critique (92 K), est le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO). Sa structure est orthorhombique avec une triple maille pérovskite déficitaire en oxygène, où les atomes de baryum et d'yttrium occupent le site A et les atomes de cuivre le site B.

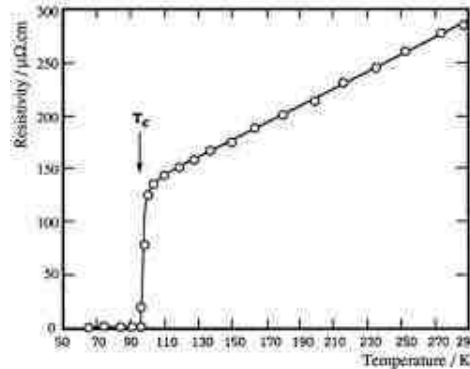


Figure I-4 : Evolution de la résistivité de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en fonction de la température [10]

Les propriétés supraconductrices sont attribuées aux plans CuO_2 . Pour rendre ces plans conducteurs, il faut incorporer de l'oxygène, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ n'est supraconducteur qu'à partir d'un certain seuil. Sur la Figure I-4, on observe l'évolution de sa résistivité en fonction de la température. Parmi les supraconducteurs à haute température critique, on peut citer ceux à base de mercure qui détiennent les températures critiques les plus grandes de tous les matériaux connus : le $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ affiche une T_c de 135 K [11].

I.2.2 La piézoélectricité

La piézoélectricité a été découverte par Pierre et Jacques Curie en 1880 et elle doit son nom à W. Hankel [12]. L'effet piézoélectrique repose sur la polarisabilité des matériaux diélectriques. Il existe deux effets piézoélectriques. L'effet direct apparaît sous l'action d'une contrainte mécanique, les faces du matériau se chargent, générant un champ électrique. Dans l'effet inverse, un potentiel électrique est appliqué aux extrémités du matériau qui se déforme. L'effet piézoélectrique n'est rien d'autre que la capacité qu'ont certains matériaux diélectriques à transformer de l'énergie mécanique en énergie électrique et vice-versa. Les matériaux présentant des centres de symétrie ne peuvent pas être piézoélectriques.

Certains cristaux existant naturellement tels que le quartz ou la topaze sont piézoélectriques, cependant les matériaux piézoélectriques de synthèse composés d'oxydes à structure pérovskite tels que le PbTiO_3 présentent des coefficients piézoélectriques bien supérieurs.

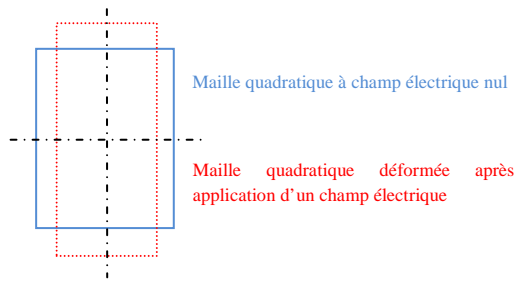


Figure I-5 : Représentation planaire de la déformation des paramètres d'une maille dans le cas de l'effet piézoélectrique inverse

L'application d'un champ électrique a pour conséquence de modifier la valeur des paramètres de maille par des mouvements atomiques, la direction de déformation est dépendante de celle du champ appliqué. Sur la Figure I-5, on observe l'effet piézoélectrique inverse au moment de l'application d'un champ électrique. Les paramètres de maille du PbTiO_3 à champ électrique nul valent $a = 3,899 \text{ \AA}$ et $c = 4,155 \text{ \AA}$. Avant application du champ, le cristal est constitué de domaines qui sont orientés aléatoirement, ainsi aucune polarité macroscopique ne peut être observée. A cause de la nature ferroélectrique du matériau (la notion de ferroélectricité est développée au paragraphe I.2.3), il est possible de forcer l'alignement permanent des différents domaines (on parle de polarisation) en appliquant :

- Un champ électrique fort à température fixée
- Un champ électrique faible à température supérieure à la température de transition cubique de la céramique suivi d'un refroidissement lent en maintenant le champ (polarisation en « field-cooling »)

Sous l'application d'un champ électrique, les dipôles de chaque domaine vont se réorienter plus ou moins facilement selon leur angle initial (Figure I-6). Les propriétés diélectriques de ces matériaux évoluent rapidement sous l'influence de paramètres extérieurs. Leur polarisation décroît avec la température jusqu'à la température de Curie (T_c) ou température de transition de phase (T_{tr}) où ils disparaissent pour laisser place à un état paraélectrique.

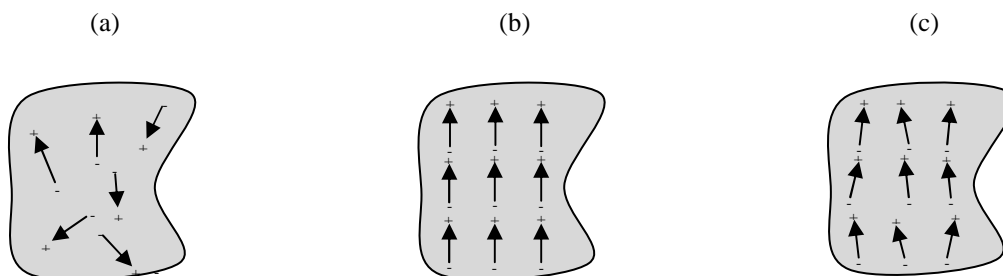


Figure I-6 : représentation de l'organisation des dipôles diélectriques dans les domaines (a) céramique ferroélectrique non polarisée (b) céramique ferroélectrique en cours de polarisation (c) céramique ferroélectrique après polarisation.

Les polarisations sont proportionnelles aux contraintes ou aux déformations subies par le milieu et le signe des polarisations s'inverse avec le sens d'un champ électrique. Les caractéristiques piézoélectriques traduisent le couplage entre les variables mécaniques et électriques. On peut écrire ces relations sous différentes formes [12-13].

La piézoélectricité réunit de nombreux coefficients de couplage qui expriment les différentes interactions, parmi elles on peut citer le coefficient de couplage mécanique qui s'écrit sous différentes formes en fonction de la géométrie étudiée (Figure I-7) et qui donne une indication sur la capacité du matériau à effectuer la conversion électromécanique. Ce coefficient est sans dimension, sa valeur est comprise entre 0 et 1. Il peut être considéré comme un rendement : plus le coefficient s'approche de 1, mieux le matériau convertit l'énergie électrique en énergie mécanique et inversement. Ce coefficient est donc une caractéristique importante des matériaux piézoélectriques.

$$k_{33} = \frac{d_{33}}{\sqrt{\epsilon_{33}^T \cdot s_{33}^E}} \quad (\text{I-1})$$

$$k_{15} = \frac{d_{15}}{\sqrt{\epsilon_{11}^T \cdot s_{55}^E}} \quad (\text{I-2})$$

Où S^E est le tenseur des déformations à champ constant et ϵ^T la permittivité diélectrique¹ à contrainte constante et d le coefficient piézoélectrique.



Figure I-7 : représentation de deux géométries possibles pour le calcul des coefficients piézoélectriques.

Le coefficient longitudinal k_{33} est utilisé pour les couches épaisses (ou les matériaux massifs) vibrant suivant la direction de polarisation, le coefficient k_{15} pour les pièces vibrant dans la direction transverse perpendiculaire à la direction de polarisation. Le coefficient k_{33} permet de remonter au calcul du coefficient piézoélectrique d_{33} qui exprime directement la capacité du matériau à se déformer :

$$d_{33} = k_{33} \sqrt{\epsilon_{33}^T \cdot s_{11}^E} \quad (\text{I-3})$$

¹ Ou « constante diélectrique », grandeur macroscopique qui décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique appliqué

La méthode de Berlincourt (Figure I-8), est une mesure de l'effet piézoélectrique direct, elle consiste à mesurer la charge accumulée sur les faces de l'échantillon sous l'effet d'une pression appliquée. L'échantillon à mesurer est coincé entre deux pièces métalliques et soumis à une contrainte cyclique. Un condensateur est connecté en parallèle, de sorte que le courant produit par l'effet piézoélectrique vient charger le condensateur. Une mesure de la tension aux bornes du condensateur permet de calculer la charge totale et de remonter au coefficient piézoélectrique d_{33} .

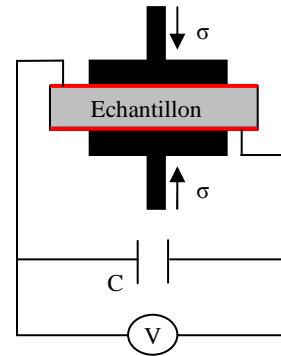


Figure I-8 : représentation schématique du principe de la méthode Berlincourt permettant la mesure du coefficient piézoélectrique d_{33}

Le domaine d'application des matériaux piézoélectriques est très vaste car il est possible d'exploiter soit l'effet direct, soit l'effet indirect, soit les deux alternativement. Les applications industrielles (comme le sonar, les équipements médicaux ou encore les airbags pour l'automobile) sont pour la plupart réalisées au travers de matériaux ferroélectriques.

I.2.3 La ferroélectricité

La caractéristique des matériaux ferroélectriques est la présence d'une polarisation électrique (ou moment dipolaire électrique) spontanée qu'il est possible de renverser par application d'un champ électrique (Figure I-9). Il est opposé au matériau dit paraélectrique qui ne possède pas de polarisation spontanée.

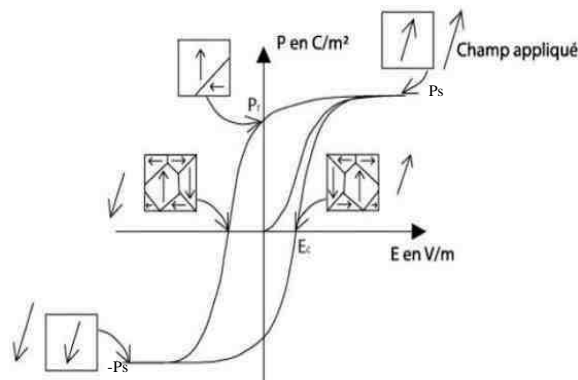


Figure I-9 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique. On observe l'effet d'un champ électrique sur l'orientation de la polarisation des domaines du matériau au cours d'un cycle complet. P_r correspond à la polarisation rémanente qui est la polarisation restante au sein du matériau après polarisation de ce dernier et coupure du champ électrique, $\pm P_s$ correspond à la polarisation de saturation où tous les domaines ont la même orientation, E_c correspond au champ coercitif qui est le champ nécessaire au retournement de la polarisation.

La polarisation rémanente (P_r) d'une céramique ferroélectrique décroît avec la température et les différentes transitions structurales pour s'annuler lors de la transition vers la phase cubique. Au delà de cette température, la céramique devient paraélectrique non polaire, sa symétrie cristalline est plus élevée. La permittivité diélectrique relative donnée par la formule I-4 atteint une valeur maximale à la température de Curie (Figure I-10). Au-dessus de cette température, la permittivité relative ϵ_r , mesurée sous champ faible le long de l'axe de polarisation, suit une loi de Curie-Weiss :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (I-4)$$

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad (I-5) \quad \text{où } T_0 \text{ est la température de Curie-Weiss qui traduit les interactions entre moments dipolaires dans le matériau, } T \text{ est la température et } C \text{ la constante de Curie.}$$

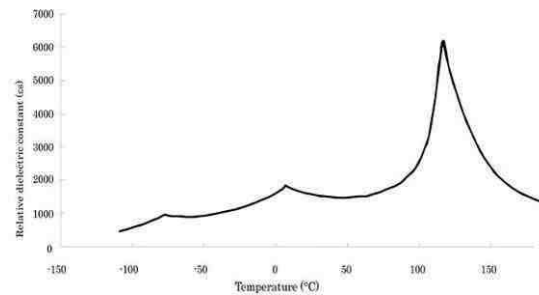


Figure I-10 : Evolution de la permittivité relative du BaTiO₃ en fonction de la température [14].

Le titanate de plomb PbTiO₃ est un composé solide non-centrosymétrique à structure pérovskite connu depuis longtemps [15] et aujourd'hui largement étudié pour ses propriétés ferroélectriques, diélectriques et optiques intéressantes [16-17]. La transition ferroélectrique se crée par un déplacement des cations de plomb et de titane à une température de 493 °C. Il devient quadratique avec une polarisation spontanée dirigée suivant l'axe c (figure I-11).

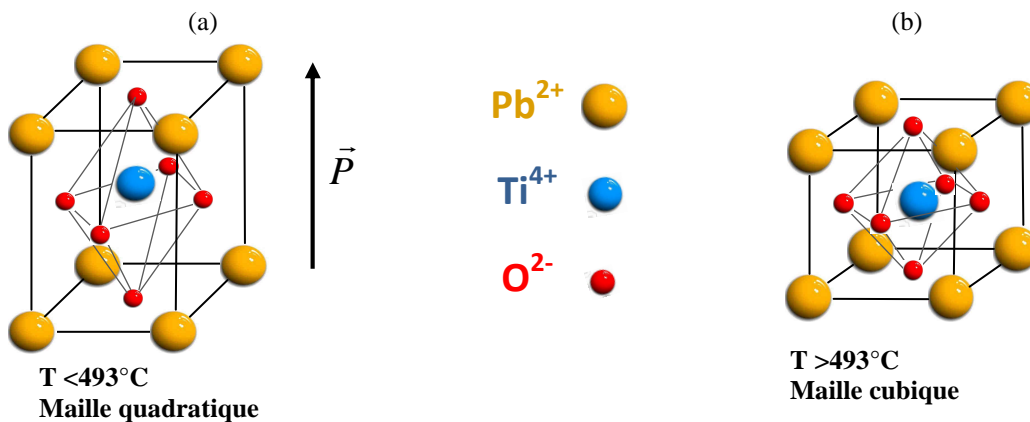


Figure I-11 : Représentation de la structure pérovskite du PbTiO₃ (a) maille quadratique en dessous de la température de transition (b) maille cubique au-dessus de la température de transition.

Dans tous les cas, la transition vers la phase ferroélectrique s'accompagne d'une transition de phase structurale et de l'apparition d'une polarisation spontanée liée à l'arrangement des ions dans le solide. Cette apparition a généralement lieu de manière abrupte.

Dans les matériaux piézoélectriques, les pérovskites à base de plomb sont connues pour avoir les meilleurs coefficients piézoélectriques. Les relaxeurs qui présentent des caractéristiques physiques particulières (présence de régions polaires, hystérèse ferroélectrique à basse température) présentent une valeur de permittivité relative plus importante que les ferroélectriques classiques [18]. Le plus célèbre et le plus étudié d'entre eux, le $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) [19], a été synthétisé pour la première fois par Smolenskii en 1957 [20]. Il fait partie des ferroélectriques relaxeurs qui ne transitent pas vers une phase non-centrosymétrique, même à très basse température. Sa structure moyenne, en l'absence de sollicitation extérieure, reste donc cubique quelle que soit la température, c'est uniquement à l'échelle locale qu'il présente une polarité (nano-régions polaires).

On dénombre 20 classes de cristaux définies pouvant avoir des propriétés piézoélectriques. Les propriétés pyroélectriques² et ferroélectriques sont respectivement des classes et des sous-groupes de la piézoélectricité, ainsi tout matériau ferroélectrique est également piézoélectrique (voir Figure I-12), alors que l'inverse n'est pas vrai.

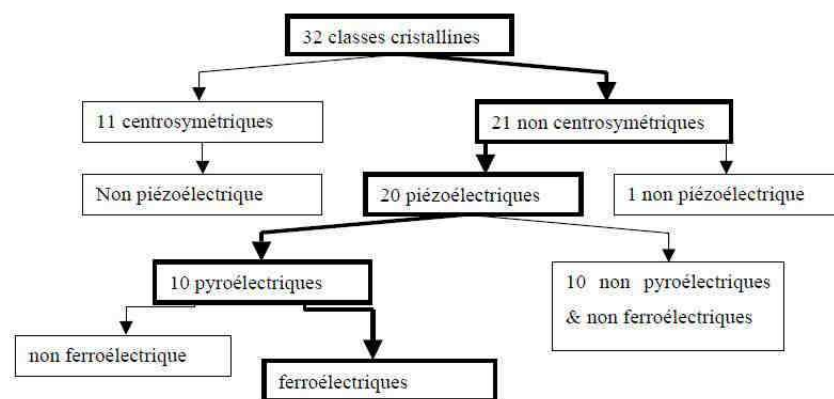


Figure I-12 : Hiérarchisation des classes cristallines

I.2.4 La magnétorésistance :

D'un point de vue général, la magnétorésistance (MR) se manifeste par la variation de la résistance d'un matériau soumis à un champ magnétique H.

² Propriété d'un matériau dans lequel un changement de température entraîne une variation de polarisation électrique

$$MR = \frac{R_H - R_0}{R_H} \quad (\text{I-6})$$

ou R_0 et R_H sont les résistances à une température donnée respectivement en l'absence de champ et sous-champ magnétique H .

C'est un phénomène aujourd'hui largement mis en application dans le domaine des technologies liées à l'information qui a été découvert en 1857 par William Thomson. Les recherches scientifiques récentes ont permis de découvrir différents types de magnétorésistance : la magnétorésistance géante de multicouches métalliques, la magnétorésistance à effet tunnel et la magnétorésistance colossale (essentiellement des oxydes de manganèse de type pérovskite).

- Magnétorésistance « colossale » :

Le principe est similaire à celui de la magnétorésistance classique. Les oxydes de manganèse (manganites) ont pour formule générique $A_{1-x}B_xMnO_3$ où A est un élément trivalent (comme le lanthane La) et B un élément divalent (comme le strontium Sr ou le calcium Ca). Jonker et van Santen ont les premiers montré que certains composés obtenus par mélange de $LaMnO_3$ et $CaMnO_3$, $SrMnO_3$ ou $BaMnO_3$ étaient ferromagnétiques et métalliques en dessous d'une certaine température T_c , puis paramagnétiques et isolants au-dessus [21]. $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSMO) est semi-métallique à basse température et possède la température de Curie la plus élevée des manganites. Sa température de transition est de 360K, comme on peut l'observer sur la figure I-13. Ce composé reste aujourd'hui très étudié, notamment sous la forme de films minces [22]. La maille cubique a une structure pérovskite avec en site A un cation trivalent de lanthane ou divalent de strontium.

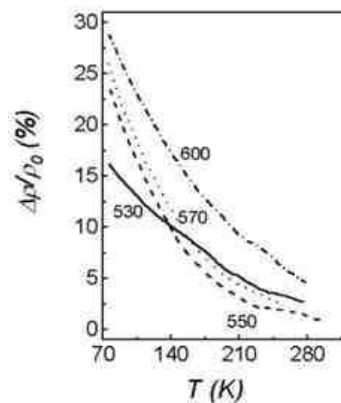


Figure I-13 : Evolution de la magnétorésistivité de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ en fonction de la température pour des films déposés à différentes température sur des wafers de silicium. On observe clairement la dépendance de la valeur de la MR à la température de dépôt, cette dernière à une influence sur la valeur du ratio phase polycristalline/phase amorphe présent dans le film. Les mesures ont été effectuées pour une valeur de champ magnétique de 318,3 kA/m. [23]

Aujourd'hui des magnétorésistances colossales atteignant 100 000 000 % à fort champ ont été mesurées dans $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ (LCMO) [24]. La substitution de l'ion La^{3+} dans le

composé LaMnO_3 (LMO) ne contenant que du Mn^{3+} par un ion Ca^{2+} crée un excès de charge se répercutant sur le site du manganèse qui perd un électron pour devenir Mn^{4+} . Cette modification dans la composition chimique du LMO, grâce à un dopage en calcium, permet au composé LCMO de disposer de différents comportements en fonction du pourcentage de calcium présent et de la température d'utilisation. En effet sur le diagramme de la figure I-14 on observe que, pour une température inférieure à 260 K, trois états sont possibles, alors qu'un seul est permis pour une température supérieure.

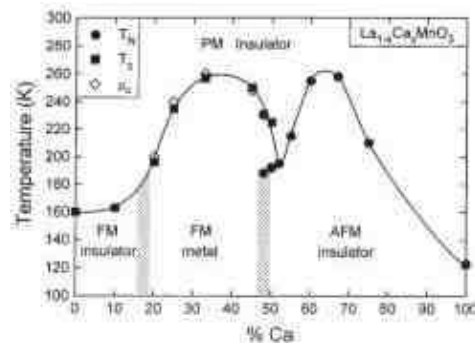


Figure I-14 : Diagramme de phase du système $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ établi par Schiffer et al.[25]. On observe les différentes phases que l'on peut obtenir selon le pourcentage de calcium présent ainsi que les différents comportements. En effet, en augmentant x on passe à basse température d'un ferromagnétique (FM) isolant à un ferromagnétique métallique pour revenir vers un isolant mais cette fois antiferromagnétique (AFM).

Malgré le fait que cette propriété ne soit pas totalement élucidée par les théories actuelles, les nombreuses études menées à leur sujet ont permis de mettre en avant trois paramètres structuraux et chimiques qui gouvernent leurs propriétés :

- La densité des porteurs liée au taux $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$ (paramètre chimique)
- Le rayon moyen des cations sur le site A qui conditionne la distorsion structurale
- Le désordre structural engendré par la différence de taille des cations sur le site A

I.2.5 Les oxydes multiferroïques

Les oxydes multiferroïques sont des matériaux multifonctionnels par définition. Ils ont pour caractéristique de présenter simultanément au moins deux des ordres électrique, magnétique ou élastique. Le terme « multiferroïque » a d'abord été défini par H. Schmid en 1994 [26] : "Crystals can be defined as multiferroic when two or more of the primary ferroic properties [...] are united in the same phase". Le cas le plus connu et largement étudié [27] concerne l'aimantation induite par un champ électrique et, inversement, la polarisation électrique induite par un champ magnétique. On parle alors d'effet magnétoélectrique (ME) [28] (Figure I-15).

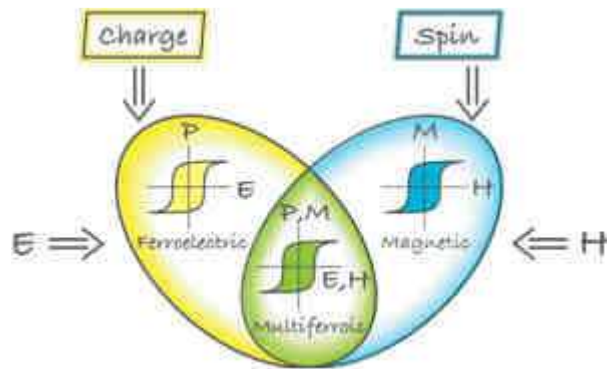


Figure I-15 Couplage de deux propriétés physiques d'un oxyde : la ferroélectricité induite par les charges et le magnétisme induit par les spins [29]

Ces oxydes peuvent se classer en deux catégories :

- Les multiferroïques à propriétés intrinsèques : c'est-à-dire des multiferroïques dans lesquels il existe un couplage des propriétés au sein du même matériau (exemple de la coexistence entre ferroélectricité et magnétisme). Il existe peu de matériaux massifs multiferroïques dans la nature et un grand nombre de travaux sont consacrés à la synthèse de nouvelles formulations chimiques dans des matériaux sous forme massive ou de couches minces.
- Les multiferroïques dont les propriétés ont été créées artificiellement connaissent actuellement un essor considérable [30]. Ils se présentent sous forme d'une hétérostructure de couches minces ou de diverses formes de composites, on parle alors de multiferroïque extrinsèque.

I.3 Contraintes dans les couches minces

Les pérovskites forment la famille minérale la plus abondante dans la nature [31]. Grâce à la flexibilité de leur maille cristalline, il est possible de provoquer des changements, progressifs ou abrupts, des propriétés physiques et structurales. Une légère variation de distorsion au sein de la structure peut en effet entraîner des changements notables. C'est dans ce contexte que l'ingénierie des contraintes intervient.

En fonction de leur mise en forme, on distingue souvent deux catégories de matériaux : les matériaux sous forme massive et ceux sous forme de films minces. Ces derniers sont caractérisés par une épaisseur beaucoup plus petite que les matériaux massifs. Généralement la communauté scientifique s'accorde à distinguer parmi eux les films ultraminces ou nanofilms (de 0,1 à 100 nm), les films minces (de 0,1 à 10 μm) et les films épais ($>0,01$ mm) [32-33]. Le travail réalisé dans cette thèse se limite à l'étude des films minces.

Si les films minces représentent aujourd’hui un domaine d’étude aussi étendu, c’est en raison de la miniaturisation possible du matériau et d’intérêts spécifiques tels que :

- La stabilisation de phases qui permet d’obtenir matériaux non stables sous leur forme massive. On peut par exemple citer la synthèse de nickelates de terres rares [34].
- La modification et/ou le contrôle des propriétés physiques. Cette dernière est par exemple réalisable en provoquant des distorsions (tilts ou déplacement de cations) au sein de la maille ou en modifiant celles déjà présentes, les propriétés physiques et la phase s’en verront alors modifiées.

L’étude de ces modifications structurales dans des couches minces est un domaine très actif [28, 35]. Parmi eux, on peut citer les travaux de DG. Schlom [36], J.M. Triscone [37], R. Ramesh [38] ou encore N.A. Spaldin [35], qui sont pour la plupart orientés autour de l’étude de la structure et des propriétés des films minces d’oxydes fonctionnels.

La faible dimension de ces matériaux les rend particulièrement aptes à réagir aux sollicitations extérieures. Ils permettent d’observer plus facilement l’influence sur leurs propriétés physiques de la température, de la pression, ou encore celle de contraintes mécaniques pouvant provenir du substrat lui-même ou de sollicitations extérieures. Les films minces sont la plupart du temps en contact avec un substrat (Figure I-17). Ils sont déposés sur ces substrats par différents moyens. On peut citer parmi eux la technique de la PVD (« physical vapor deposition » ou dépôt physique en phase vapeur) qui est largement utilisée industriellement, ou encore la MOCVD (« metal organic chemical vapor deposition » ou dépôt chimique à partir de précurseurs organométalliques en phase vapeur) qui est la technique employée pour la synthèse des films minces étudiés au cours de cette étude.

Parmi les moyens possibles pour générer des contraintes, nous aborderons dans la suite de ce chapitre le cas des substrats piézoélectriques et plus particulièrement les cas du $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT). Ce dernier permet, grâce à ses propriétés particulières, une large déformation (voir Figure I-16) de son paramètre de maille en fonction de sa composition et du champ appliqué.

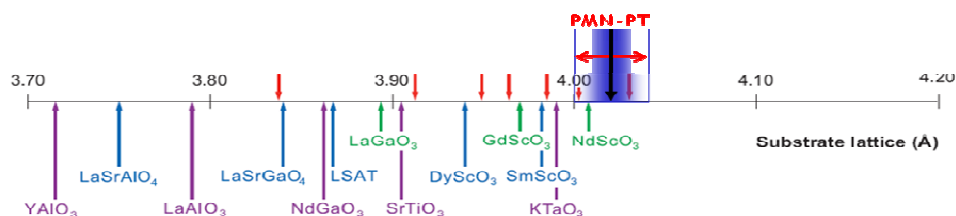


Figure I-16 : Echelle représentative de la valeur du paramètre de maille de différents oxydes à structure pérovskite. La double flèche rouge indique la gamme de déformation possible du paramètre de maille du composé piézoélectrique PMN-PT.

Parmi les nombreux avantages que présente la croissance cristalline épitaxiée qui impose l'orientation à la couche, on peut citer : une très bonne qualité cristalline (dépendante du substrat), la maîtrise des épaisseurs, le contrôle de la pureté, la croissance de multicouches et d'hétérostructures complexes... Les différents moyens permettant d'influencer la structure des pérovskites, soit par la nature même du couple substrat-film (Figure I-17), soit par une sollicitation extérieure, sont abordés dans les paragraphes suivants.



Figure I-17 : représentation du couplage film/substrat et de leur structure pérovskite.

I.3.1 Désaccord des paramètres de maille

Les couches minces déposées sur un substrat, en l'absence de sollicitation extérieure, sont généralement soumises à des contraintes mécaniques. En effet toute modification des distances à l'échelle microscopique engendre l'apparition de ces contraintes internes au matériau, puisque les dimensions macroscopiques latérales du film sont imposées par celles du substrat. On définit alors le désaccord de maille par :

$$\varepsilon = \frac{a_s - a_c}{a_c} \quad (\text{I-7}) \quad \text{Avec } a_s \text{ et } a_c \text{ paramètres de maille respectivement du substrat et de la couche.}$$



Figure I-18 : Représentation schématique de l'accommodation du paramètre de maille de la couche mince (a_c) déposée sur un substrat (a_s). Les contraintes au sein du film mince provoquent une déformation biaxiale en tension, $a_s > a_c$ (a) ou en compression $a_c > a_s$ (b).

Les contraintes observées sont en tension pour $\varepsilon > 0$ et en compression pour $\varepsilon < 0$. Si ε est très faible, de l'ordre de la fraction de %, il y a accommodation de la différence de maille par déformation élastique du réseau cristallin de la couche (jusqu'à une épaisseur critique). Cette déformation engendre des contraintes de cohérence dans la couche et l'interface est dite cohérente.

Au-delà d'un certain désaccord, la déformation critique apparaît (ϵ_c). Les contraintes deviennent trop importantes pour qu'une adaptation élastique du réseau cristallin soit envisageable d'un point de vue énergétique. Et la couche relaxe les contraintes par le biais de la création de défauts, à savoir de dislocations à l'interface [39-40] (« misfit ») des deux matériaux. On parle de relaxation plastique (voir Figure I-19). L'apparition de ces dislocations peut engendrer une modification des propriétés électroniques de la couche mince [41-42].

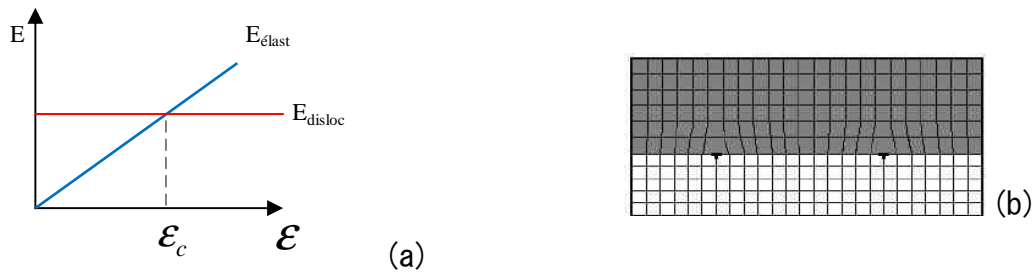


Figure I-19 : (a) Courbes des énergies présentes à l'interface substrat/couche mince, si l'énergie élastique dépasse celle de dislocations, il se crée des misfits (b).

Un autre mode de relaxation, lié à la formation d'une morphologie tridimensionnelle ou rugueuse, a été observé [43-44]. Des îlots peuvent se former à la surface de la couche mince. Ce mode apparaît pour des films fortement désaccordés $\epsilon > 2\%$ de forte épaisseur. C'est un phénomène de relaxation élastique où la répartition des contraintes n'est plus uniforme. En effet, les côtés de ces îlots constituent une surface libre qui peut permettre aux mailles cristallines de se déformer (Figure I-20).

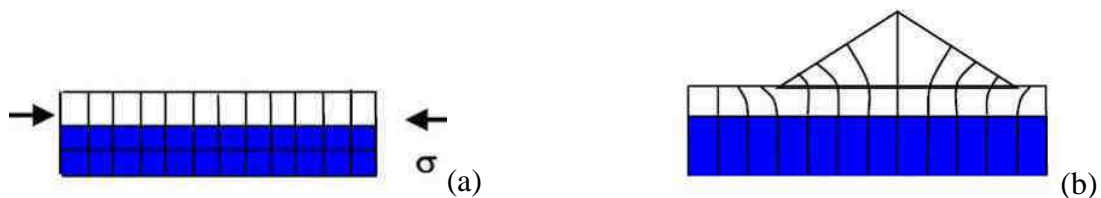


Figure I-20 : Relaxation dans les îlots (a) couche mince contrainte biaxialement (b) Le paramètre de maille peut se relaxer partiellement sur les surfaces libres constituant les flancs des îlots.

Ainsi une croissance sous forme d'îlots, appelée croissance de Stranski Krastanov, peut permettre de relaxer partiellement les contraintes élastiques. Ce type de croissance induite par la contrainte peut se produire avant la formation de dislocations et constitue alors une alternative à la relaxation plastique. L'importance des contraintes est liée directement au procédé de fabrication : elle varie en fonction de la densité des impuretés et des défauts de la structure présentés dans la couche mince, ainsi que du régime thermique suivi durant le dépôt.

La variation du paramètre de maille de la couche mince synthétisée a une influence très importante et peut faire varier les propriétés physiques de cette dernière. En partant de ce

constat, on peut imaginer que deux substrats différents impliqueront à la couche mince des modifications de structure et de propriétés physiques différentes.

I.3.2 Épaisseur du film

L'épaisseur des films dans les couches minces est un paramètre largement étudié [45]. Plus l'épaisseur sera importante, plus le matériau aura un comportement proche du massif, et, à l'inverse, plus l'épaisseur sera réduite, plus le caractère bidimensionnel interviendra dans les propriétés physiques. Récemment, les couches ultraminces ont fait leur apparition et occupent une place importante dans ce domaine. Ces couches présentent des épaisseurs de quelques nanomètres.

L'épaisseur du film déposé déterminera le taux de contraintes engendré par les déformations et le type de relaxation résultant. Dans le cas d'une relaxation plastique, la formation d'une dislocation nécessite un apport d'énergie. Lorsque l'épaisseur de la couche déposée est de l'ordre de quelques monocouches, l'énergie élastique accumulée est inférieure à l'énergie qu'il faut fournir pour créer des dislocations. Le système n'a alors aucun intérêt à former des dislocations nécessitant beaucoup d'énergie. Cependant lorsque la couche déposée atteint une épaisseur critique, la formation des dislocations devient énergétiquement favorable. Cette épaisseur critique a été déterminée expérimentalement en fonction du désaccord des paramètres de maille dans différents systèmes.

Plusieurs modèles permettent de la calculer. Le plus fréquemment invoqué est le modèle de Matthews et Blakeslee [46] basé sur l'équilibre entre la tension de ligne d'une dislocation et la contrainte de volume. Dans ce modèle l'épaisseur critique h vérifie la relation :

$$h - \frac{b \cdot \left(1 - \frac{\nu}{4}\right)}{2\pi\epsilon \cdot (1 + \nu)} \cdot \left(\ln\left(\frac{h}{b}\right) + 1\right) = 0 \quad (\text{I-8})$$

où b est le vecteur de Burgers de la dislocation, ϵ le désaccord de maille et ν le coefficient de Poisson.

I.3.3 Hétérostructures

La possibilité de synthétiser des hétérostructures sur des échelles nanométriques pour des applications spécifiques a connu un essor considérable grâce au développement de techniques de croissance. Ce domaine est aujourd'hui très actif [47]. Une hétérostructure est artificielle, c'est un matériau synthétique par excellence qui n'existe pas à l'état naturel.

Comme les dimensions de ces systèmes sont extrêmement petites, la région interfaciale ou région de contact joue un rôle dominant, des propriétés nouvelles ou améliorées par rapport aux films seuls peuvent être envisagées. Les effets interfaciaux peuvent dominer la structure et les propriétés des multicouches et peuvent être à l'origine de propriétés physiques renforcées, voire de nouvelles propriétés.

Plusieurs modèles d'hétérostructures existent et offrent chacune des possibilités particulières. Parmi celles qui intéressent aujourd'hui la communauté scientifique, on trouve les multicouches, les structures composées de nanofils ou nanotubes, et les structures composées de nanoparticules (voir Figure I-21). Ces dernières sont étudiées dans des domaines divers tels que les capteurs [48], les cellules photovoltaïques [49], ou encore les modulations de propriétés physiques dans la microélectronique [50]. Dans chacune des configurations présentées, l'objectif principal consiste à augmenter le nombre d'interfaces afin d'accroître le nombre d'interactions.

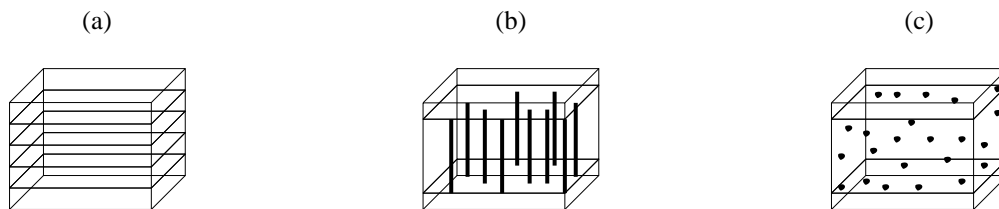


Figure I-21 : représentation schématique des familles principales d'hétérostructures. (a) multicouches. (b) structures à nanofils ou nanotubes. (c) structures à nanoparticules.

I.3.4 Les substrats piézoélectriques

L'effet de la transmission élastique de contraintes à l'interface d'un substrat piézoélectrique et d'un film mince permet d'imaginer d'importantes variations des propriétés physiques de la couche synthétisée. Il ouvre la voie à de nombreuses possibilités dans la modulation de propriétés de matériaux. Cette idée relativement récente a particulièrement intéressé la communauté scientifique ces dix dernières années [1, 51-52]. Des équipes ont montré qu'il était possible de faire varier l'aimantation ou la résistivité des manganites, en déposant celles-ci sous forme de couches minces sur des substrats piézoélectriques et en appliquant une tension électrique sur le substrat [53]. Le matériau piézoélectrique soumis à un champ va transmettre des contraintes de compression ou de tension au film mince épitaxié. Ce dernier verra alors ses propriétés physiques modifiées.

Dans le domaine des matériaux piézoélectriques, le PbTiO_3 présente de bonnes propriétés piézoélectriques à température ambiante. Ce dernier, couplé à un relaxeur type PMN, permet d'obtenir un matériau piézoélectrique à fort coefficient de couplage mécanique possédant une conversion électromécanique importante : le PMN-PT (voir Figure I-15). Ce

type de ferroélectrique permet un pourcentage de déformation réversible dans le plan pouvant atteindre des valeurs très importantes (Figure I-22) et un coefficient piézoélectrique dépassant les monocristaux de $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZN-PT) [54-55] (ses caractéristiques physiques sont plus largement abordées au paragraphe III).

	Coefficient de couplage k_{33} (%)	Coefficient Piézoélectrique d_{33} (10^{-12} m/V)	Permittivité relative ϵ_{33}
Quartz [56]	10	2,3	4,5
PbTiO ₃ [57-58] cristal (001)	-	117-193	70
BaTiO ₃ [59-60] cristal (001)	49	190	1900
PZT (45/55) [56] cristal (001)	60	140	450
PZN-0.07PT [61] monocristal (001)	92	2300	6700
PMN-0.30PT [61-59] monocristal (001)	94	2500	7500

Tableau I-1 : Propriétés électromécaniques de différents matériaux ferroélectriques.

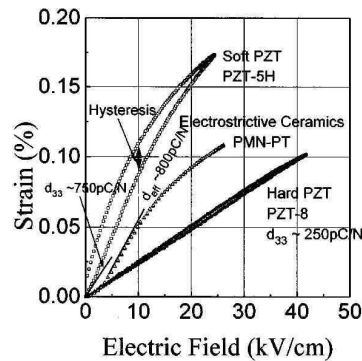


Figure I-22 : Variation du pourcentage de déformation en fonction du champ électrique appliqué pour différentes céramiques [63].

I.4 Illustration des effets des contraintes sur les propriétés physiques

Nous aborderons dans ce paragraphe des effets sur les propriétés physiques des matériaux suite à l'application des moyens discutés précédemment.

- **Effet du désaccord des paramètres de maille**

De très nombreuses études concernant les propriétés physiques des ferroélectriques et leur dépendance au substrat ont été menées. Le composé BaTiO₃ qui aujourd'hui occupe une grande place dans ce domaine présente une grande variation de ses propriétés physiques selon le substrat sur lequel il est déposé.

Sur la Figure I-23, on observe l'évolution du paramètre de maille d'un film mince de BaTiO₃ déposé sur GdScO₃, DyScO₃, comparé à celui du composé sous sa forme massive

[64]. Sur les courbes on observe une anomalie qui correspond à une variation abrupte de la valeur du paramètre c suivant l'axe z et qui traduit la température de transition. On remarque également que la transition se décale vers les températures plus hautes pour la contrainte dans le plan la plus grande. Sur le graphique on peut également suivre l'évolution du paramètre a avec la température qui évolue linéairement. Il ne présente pas de saut ou de transition, alors que le paramètre c « hors-plan » présente une transition.

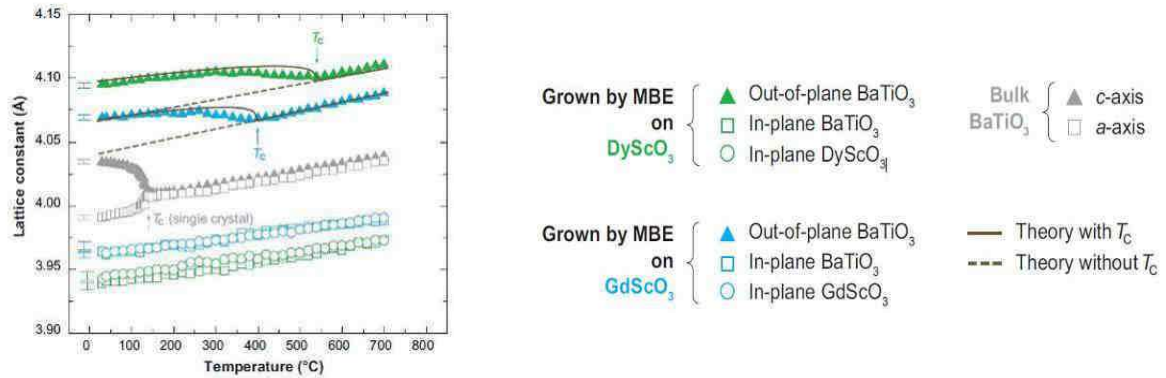


Figure I-23 : Evolution des paramètres de maille a (in-plane) et c (out-of-plane) du composé BaTiO_3 non contraint et déposé sur deux substrats : le DyScO_3 ainsi que le GdScO_3 en fonction de la température. Le changement de pente dans la courbe indique un changement de phase. Les valeurs mesurées sont comparées aux valeurs théoriques [65].

Cette modification des paramètres de maille entraîne une variation des propriétés physiques du film mince de BaTiO_3 . Sur la Figure I-24, on observe la variation des caractéristiques du cycle de polarisation.

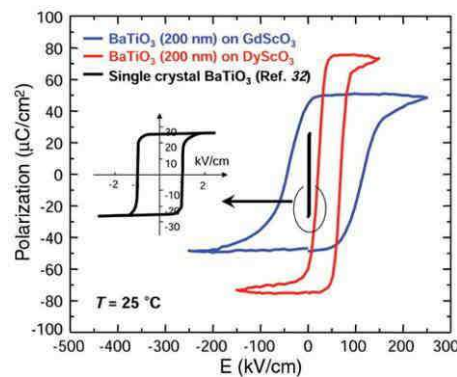


Figure I-24 : Cycle d'hystérésis de couches minces de BaTiO_3 synthétisés par PLD (Pulsed Laser Deposition) sur un substrat de GdScO_3 et de DyScO_3 , comparés à un cristal massif non contraint. L'épaisseur des films est de 200nm. Le BaTiO_3 est pris en sandwich entre deux électrodes de SrRuO_3 [64].

Les valeurs de la polarisation rémanente et du champ coercitif sont respectivement de $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $80 \text{ kV}/\text{cm}$ pour le film mince déposé sur GdScO_3 , et sont de $70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $25 \text{ kV}/\text{cm}$ pour le film mince déposé sur DyScO_3 . Ces valeurs de polarisation sont environ 200 et

270 % plus importantes que celles mesurées sur un cristal de BaTiO₃. Cette augmentation est provoquée par la différence de désaccord du paramètre qui engendre une maille plus contrainte dans le cas du substrat de GdScO₃. On voit bien ici la possibilité de piloter les valeurs du cycle de polarisation, donc l'intérêt du choix du substrat et du désaccord du paramètre de maille résultant.

Récemment, des calculs basés sur l'activité des phonons optiques dans l'infrarouge au sein de la structure pérovskite BaTiO₃ ont mis en avant des différences de propriétés physiques entre un film mince synthétisé sous compression et un film synthétisé sous tension [66]. Une couche mince de BaTiO₃ présente en effet une large distribution dans sa permittivité diélectrique en fonction de sa déformation épitaxiale.

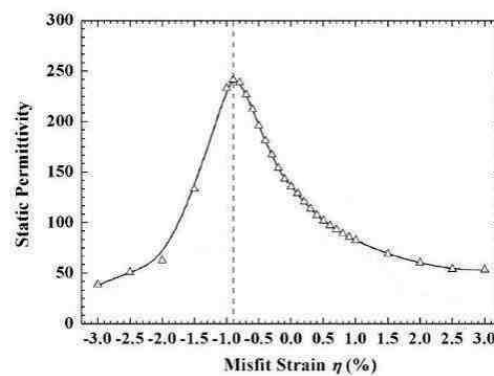


Figure I-25 : Evolution de la permittivité ϵ_{33} du BaTiO₃ en fonction du pourcentage de déformation du film mince. Courbe adaptée de Tang et al (2008) [66]. Les valeurs sont déterminées à partir du calcul de la contribution énergétique des phonons optiques dans l'infrarouge.

On observe sur la figure I-25 que la valeur de la permittivité est la plus faible pour des pourcentages de déformation élevés. La valeur maximale est atteinte pour une valeur de déformation de 0,9 % dans le sens de la compression et chute fortement quand le pourcentage est accentué. Dans le sens de la tension, la chute de permittivité est moins marquée, mais adopte également une allure décroissante.

Cette même étude relate que les contraintes générées dans le plan provoquent une variation de la nature des liaisons Ti-O. Une compression a pour effet d'augmenter la valeur du paramètre c, les ions Ti et O sont déplacés de leur position d'équilibre suivant l'axe c et le niveau énergétique de leur liaison est modifié. Cette variation affecte la charge du dipôle et les modes de vibration des phonons.

De la même manière, le composé SrTiO₃ montre des différences de propriétés physiques étonnantes entre un substrat de (LaAlO₃)_{0,29}.(SrAl_{0,5}Ta_{0,5}O₃)_{0,71} (LSAT) et un substrat DyScO₃ quand un paramètre extérieur comme le champ électrique est appliqué [67] (Figure I-26).

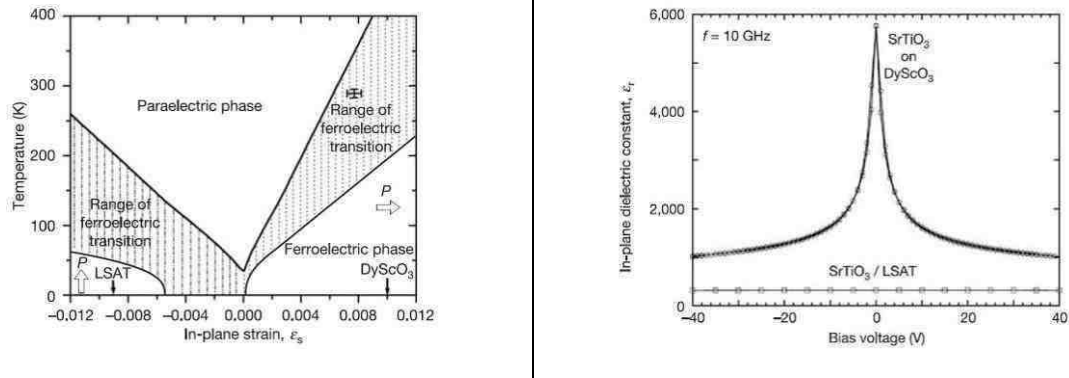


Figure I-26 : Variation des propriétés physiques du composé SrTiO_3 . (a) Diagramme de phase du SrTiO_3 en fonction de l'état de sa déformation épitaxiale et de la température. (b) Comparaison de deux films de SrTiO_3 synthétisés sur des substrats de LSAT et DyScO_3 . Leur épaisseur est de 50nm. Dans le cas du DyScO_3 , la couche présente une déformation épitaxiale en tension (1 %), sa phase est ferroélectrique, concernant le LSAT la couche est en compression (-0,9 %) et sa phase est paraélectrique [67].

Le film déposé sur DyScO_3 montre une variation de 82 % de sa constante diélectrique entre 0 et 40 V, alors que celui déposé sur LSAT ne varie pas. L'effet observé est fort, car le matériau est proche d'une instabilité structurale, ce qui permet de piloter la transition. Cet exemple montre que, pour un matériau qui cristallise naturellement dans une phase paraélectrique dans une large gamme de température, il est possible de modifier et piloter ses propriétés physiques avec une déformation faible de 1 %.

- **Effet de l'épaisseur du film**

Les études scientifiques montrant l'effet de l'épaisseur sur les propriétés des couches minces sont depuis longtemps menées. Elles impliquent des domaines très diversifiés tels que les propriétés optiques [68], les propriétés magnétiques [69], les propriétés diélectriques, ou encore les propriétés supraconductrices [70]. Généralement, l'effet observé lors de l'augmentation de l'épaisseur est une relaxation des contraintes. Ainsi les propriétés physiques d'une couche mince sont dépendantes de l'épaisseur du film.

Prenons l'exemple d'un composé aujourd'hui largement étudié, le PbTiO_3 . Plusieurs études réalisées dans le cas de films dits ultraminces déposés sur des substrats de SrTiO_3 montrent que la valeur de l'épaisseur influence celle de sa T_c [36]. Sur la Figure I-26, on observe une augmentation de la valeur de T_c qui traduit la transition paraélectrique/ferroélectrique du composé avec l'augmentation de la valeur de son épaisseur. Le film, qui se relaxe avec l'augmentation de l'épaisseur (ce dernier est en tension car le paramètre de maille de SrTiO_3 est supérieur à celui de PbTiO_3), nécessite plus d'énergie pour transiter vers une autre phase, donc une température plus élevée.

On observe également que pour une épaisseur plus élevée, la valeur du paramètre de maille est augmentée (Figure I-27). En effet le film retrouve sa valeur de paramètre de maille

de la configuration couche épaisse avec l'augmentation de l'épaisseur et la diminution des contraintes. On voit ici qu'il est donc possible de contrôler précisément la valeur de la température de transition en modifiant la valeur de l'épaisseur du film.

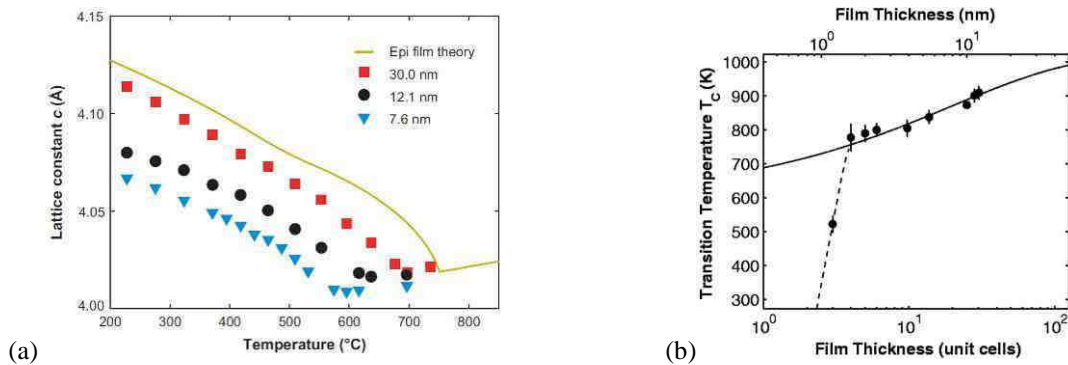


Figure I-27 : (a) Evolution de la valeur du paramètre de maille et de la T_c (indiquée par l'anomalie de la courbe) de PbTiO_3 déposé sur SrTiO_3 pour différentes épaisseurs de films, la ligne jaune représente la variation théorique de a pour une couche mince épitaxiée. Les valeurs sont déterminées en suivant les variations du paramètre hors plan [36]. (b) Variation de la valeur de la T_c de PbTiO_3 déposé sur SrTiO_3 en fonction de l'épaisseur du film [71].

D'autres oxydes bénéficiant de propriétés piézoélectriques profitent d'une grande attention, notamment ceux présentant des réponses piézoélectriques élevées comme le $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT [72]) qui est aujourd'hui la céramique piézoélectrique la plus largement utilisée dans l'industrie. Elle a permis un réel saut technologique dans les années 50-60. Le PZT cristallise dans une maille pérovskite avec en site A l'ion Pb^{2+} et en site B l'ion Zr^{4+} ou Ti^{4+} . Le site octaédrique pouvant être occupé par des ions de tailles différentes, cela entraîne des distorsions de la maille qui donnent le caractère ferroélectrique à la céramique. Il a été mis en évidence que ses propriétés électriques sont dépendantes de l'épaisseur (Figure I-28).

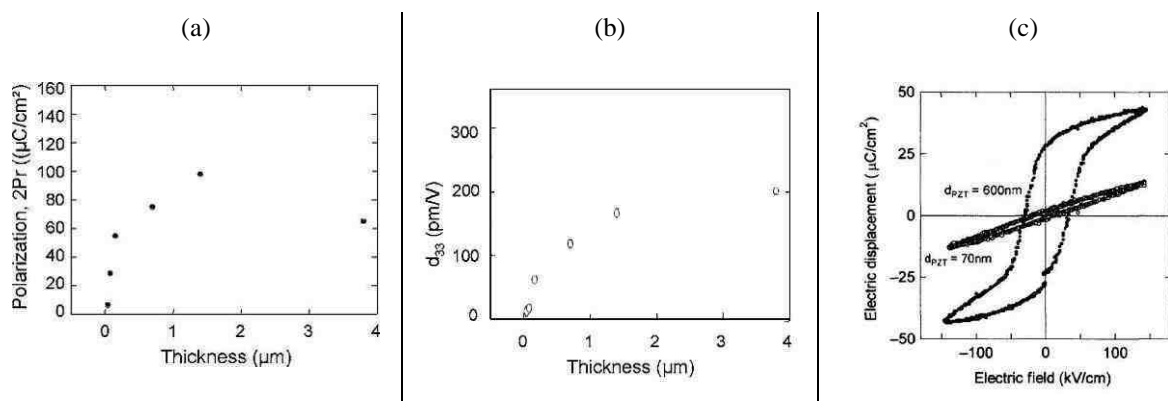


Figure I-28 : Evolution de caractéristiques physiques du film de PZT déposé sur un substrat de SrTiO_3 en fonction de son épaisseur (a) Evolution de la polarisation rémanente. (b) Evolution du coefficient d_{33} . Courbes adaptée de Kim (2006) [38]. (c) cycle d'hystérésis du film mince de PZT pour deux épaisseurs. [73].

On observe que la polarisation rémanente augmente avec une épaisseur jusqu'à 2 μm , et décroît pour des épaisseurs supérieures. Concernant le coefficient d_{33} , ce dernier augmente jusqu'à une épaisseur de 4 μm où il semble marquer une stabilité avec l'augmentation de l'épaisseur et le rapport c/a de la maille diminue. L'augmentation du coefficient piézoélectrique et de la polarisation rémanente est attribuée à la réduction des contraintes imposées par le substrat, donc à la relaxation du film. Dans le cas du coefficient piézoélectrique, la maille moins contrainte peut plus aisément se déformer, mais elle permet aussi aux domaines des rotations plus libres, dans le cas de la polarisation rémanente.

L'évolution de la P_r observée sur la figure I-30 (a) (donnée dans le paragraphe suivant, car cette dernière illustre le cas de l'épaisseur ainsi que celui des multicouches) confirme l'étude menée par H. Fujisawa et al. en 1998 [73]. Ces auteurs avaient établi un cycle de polarisation pour deux épaisseurs de film mince. La couche mince déposée sur une électrode d'Iridium présente une polarisation rémanente beaucoup plus faible pour l'épaisseur la moins importante, de plus les autres caractéristiques du cycle comme le champ coercitif sont également modifiées. De la même manière que pour l'exemple traité sur la figure I-30-a, les modifications des propriétés physiques sont liées aux contraintes à l'interface substrat film et à leur relaxation proportionnelles à l'augmentation de l'épaisseur.

A travers ces exemples, nous avons pu observer la possibilité de modification donc de contrôle des propriétés physiques de films minces grâce à la variation de leur épaisseur.

- **Multicouches**

Les matériaux multicouches (Figure I-29) présentent, grâce aux différentes interfaces, un fort potentiel dans la recherche de nouvelles propriétés physiques.

Récemment des études concernant des multicouches de $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (LAO/STO) [74] ont été menées. Elles ont montré que deux multicouches identiques d'un point de vue chimique pouvaient montrer des différences de propriétés physiques notables en fonction de l'épaisseur de chaque couche. En effet sur la figure I-29, on observe un changement radical de la valeur de la résistivité planaire (résistivité ramenée à une surface à deux dimensions) pour un nombre de mailles élémentaires supérieur à 5. En dessous de cette valeur le comportement de la couche à l'interface est non-métallique, il devient métallique pour une valeur supérieure.

Les mécanismes de cet effet sont aujourd'hui largement discutés et leur fonctionnement fait l'objet de nombreux débats. Une des interprétations exploitées réside dans l'idée d'une reconstruction ou d'un réarrangement électronique à l'interface des deux couches par le transfert d'électrons. Cet arrangement déterminerait les propriétés électroniques du composé. Des études ont mis en évidence l'importance de la structure de l'état électronique d'un matériau sur ses propriétés de transport [75].

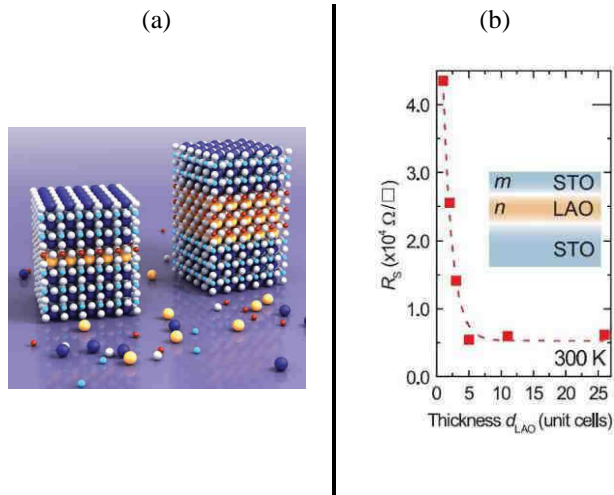


Figure I-29 : Evolution des propriétés de multicouches de LAO/STO. (a) Représentation de deux multicouches LAO/STO. A droite la couche intermédiaire de LAO épaisse présente un comportement métallique au niveau de l'interface inférieure. A gauche, la couche intermédiaire de LAO fine ne présente aucun comportement métallique [76]. (b) Evolution de la résistivité planaire (résistivité ramenée à une surface à deux dimensions) de l'interface LAO/STO en fonction du nombre de mailles élémentaires de LAO. Le nombre de mailles de STO m est égal à 10 [74].

Des effets sur les variations de propriétés physiques de multicouches faisant intervenir le PZT sont aujourd'hui largement abordés [77]. Ce dernier peut en effet présenter de larges modifications de propriétés lorsqu'il est synthétisé sous forme de sandwich entre deux couches comme le montre la figure 30 [78].

Dans cette étude, des couches de PLT ((PbLa)TiO₃) ont été synthétisées entre une couche de PZT et son électrode. Elles agissent comme une couche de germination des électrodes, permettent d'augmenter la cristallinité de ces dernières et d'améliorer les propriétés ferroélectriques du PZT. Des couches de PT/PZT/PT (PT correspond au PbTiO₃) ont également été étudiées.

La multicouche PLT/PZT/PLT montre une saturation de la polarisation de 85 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ qui est bien supérieure à celle du PZT seule (42 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) et du PT/PZT/PT (64 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Le champ électrique appliqué (900 kV/cm), la polarisation rémanente (50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) et le champ coercitif sont également améliorés comparativement aux deux autres structures. La propriété de résistance à la fatigue est également modifiée par le couplage des différents composés. En effet sur la figure I-30, on observe la décroissance des caractéristiques du cycle de polarisation pour les trois composés. Le PZT seul montre une diminution de sa polarisation importante (17 %) entre 10^6 et 10^7 cycles, à l'opposé les deux multicouches résistent mieux au nombre de cycles en affichant des chutes de 9 % et 12 % respectivement pour les composés de PLT/PZT/PLT et PT/PZT/PT.

Une explication permettant de justifier ces améliorations réside dans les caractéristiques des interfaces, en effet elles auraient un rôle d'absorption des lacunes d'oxygène et des autres défauts provenant de la couche de PZT, ce qui a pour effet de modifier les propriétés du cycle d'hystérésis.

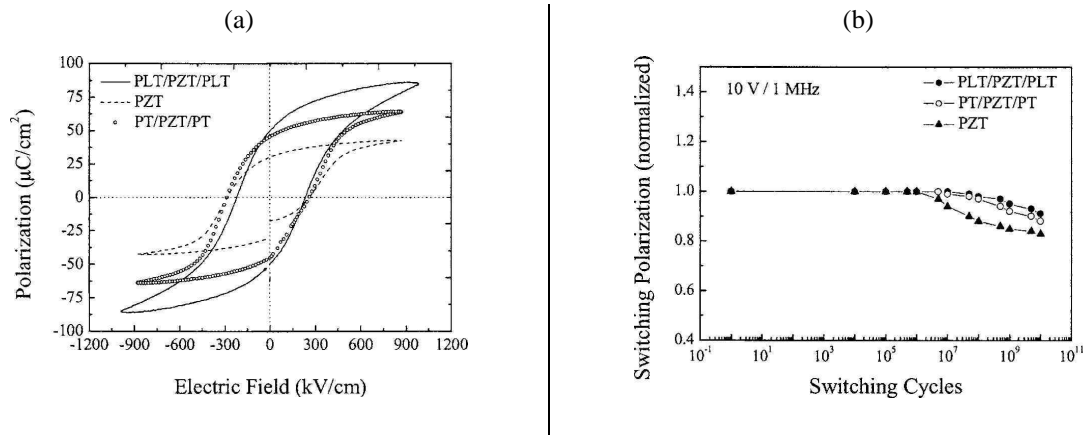


Figure I-30 : Variations des propriétés physiques de multicouches de PLT/PZT/PLT et PT/PZT/PT comparées à une couche de PZT seule. Les films ont été synthétisés par une voie sol-gel. (a) Cycle d'hystérésis pour les différentes compositions de films, la multicouche PLT/PZT/PLT présente une épaisseur de 1 μm. (b) Evolution du comportement à la fatigue des différentes compositions de films pour une tension de 10 V et une fréquence de 1 MHz, la multicouche PLT/PZT/PLT présente une épaisseur de 250 nm [78].

De par ces exemples, nous avons pu mettre en avant les multiples possibilités offertes par ce type de structure et le contrôle des propriétés physiques qui en résulte. Cependant elles n'offrent pas la possibilité de moduler ces propriétés après synthèse des films minces. Un outil particulièrement intéressant pour ce type d'expérience est un substrat piézoélectrique.

- **Les substrats piézoélectriques**

Le domaine des substrats piézoélectriques est un domaine particulièrement actif. De nombreux scientifiques, parmi lesquels on peut citer K. Dörr, se sont particulièrement intéressés aux substrats de PMN-PT pour la transmission de contraintes à des couches minces épitaxiées type ferromagnétiques et ferroélectriques de différentes natures [79-84], en observant les implications sur les caractéristiques physiques. Les études de la variation des propriétés physiques de films minces magnétiques déposés sur un substrat piézoélectrique ont profité de multiples investigations [79, 85]. Elles ont mis notamment en avant la dépendance de l'aimantation et de la résistivité d'un film mince de LSMO épitaxié sur un substrat de PMN-PT.

Sur la Figure I-31 on observe la variation de l'aimantation du composé en fonction du champ électrique, on constate une augmentation de 25 % de sa valeur pour un champ appliqué de 10kV/cm. Cette évolution adopte un comportement hystérétique, comparable à celle de la déformation en fonction du champ appliqué. Le phénomène provoquant l'allure de la courbe est lié à la variation des contraintes au sein du film qui engendre une modification des paramètres de maille (augmentation du ratio c/a), quand le champ augmente, les contraintes se relaxent et les charges électriques se modifient.

Concernant l'évolution de la résistivité, on remarque que jusqu'à une valeur de 5 kV/cm, sa valeur est quasiment indépendante de celle du champ. Entre 5 kV/cm et 5,75 kV/cm la résistivité chute brutalement (30 %) et au-delà de cette valeur elle diminue légèrement en augmentant le champ. Du point de vue de l'interprétation du phénomène physique, le saut constaté est dû à la polarisation abrupte de l'échantillon et à la proximité d'une transition de phase M-I du LSMO.

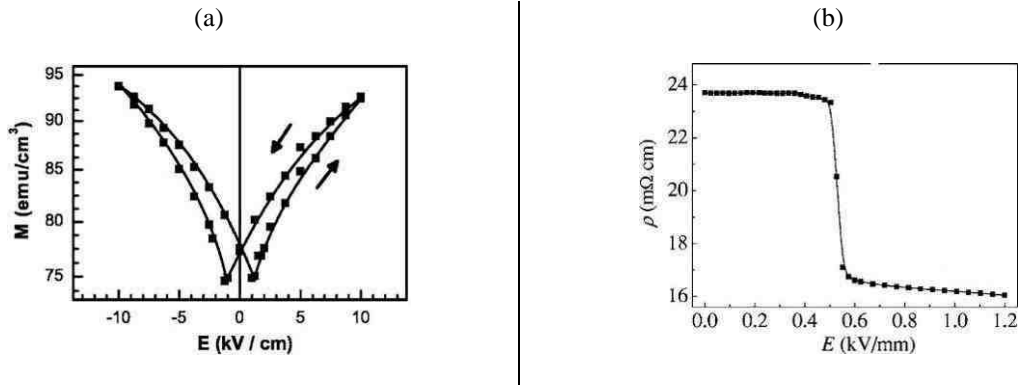


Figure I-31 : Evolution des propriétés physiques d'un film mince de LSMO épitaxié sur un substrat de PMN-PT et soumis à un champ électrique. (a) Evolution de la valeur de l'aimantation pour une valeur de champ magnétique de 0,01 T et une température de 330 K, le pourcentage de titane du substrat est de 0.28 [80] (b) Evolution de la résistivité pour une température de 310 K, le pourcentage de titane du substrat est de 0.32, et l'épaisseur du film est de 50 nm. Le substrat est non polarisé [86].

Cet exemple illustre la dépendance des propriétés physiques à l'évolution des paramètres de maille. Des études décrivant l'évolution du paramètre de maille c en fonction du champ électrique appliqué ont été menées. Elles ont montré que les propriétés d'un film mince de $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.125}\text{MnO}_3$ (LBMO) déposé sur un substrat de PMN-PT varient en fonction du champ électrique. Cette étude met également en avant l'importance de l'état de polarisation du substrat dans l'évolution de la résistance mesurée sur le film mince.

Sur la figure I-32, on observe que l'évolution du paramètre c pour le film mince et le substrat sont quasiment identiques. La déformation du film est intimement liée à celle du substrat. Concernant la résistance de la couche, on voit que, pour un substrat non polarisé initialement, son évolution va marquer un saut brusque (ce qui confirme l'exemple précédent concernant le film mince de LSMO) correspondant au moment de la polarisation de l'échantillon. A l'opposé, si le substrat est au préalable polarisé, ce dernier ne marquera pas de saut et son évolution sera linéaire.

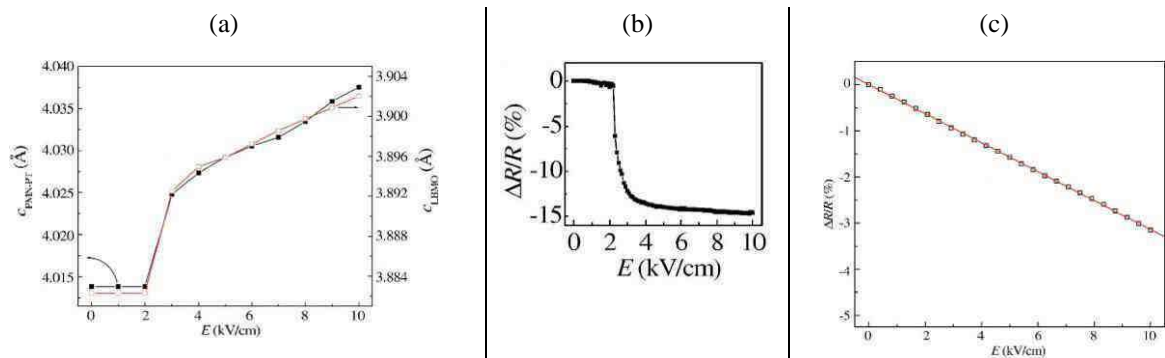


Figure I-32 : Evolution de propriétés d'un film mince de LBMO épitaxié sur un substrat de PMN-PT [87]. Le film qui est en tension a une épaisseur de 35 nm. (a) Evolution du paramètre de maille c du film et du substrat. (b) Evolution de la résistance du film à température ambiante pour un substrat dont l'état initial est non polarisé. (c) Evolution de la résistance du film à température ambiante pour un substrat dont l'état initial est polarisé suivant l'axe positif de c .

A travers ces exemples, nous avons mis en évidence la possibilité de piloter certaines propriétés physiques d'un film mince épitaxié sur un substrat piézoélectrique.

I.5 Objectifs de ce travail de thèse

L'objectif de ce travail consiste à piloter des contraintes. Ce projet a pour but premier d'explorer une façon originale de modifier les contraintes mécaniques à l'interface entre une couche mince et son substrat. Il cherche notamment à démontrer que l'ingénierie des contraintes via un substrat piézoélectrique (déformable par un champ électrique, le cristal utilisé étant le PMN-PT) est viable et permet de moduler d'une manière continue et significative les contraintes dans un matériau déposé en couche mince par MOCVD.

Au début de ce travail, peu d'études concernant la modulation des propriétés physiques d'une couche mince existaient. Le LaNiO_3 qui peut être à la fois électrode du système et objet de l'étude représente un choix intéressant de la famille des nickelates. De plus ce composé permet d'étendre les travaux de K. Dörr vers un matériau conducteur dont on ne connaît aujourd'hui aucune transition de phase en fonction de la température. La synthèse des films sur un substrat piézoélectrique est effectuée par MOCVD et constitue un premier défi. En effet, ce composé n'a pour le moment encore jamais été synthétisé au laboratoire. De plus, une caractérisation fine des substrats utilisés sera réalisée de manière à obtenir une connaissance précise de leurs propriétés physiques.

Une expérience sera effectuée permettant simultanément la caractérisation structurale par spectroscopie Raman et des mesures de transport électronique sur les films. Ce type d'expérience mettant en œuvre la spectroscopie Raman d'oxydes sous champ électrique reste encore rare à l'échelle internationale. Ce montage permet de suivre sensiblement l'effet des contraintes induites par la déformation du substrat sur la structure et surtout sur les propriétés

physiques des films synthétisés, la spectroscopie Raman permettant une caractérisation fine des variations des distorsions de la structure.

Conclusion de chapitre

Nous avons vu lors de ce chapitre que les matériaux à structure pérovskite qui appartiennent à la famille des oxydes fonctionnels constituent une classe vaste, qui adopte des propriétés physiques très intéressantes, et, parfois même, en combine plusieurs à la fois. Un des axes d'étude actuel réside dans le contrôle de ces propriétés par l'intermédiaire de contraintes.

Nous avons pu mettre en avant les différentes méthodes existantes. Certaines, comme le choix du substrat (et donc la variation du paramètre de maille) couplées à un champ électrique appliqué, permettent une modification drastique des propriétés physiques d'un film mince (en passant, par exemple, d'un matériau paraélectrique à ferroélectrique -voir I-4-).

Dans notre étude, c'est la propriété piézoélectrique qui sera mise en avant. Cette dernière permet dans le cas de matériaux à fort coefficient comme le PMN-PT (utilisés comme substrats) des déformations mécaniques importantes, donc une transmission des contraintes pour un film mince épitaxié. De ce fait, les propriétés physiques de la couche synthétisée s'en trouveront modifiées, le contrôle de la valeur du champ imposé permet d'imaginer un contrôle fin de ces propriétés.

Bibliographie du chapitre I

1. C. Thiele, K. Dörr, L. Schultz, E. Beyreuther, and W.-M. Lin, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 2005. **87**, 162512.
2. Duncan.W.Bruce,D.O.H.,RichardI.Walton, *Functionnal oxydes Vol.1 de Inorganic Material series*, ed. 2010, John Wiley & Sons, Ltd.
3. M.L.Medarde, *J Phys Cond Matter*, 1997. **9**: p. 1679-1707.
4. R.H.Mitchell.*Perovskites.Modern.and.ancient*, ed., ed. AlmazPress. 2002.
5. A.M.Glazer, *Acta Crystallographica Section B*, 1972. **28**(11): p. 3384-3392.
6. P.M.Woodward, *Acta Crystallogr. B*, 1997. **53**(1): p. 32-43.
7. P.M.Woodward, *Acta Crystallogr. B*, 1997. **53** (1): p. 44-66.
8. H.A.Jahn and E.Teller, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 1937. **161**(905): p. 220-235.
9. J.G.Bednorz and K.A.Müller, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 1986. **64**(2): p. 189-193.
10. G. B. Pascua, A.V.C., R.V. Sarmago. in *SPP*. 2003. Paris.
11. Schilling, A.; Cantoni, M.; Guo, J. D.; Ott, H. R., *Nature*, 1993. **363**(6424): p. 56-58.
12. M.Brissaud, edited book - *Matériaux piézoélectriques: caractérisation, modélisation et vibration*, ed. Presses.Polytechniques.et.universitaires.Romandes. 2007, INSA Lyon: Lyon.
13. D.Courjon and C.Bainier, edited book - *Le champ proche optique théorie et applications*, 2001, Springer: Besancon.
14. Jin-Gul Hyun, Sangyong Lee, Sung-Dong, Cho Kyung-Wook Paik in *Electronic Components and Technology Conference. Proceedings. 55th*. 2005.
15. F.Jona and G.Shirane., edited book, *Ferroelectric crystals*, 1962, Pergamon Press.
16. V.Nepochatenko, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2010. **74**(9): p. 1209-1211.
17. M.Wang, G.L.Tan, and Q.Zhang, *Journal of the American Ceramic Society*, 2010. **93**(8): p. 2151-2154.
18. M. Chabin, M. Malki, E. Husson et A. Morell, *J. Phys. III France*, 1994. **4**(7): p. 1151-1163.
19. P. Bonneau, P. Garnier, G. Calvarin, *Journal of Solid State Chemistry*, 1991. **91**(2): p. 350-361.
20. Smolenskii.G.A, A.I.Agranovskaya., *Sov.Phys.Tech.Phys.*, 1958, **3**(1380).
21. G.H.Jonker, J.H.V.S., *Physical Review*, 1950. **16**, 337.
22. I.T. Gomes, B.G. Almeida, A.M.L. Lopes, J.P. Araújo, J. Barbosa, J.A. Mendes, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2010. **322**(9-12): p. 1174-1177.
23. J-M Liu, G L Yuan, Q Huang, J Li, C K Ong, Z G Liu and Y W Du, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001. **13**(1): p. 11.
24. Guo-Qiang Gong, Chadwick Canedy, Gang Xiao, Jonathan Z. Sun, Arunava Gupta, and William J. Gallagher, *Applied Physics Letters*, 1995. **67**(12): p. 1783-1785.
25. P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S-W. Cheong, *Physical Review Letters*, 1995. **75**(18): p. 3336-3339.
26. H.Schmid, *Bulletin of Materials Science*, 1994. **17**(7): p. 1411-1414.
27. Fiebig M., *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2005. **38**(8): p. R123.
28. N.A.Spaldin and M.Fiebig, *Science*, 2005. **309**(5733): p. 391-392.
29. Khomskii, D., *Physics*, 2009. **2.20**.

30. P.Singh, M. and W.Prellier, *Philosophical Magazine Letters*, 2007. **87**: **3**: p. 211 — 222.
31. R.M.Hazen, *Scientific American*, 1988. **258**(6): p. 74-81.
32. M.C.Roco, *International Journal of Engineering Education*, 2002. **18**(5).
33. Gaffet, *Actualité et dossier en santé publique* 2008. **64**: p. 18-23.
34. Girardot.C, Weiss.F., and Pignard.S. 2009, Thesis, INP Grenoble: Grenoble.
35. James M. Rondinelli, N.A.S., *Condensed Matter > Materials Science*, 2011. **23**(30): p. 3363-81.
36. Darrell G. Schlom, Long-Qing Chen, Chang-Beom Eom, Karin M. Rabe, Stephen K. Streiffer, Jean-Marc Triscone, *Annual Review of Materials Research*, 2007. **37**(1): p. 589-626.
37. R. Scherwitzl, P.Zubko, C.Lichtensteiger and J-M.Triscone, *Applied Physics Letters*, 2009. **95**(222114).
38. D. M. Kim, C. B. Eoma, V. Nagarajan, J. Ouyang, R. Ramesh, V. Vaithyanathan, and D. G. Schlom, *Applied Physics Letters*, 2006. **88**(142904).
39. S.Guha, A.Madhukar, and K.C.Rajkumar, *Applied Physics Letters*, 1990. **57**(20): p. 2110-2112.
40. H. Munekata, L.L. Chang, S.C. Woronick, Y.H. Kao, et al., *Journal of Crystal Growth*, 1987. **81**(1-4): p. 237-242.
41. T.Jackson and I.Jones, *Journal of Materials Science*, 2009. **44**(19): p. 5288-5296.
42. Y.Zheng, B.Wang, and C.H.Woo, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2007. **55**(8): p. 1661-1676.
43. J.Massies and N.Grandjean, *Physical Review Letters*, 1993. **71**(9): p. 1411-1414.
44. D.J.Eaglesham and M.Cerullo, *Physical Review Letters*, 1990. **64**(16): p. 1943-1946.
45. Junwoo Son, Pouya Moetakef, James M. LeBeau, Daniel Ouellette, Leon Balents, S. James Allen, and Susanne Stemmer, *Applied Physics Letters*, 2010. **96**(062114).
46. J.W.Matthews and A.E.Blakeslee, *Journal of Crystal Growth*, 1974. **27**: p. 118-125.
47. R.Poyato, M.Lourdes.Calzada, and Lorena.Pardo, *Applied Physics Letters*, 2005. **86**(042905).
48. A. K. Pradhan; O. Yasar; R. B. Konda; R. Mundle; M. Bahoura; F. Williams; K. Song; D. R. Sahu, *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers*, 2010. **1**(7646).
49. G.Rey, N.Karst, V.Consonni, C.Jimenez, L.Rapenne, B.Doisneau, C.Ternon, D.Bellet, in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*. 2010.
50. C.Chiamori, J.W.Brown, E.V.Adhiprakasha, E.T.Hantsoo, J.B.Straalsund, N.A.Melosh, and B.L.Pruitt, *Microelectronics journal*, 2008. **39**(2): p.228-236.
51. C. Thiele, K. Dörr, S. Fähler, L. Schultz, D. C. Meyer, A. A. Levin, and P. Paufler, *Appl. Phys. Lett.*, 2005. **87**, **262502**.
52. C.Thiele, K. Dörr, W-M.Lin, K-H.Müller, L.Schultz, *Sensors and Actuators*, 2006. **129**(1-2), **180-183**.
53. A.A.Levin, A.I.Pommrich, T.Weißbach, D.C.Meyer, and O.Bilani-Zeneli, *Journal of Applied Physics*, 2008. **103**(054102).
54. Yunti Pu, Jiliang Zhu, Xiaohong Zhu, Yuansheng Luo, Mingsong Wang, Xuhai Li, Jing Liu, Jianguo Zhu, and Dingquan Xiao, *Journal of Applied Physics*, 2011. **109**(044102).
55. G. Singh, I. Bhaumik, S. Ganesamoorthy, A. K. Karnal, V. S. Tiwari, *Crystal Research and Technology*, 2007. **42**(4): p. 378-383.
56. Du.catalogue.de.*Morgan.Electroceramics*.
57. HAUN M. J.; FURMAN E.; JANG S.J.; MCKINSTRY H. A.; CROSS L.E., *Journal of Applied Physics*, 1987. **62**(8): p. 3331-3338.

58. Kim Yong Kwan; Kim Sang Sub; Shin Hyunjung; Baik Sunggi, Applied Physics Letters, 2004. **84**(25): p. 5085-5087.
59. Elie Lefeuvre, Gaël Sebald, Daniel Guyomar, Mickaël Lallart and Claude Richard, J.Electroceram., 2009. **22**: p. 171-179.
60. X.Yuhuan, edited book - Ferroelectric Materials and Their Applications, Vol. 30 (9b, Part 1). 1991: North-Holland, Pays-Bas.
61. Du.catalogue.de.Microfine.Materials.Technologies.Ltd.
63. S.E.Parka and T.R.Shrouf, American Institute of Physics, 1997. **S0021** (8979).
64. K. J. Choi, M.B., Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L.-Q. Chen, D.G. Schlom, C.B. Eom, Science, 2004. **306**: p. 1005-1009.
65. K.J.Choi, M.Biegalski, Y.L.Li, A.Sharan, J.Schubert, R.Uecker, P.Reiche, Y.B.Chen, X.Q.Pan, V.Gopalan, L-Q.Chen, D.G.Schlom and C.B.Eom, Science, 2004. **306**: p. 1005-1009.
66. Jin-Long Tang, Jun Zhu, Wen-Feng Qin, Jie Xiong and Yan-Rong Li, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2008. **19**(5): p. 466-470.
67. J. H. Haeni, P.I., W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y. L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M. E. Hawley, B. Craigo, A. K. Tagantsev, X. Q. Pan, S. K. Streiffer, L. Q. Chen, S. W. Kirchoefer, J. Levy & D. G. Schlom, Nature, 2004. **430**: p. 758-761.
68. M.Candille and J.M.Saurel, Thin Solid Films, 1980. **65**(1): p. 11-32.
69. B.Mauvernay, in *Science et génie des matériaux*. 2007 - Thesis, Université Toulouse III - Paul Sabatier: Toulouse.
70. W H Tang, C.Y.N., C Y Yau and J Gao, Superconductor Science and Technology, 2000. **13**: p. 580-583.
71. Dillon D. Fong, G. Brian Stephenson, Stephen K. Streiffer, Jeffrey A. Eastman, Orlando Auciello, Paul H. Fuoss and Carol Thompson, Science, 2004. **304**(5677): p. 1650-1653.
72. B.Jaffe, R.S.Roth, and S.Marzullo, Journal of Applied Physics, 1954. **25**(6): p. 809-810.
73. Fujisawa H.; Nakashima S.; Shimizu M.; Niu H. in *Applications of Ferroelectrics. ISAF 98. Proceedings of the Eleventh IEEE*. 1998.
74. R.Pentcheva, M.Huijben, K.Otte, W.E.Pickett, J.E.Kleibeuker, J.Huijben, H.Boschker, D.Kockmann, W.Siemons, G.Koster, H.J.W.Zandvliet, G.Rijnders, D.H.A.Blank, H.Hilgenkamp, and A.Brinkman, Physical Review Letters, 2010. **104**(166804).
75. R Hesper, L Tjeng, A Heeres, G Sawatzky, Physical Review B, 2000. **62**(23): p. 16046-16055.
76. E.Kintisch and R.A.Kerr, Science, 2007. **318**: p. 1846.
77. Can Wang, Q.F.Fang, Z.G.Zhu, A.Q.Jiang, S.Y.Wang, B.L.Cheng, and Z.H.Chen, Applied Physics Letters, 2003. **82**(17): p. 2880-2882.
78. S.Ezhilvalavan, V.D.Samper, and J.Y.Ying, Applied Physics Letters, 2005. **87**(252907).
79. K. Doerr, C.Thiele, J-W.Kim, O.Bilani, K.Nenkov, L.Schultz, Philosophical Magazine Letters, 2007. **87**(3-4): p. 269-278.
80. C.Thiele, K.Dörr, O.Bilani, J.Rödel, and L.Schultz, Physical Review B, 2007. **75**(054408).
81. A.D.Rata, A.Herklotz, K.Nenkov, L.Schultz, and K.Dörr, Physical Review Letters, 2008. **100**(076401).
82. A.Herklotz, A.D.Rata, L.Schultz, and K.Dörr, Physical Review B, 2009. **79**(092409).

83. O Mieth, H Klumbies, V S Vidyarthi, G Gerlach, K Dörr and L M Eng, New Journal of Physics, 2009. **11**(023004).
84. Andreas Herklotz, Johannes D.Plumhof, Armando Rastelli, Oliver G.Schmidt, Ludwig Schultz, and Kathrin Dörr, Journal of Applied Physics, 2010. **108**(094101).
85. K.Dörr, O.Bilani-Zeneli, A.Herklotz, A.D.Rata, K.Boldyreva, J-W.Kim, M.C.Dekker, K.Nenkov, L.Schultz and M.Reibold, The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems, 2009. **71**(3): p. 361-366.
86. R. K. Zheng, J. Wang, X. Y. Zhou, Y. Wang, H. L. W. Chan, C. L. Choy, and H.S.Luo, Journal of Applied Physics, 2006. **99**(123714).
87. Zheng.R.K., Wang.Yu, Chan Helen L.W, Choy Chung-loong, Luo Haosu, Applied Physics Letters, 2008. **92**(082908).

II. Méthodes de caractérisation

Sommaire

II.1	Spectroscopie Raman	43
II.1.1	Principe	43
II.1.2	Dispositif expérimental	45
II.1.3	Les cellules expérimentales	46
II.2	Transport électrique	47
II.2.1	Principe de mesure	47
II.2.2	Dispositif expérimental	49
II.3	Diffraction des rayons X	50
II.3.1	Principe de mesure	50
II.3.2	Configuration « $\theta/2\theta$ »	51
II.3.3	Configuration « Schultz »	51
II.3.4	La figure de pôles	52
II.3.5	Dispositif expérimental	53
II.4	Mesure de biréfringence	54
II.4.1	Principe de mesure	54
II.4.2	Dispositif expérimental	55
II.5	Mesures par microsonde de Castaing	56
II.5.1	Principe de mesure	57
II.5.2	Dispositif expérimental	58
II.6	Microscopie électronique à balayage	58
II.6.1	Principe de mesure	58
II.6.2	Dispositif expérimental	59
	Conclusion de chapitre	60
	Bibliographie du chapitre II	61

II.1 Spectroscopie Raman

Prix Nobel de physique en 1930 pour la découverte de l'effet Raman, Sir Chandrasekhra Venkata Raman a mis en place la spectroscopie Raman qui consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Cette dernière permet d'obtenir un spectre caractéristique des énergies de vibration de l'échantillon.

II.1.1 Principe

La spectroscopie de diffusion Raman est une méthode d'analyse non destructive des matériaux. En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une source lumineuse monochromatique de type laser et d'énergie $E_0 = h\nu_0$ (où h est la constante de Planck et ν_0 la fréquence du rayonnement), il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. On distingue deux types de diffusion (Figure II.1) :

- la diffusion Rayleigh très majoritaire : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde.
- la diffusion Raman où les photons, dans un nombre extrêmement limité (1 sur 100 000 000), ont une interaction avec la matière de type Raman. La lumière diffusée n'a alors pas la même longueur d'onde que la lumière incidente et l'on parle de diffusion inélastique. On observe deux cas :
 - Si la fréquence $\nu_0 - \nu$ du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident ν_0 , il y a perte d'énergie pour le photon, on parle alors de raie Stokes.
 - Si, au contraire, le photon incident est diffusé à une fréquence $\nu_0 + \nu$, il y a gain d'énergie pour le photon, on parle alors de raie anti-Stokes.

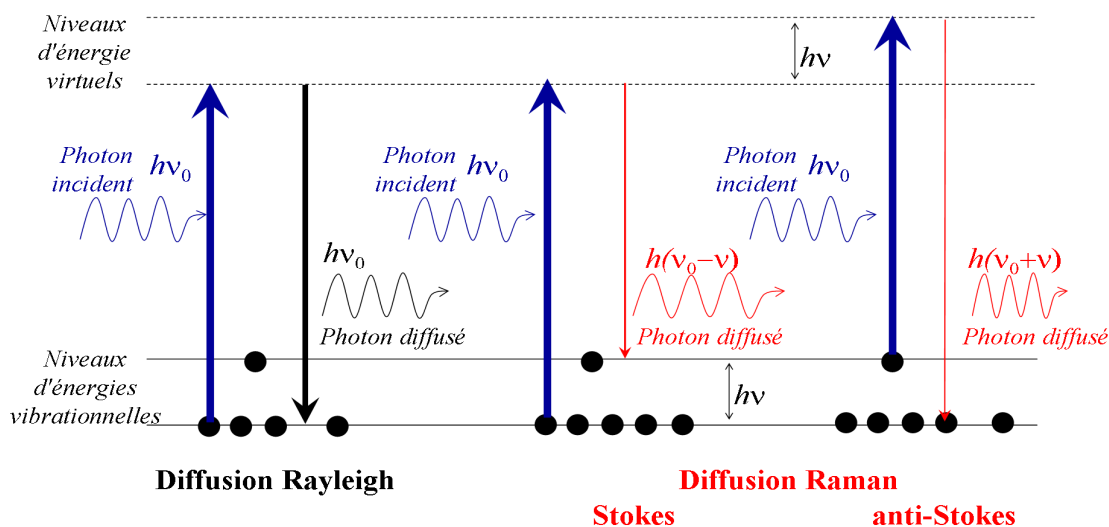


Figure II-1 Types de diffusion de la lumière par la matière

La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée, mais d'autres transitions peuvent être également étudiées. En spectroscopie Raman, on ne considérera pratiquement que les raies Stokes, car ce sont celles de plus grande intensité. Les raies anti-Stokes sont des raies qui ont une intensité qui décroît rapidement lorsque la fréquence ν augmente, car la population du niveau excité diminue (conformément à la loi de répartition de Boltzmann, la probabilité de présence des états excités est très faible). Notons cependant qu'elles pourront être utilisées pour des exemples particuliers comme le cas de fluorescence de l'échantillon ou ce dernier interfère avec les raies Stokes [88]. Le spectre obtenu après analyse présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé (en Hz, nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh). Cette différence d'intensité diffusée est généralement convertie sous forme de nombre d'onde $\bar{\nu}$ exprimé en cm^{-1} et se présente suivant la figure II-2.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (\text{II-1}) \quad \text{Avec } \lambda = \text{longueur d'onde (cm)} / \nu = \text{radiation (Hz)} / c = \text{célérité de la lumière (km/s)}.$$

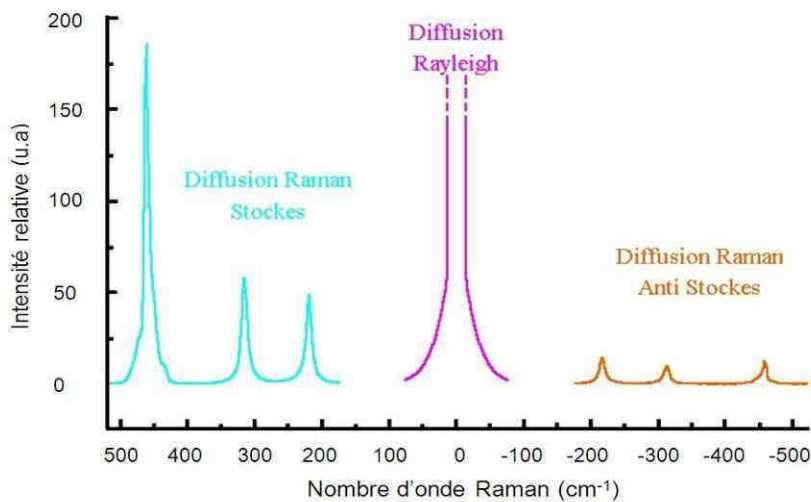


Figure II-2 Représentation des nombres d'onde pour les différents types de diffusion

Différentes sources laser à différentes longueurs d'onde peuvent être utilisées. La valeur du déplacement Raman ne dépend pas de la nature du rayonnement d'excitation (hors condition rare de résonance). Une des caractéristiques de l'analyse Raman est de proposer un spectre spécifique à chaque matériau. Il contient les différents modes de vibration propres au matériau considéré qui représentent son empreinte digitale vibrationnelle. C'est une analyse qui présente une grande facilité de mise en œuvre, une adaptabilité à de nombreux types de matériaux (qui peuvent être hétérogènes ou non, cristallins...), et qui peut être appliquée sur des matériaux de très petite taille avec peu de préparation.

La spectroscopie Raman peut être mise en œuvre à différentes fins :

- Détermination de la nature chimique d'un matériau (incluant les milieux aqueux)
- Etude de la répartition de différents composés (cartographie)
- Détermination du degré de cristallinité
- Analyse de contrainte
- Transitions de phases
- Evolutions structurales
- Couplages : spin-phonons, électrons-phonons, électromagnons etc.

Dans le cadre de ce travail, l'analyse de contraintes qui nous intéresse tout particulièrement sera également largement exploitée en couplant l'analyse Raman à différents paramètres extérieurs comme l'application de la température et/ou d'un champ électrique. Les analyses ont été réalisées en mode micro-Raman (observations avec une résolution spatiale de l'ordre du micromètre) dans une géométrie rétrodiffusée.

II.1.2 Dispositif expérimental

L'ensemble expérimental utilisé en spectroscopie Raman est généralement composé des éléments suivants :

- Un spectromètre : LabRam HORIBA/Jobin-Yvon.
- Un laser pouvant émettre à 3 longueurs d'ondes: 632.817, 514.532, 488.0 nm
- Un microscope : Olympus BX-41 confocal muni d'un objectif x50 LMPlanFi à longue distance ayant une résolution spatiale de $1 \mu\text{m}^2$.
- Un filtre de rejection type notch³.
- Un détecteur de rayonnement type CCD -Charged Coupled_Device- multicanal permettant de recueillir les informations spectrales concernant l'échantillon analysé.
- Un système informatique permettant de recueillir et d'analyser les données obtenues : logiciel Labspec.
- Un porte échantillon.

³ Type de filtre rejetant la diffusion Raleigh

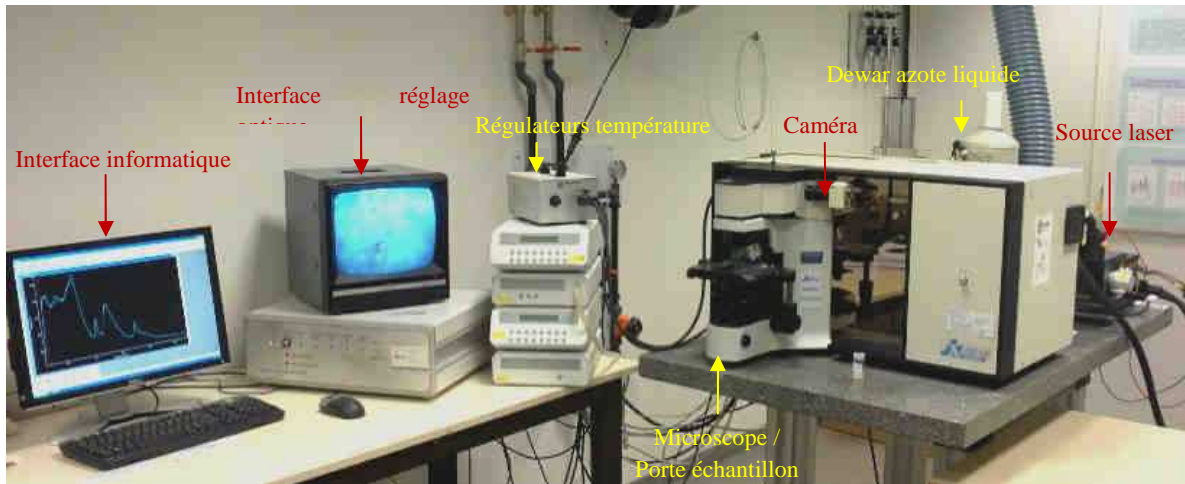


Figure II-3 Photographie du dispositif expérimental utilisé pour les analyses

II.1.3 Les cellules expérimentales

Le porte échantillon qui a été utilisé au cours des différentes analyses est équipé d'une cellule fermée par une fenêtre transparente laissant ainsi passer le laser et les photons rétrodiffusés. Ces cellules sont des cellules commerciales LINKAM permettant d'importantes gammes de température. Pour les hautes températures, la régulation est assurée par un thermocouple ainsi qu'une résistance chauffante située directement sous l'échantillon (le tout est couplé à un circuit d'eau assurant simultanément un refroidissement de l'ensemble). Pour les basses températures, la régulation est obtenue par l'utilisation d'azote liquide.

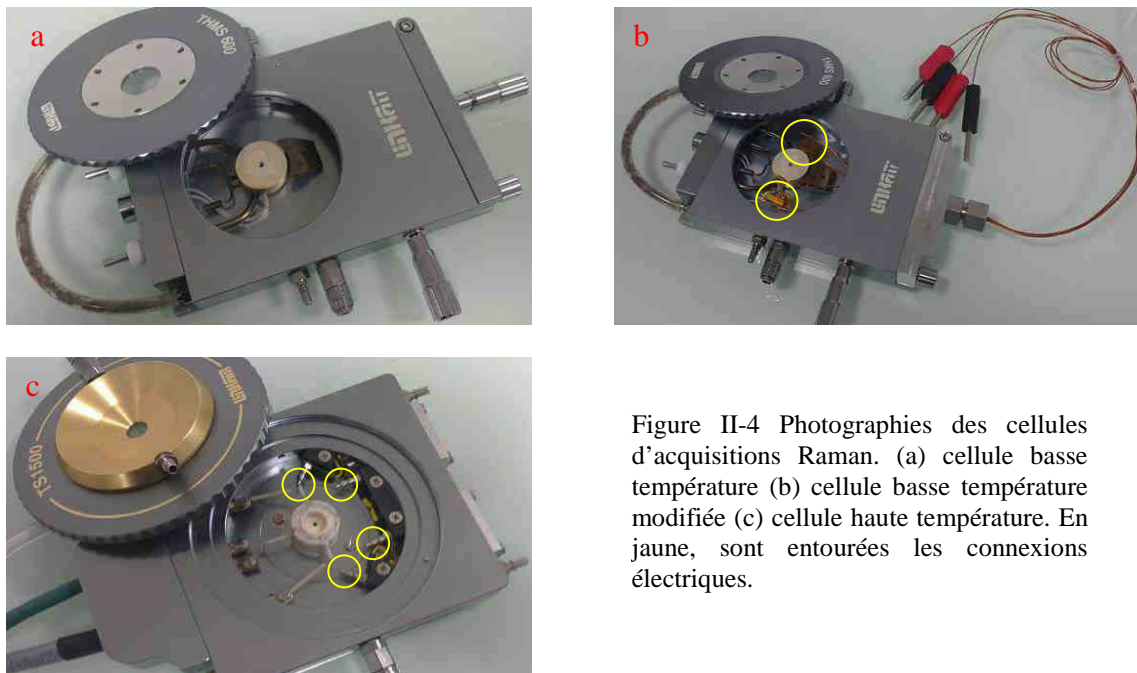


Figure II-4 Photographies des cellules d'acquisitions Raman. (a) cellule basse température (b) cellule basse température modifiée (c) cellule haute température. En jaune, sont entourées les connexions électriques.

Deux cellules ont été utilisées au cours de nos travaux (Figure II-4) :

- Une cellule haute température (T_{amb} à $T = 1500$ °C), équipée de quatre plots de connexion électrique permettant de réaliser simultanément des mesures électriques.
- Une cellule basse température ($T = -193$ °C à $T = 600$ °C) que nous avons modifiée et équipée pour pouvoir réaliser des mesures électriques. Elle permet ainsi grâce à l'usinage d'une nouvelle porte de cellule (respectant les conditions liées à l'étanchéité) d'obtenir des mesures de résistance ou encore d'appliquer de forts champs électriques simultanément à l'analyse Raman. Les contacts électriques créés sont au nombre de quatre.

Les caractérisations Raman ont donc, pour une grande majorité, été couplées simultanément ou singulièrement à une mise sous température, une mise sous champ électrique et/ou une mesure de résistance.

II.2 Transport électrique

II.2.1 Principe de mesure

La résistivité électrique ρ d'un matériau caractérise sa capacité à s'opposer au passage d'un courant électrique, elle est exprimée en $\Omega.m$. La résistivité d'un matériau est déduite de la mesure de sa résistance. Cette dernière lui est propre et indépendante du circuit dans lequel se trouve le matériau, mais dépend des caractéristiques géométriques du matériau (longueur, section).

$$R = \rho \times \frac{L}{S} \quad (II-2)$$

$$D'où \rho = R \times \frac{S}{L} \quad (II-3)$$

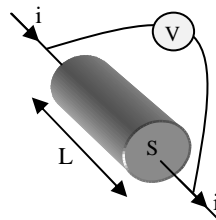


Figure II-5
Configuration
des électrodes
pour la mesure
de résistivité

La mesure de résistance d'un matériau est généralement réalisée sur des éléments massifs dont les dimensions (section S et longueur L – voir figure II-5) sont connues. Avec R obtenue par l'application de la loi d'Ohm ($U = R \times I$) [89] après application d'un courant I (appliqué par l'intermédiaire d'électrodes) à travers le matériau, la valeur de la différence de potentiel U est lue sur un voltmètre. Notons que la résistivité des matériaux dépend de la température. Dans le cas des métaux, elle croît linéairement avec cette dernière. Cette variation est caractérisée par le coefficient de résistivité thermique TCR (en K^{-1}):

$$TCR = \frac{1}{\rho} \times \frac{\partial \rho}{\partial T} \quad (II-4)$$

Les mesures de résistivité réalisées sur des matériaux sous forme de couche mince sont spécifiques à la géométrie du film. En effet, l'épaisseur devenant très faible proportionnellement aux autres dimensions, les électrodes de mesure sont généralement posées sur la surface de l'échantillon. Pour ce type d'analyse, il est possible d'utiliser deux méthodes : la méthode deux pointes et la méthode quatre pointes. La première se contente de mesurer la résistance du film mince entre deux points.

Concernant la deuxième technique, quatre électrodes sont nécessaires. Elle permet notamment de s'affranchir des valeurs de résistance des fils et des contacts surface/échantillon devenant non négligeable devant les valeurs de résistance mesurées. Le principe est le suivant : deux des électrodes injectent un courant i , les deux autres mesurent la différence de potentiel générée. Un amplificateur connecté en série au voltmètre peut être utilisé dans le cas où les tensions mesurées sont très faibles.

Pour les mesures de faible résistivité, il est préférable d'effectuer deux mesures en inversant le sens du courant et d'en faire la moyenne afin d'éliminer l'influence de l'effet thermoélectrique. De ce fait, on peut utiliser un polariseur en sortie du générateur afin de cycloiser le sens du courant et d'éviter la dérive du signal. Notons qu'il est important que la distance entre les points d'application du courant et les points de mesure de tension soient distants d'au moins cinq fois la plus grande dimension de la section, pour que l'écoulement du courant soit uniforme dans la zone de mesure de la résistivité. Dans les mesures effectuées au cours de ces travaux, deux types de connexions électriques électrodes-échantillon ont été utilisées :

- Connexion chimique : une goutte de laque d'argent est déposée au point de contact et permet un bon maintien mécanique après évaporation du solvant
- Contact mécanique où des pointes montées sur ressort viennent appuyer sur le matériau
- Une troisième méthode de contact par microsoudure peut également être mise en œuvre

Deux configurations de mesure ont été utilisées :

- La configuration alignée, les électrodes sont positionnées selon le schéma II-6 : (les distances entre les électrodes sont équivalentes)

Les potentiels en A et B s'expriment par :

$$U(A) = \rho \times \frac{i}{\pi.e} \times \ln(2) + cst \quad (\text{II-5})$$

$$U(B) = \rho \times \frac{i}{\pi.e} \times \ln(1/2) + cst \quad (\text{II-6})$$

$$\text{On obtient: } U = \rho \times \frac{i}{\pi.e} \times \ln(2) \quad (\text{II-7})$$

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} \times e \times R \quad (\text{II-8})$$

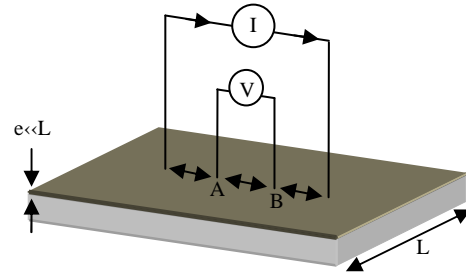


Figure II-6 Schéma de la mesure de résistivité en configuration aligné

- La configuration carré, où comme son nom l'indique, les électrodes sont positionnées selon le schéma II-7 :

Les potentiels en A et B s'expriment par :

$$U(A) = \rho \times \frac{i}{\pi.e} \times \ln(\sqrt{2}) + cst \quad (\text{II-9})$$

$$U(B) = \rho \times \frac{i}{\pi.e} \times \ln(1/\sqrt{2}) + cst \quad (\text{II-10})$$

$$\text{On obtient: } U = \rho \times \frac{i}{2\pi.e} \times \ln(2) \quad (\text{II-11})$$

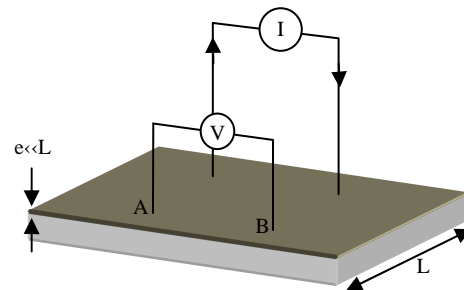


Figure II-7 Schéma de la mesure de résistivité en configuration carré

II.2.2 Dispositif expérimental

Deux types de dispositif correspondant aux deux méthodes de mesure (deux et quatre pointes) ont été utilisés (Figure II-8). L'idée principale de ce travail étant la modulation des propriétés physiques des films minces déposés sur cristaux piézoélectriques, des champs électriques ont été appliqués au substrat et l'évolution de la résistivité des couches minces a été étudiée.

La méthode deux pointes a donc nécessité l'utilisation de quatre contacts afin de permettre simultanément les deux opérations (application du champ et mesure de résistivité). Trois contacts se situent sur la surface de l'échantillon (deux de mesure et un pour le contact source haute tension continue), donc sur la couche mince, et le dernier est situé sous l'échantillon (une couche d'or est déposée entre ce dernier et le substrat pour assurer la continuité électrique lors de l'application de champs). La mesure est réalisée et sa valeur est lue directement sur un multimètre (Keithley modèle 7056-série 2400). La méthode quatre pointes est composée d'une platine (Lucas Labs –Resistivity system Pro4-4000) équipée d'un bras mobile contenant les quatre électrodes de mesure. Le contact des pointes se fait

mécaniquement par l'opérateur. La platine est reliée à l'appareil Keithley ainsi qu'à une interface informatique.

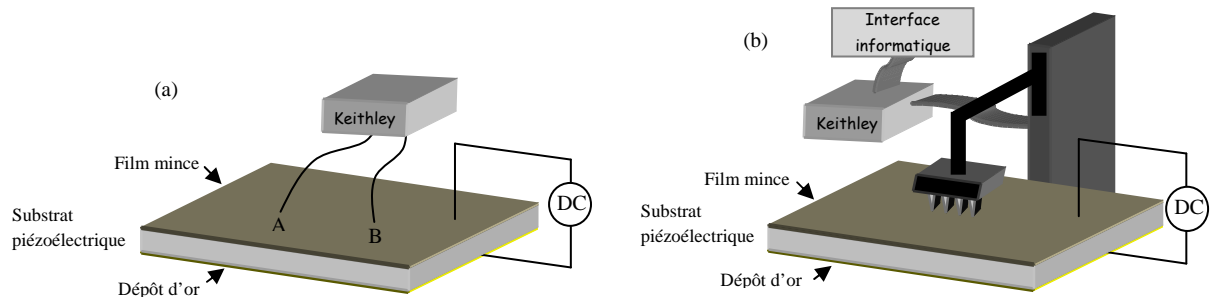


Figure II-8 Schéma du dispositif de mesure de résistivité pour une configuration deux pointes (a) et quatre pointes (b)

II.3 Diffraction des rayons X

II.3.1 Principe de mesure

La diffraction est le résultat de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Cette notion d'interférence prend toute son ampleur lorsque l'objet a une structure périodique. Une des méthodes consiste à irradier l'échantillon avec des rayons X monochromatiques et à mesurer l'intensité des rayons X diffusés élastiquement dans une direction donnée. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux. L'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de « diffraction ». Les angles pour lesquels les interférences sont constructives obéissent à la loi de Bragg :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = \lambda \quad (\text{II-12}) \quad \text{où} \quad d_{hkl} \text{ est la distance interréticulaire d'une famille de plans (hkl)}$$

λ est la longueur d'onde utilisée

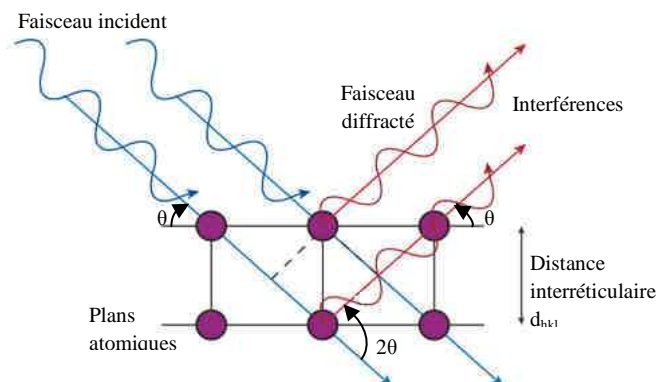


Figure II-9 Représentation des conditions de Bragg dans un cristal

II.3.2 Configuration « $\theta/2\theta$ »

La diffraction des rayons X permet d'obtenir des informations sur la qualité cristalline des films minces. L'utilisation d'un diffractomètre en configuration géométrique $\theta/2\theta$ nous permet de vérifier l'identité de la phase déposée ainsi que l'existence d'une potentielle orientation préférentielle du film. Toutes les couches minces élaborées ont été analysées par diffraction des rayons X dans cette configuration pour vérifier la présence de la phase pérovskite LaNiO_3 , contrôler l'orientation du film et, également, la présence d'éventuelles impuretés. Dans une géométrie de $\theta/2\theta$, seules les familles de plans cristallins orientées parallèlement à la surface de l'échantillon diffractent. Par conséquent, dans le cas d'un film texturé, un nombre restreint de plans diffractent.

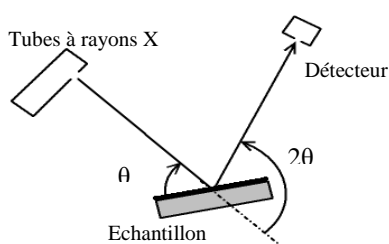


Figure II-10 Principe de la XRD en configuration de mesure $\theta/2\theta$

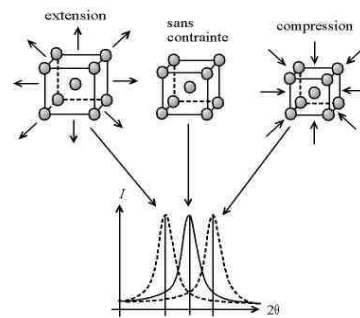


Figure II-11 Déplacement des pics de diffraction en fonction de la contrainte de l'échantillon

Notons que dans le cas de l'ingénierie des films minces, le différentiel des paramètres de maille entre le film mince et le substrat est directement visible sur le diagramme de diffraction du film. Comme l'illustre la figure II-10, on peut alors observer un déplacement des pics vers les θ inférieurs, dans le cas d'une extension, et vers les θ supérieurs, dans le cas d'une compression.

II.3.3 Configuration « Schultz » :

L'analyse sur d'autres plans de diffraction du film nécessite l'utilisation d'un goniomètre de texture qui permet d'incliner l'échantillon autour des 3 axes de rotation : φ , χ et ω et de placer ainsi l'échantillon en condition de diffraction pour des plans (hkl) non parallèles à la surface. Les mesures classiquement effectuées dans cette configuration sont :

Des ω -scan (ou « rocking curve ») : lorsqu'un film possède une orientation préférentielle perpendiculairement à la surface du substrat, une analyse en ω -scan permet d'accéder à la distribution angulaire moyenne de l'axe d'orientation préférentielle des cristallites par rapport à la normale du substrat.

Des φ -scan : réaliser un φ -scan consiste à faire balayer l'angle φ précédemment défini sur un domaine angulaire déterminé, les angles 2θ et χ étant fixés. Il s'agit par conséquent d'une coupe à χ constant de la mesure réalisée pour la figure de pôles (voir paragraphe suivant). Pour un matériau dont la croissance s'avère épitaxiale, l'analyse en φ -scan renseigne sur l'orientation dans le plan et permet d'accéder aux relations épitaxiales entre le film et le substrat.

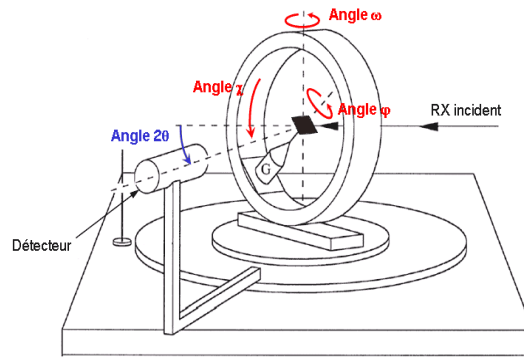


Figure II-12 Représentation d'un goniomètre de texture et des différents angles de mesure

II.3.4 La figure de pôles

L'analyse de texture d'un échantillon consiste à déterminer la répartition des orientations cristallographiques de ses cristallites. Les propriétés physiques d'un matériau peuvent en effet dépendre de la direction dans laquelle est effectuée la mesure ; un échantillon polycristallin pour lequel l'orientation des cristallites sera aléatoire présentera des propriétés macroscopiques isotropes, propriétés qui deviennent anisotropes si l'échantillon est texturé. Aussi la texture joue-t-elle souvent un rôle important dans l'utilisation d'un matériau : laminage de tôles pour augmenter la tenue mécanique, orientation des grains d'un aimant pour augmenter son moment, par exemple.

L'outil essentiel pour l'étude macroscopique de l'orientation à l'échelle microscopique de cristallites dans un échantillon est la figure de pôles.

- Principe :

Une figure de pôles s'établit pour un angle de Bragg $2\theta_{hkl}$ donné, c'est-à-dire pour une famille de plans $\{hkl\}$ donnée, la direction du vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ étant donc fixée. Le but est d'amener en position tous les plans (hkl) de la famille considérée, c'est-à-dire de faire coïncider leur normale avec \vec{q} . Comme en configuration de Schultz, ces mesures sont réalisées grâce à un goniomètre de texture. L'intensité diffractée $I(\chi, \varphi)$ recueillie par le détecteur est proportionnelle au volume des cristallites des plans (hkl) correspondant aux angles θ , χ et φ .

- Projection stéréographique :

La figure de pôles s'obtient par projection stéréographique sur un plan de l'échantillon des points P, extrémités des vecteurs de diffusion \vec{q} , affectés des intensités correspondantes $I(\chi, \varphi)$. La figure II-13 illustre le principe de la projection d'un point P_1 de l'hémisphère nord de la sphère d'Ewald de rayon R en un point P_1' , intersection de la droite joignant le point P au pôle sud de la sphère avec le plan équatorial.

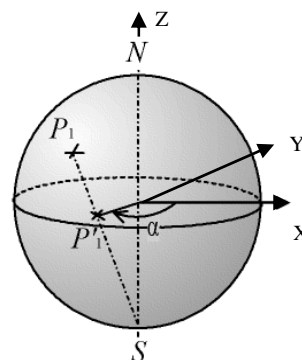


Figure II-13 Projection stéréographique d'un point P en un pôle P'

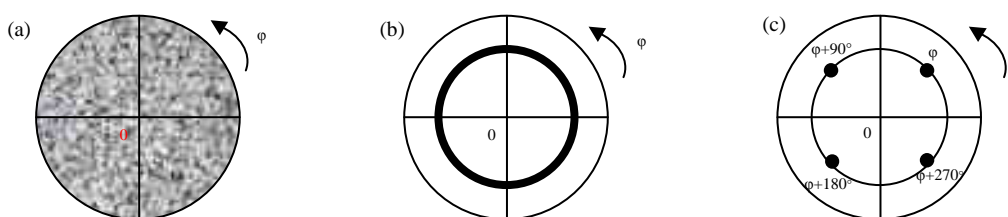


Figure II-14 Types de figures de pôles selon l'organisation cristalline de l'échantillon, non texturé (a), texture de fibre (b) et texture 3D (c)

Pour un échantillon polycristallin sans texture particulière, les plans diffractent avec une intensité égale quels que soient les angles φ et χ , ce qui donne une intensité identique sur toute la surface de la figure (a). Lorsque l'axe \vec{a} des cristallites est parallèle à la direction Oz tandis que l'orientation dans le plan du film est aléatoire, les pôles sont répartis sur une couronne : il s'agit d'une texture de fibre (b). Enfin lorsque l'axe \vec{a} est parallèle à la direction Oz et que, dans le plan du film, les axes \vec{b} et \vec{c} sont eux aussi parallèles aux directions Ox et Oy, la figure présente des pôles d'intensité non nulle uniquement pour certaines positions en φ et χ : il s'agit d'une texture 3D correspondant à une croissance épitaxiale (c).

II.3.5 Dispositif expérimental

La figure II-15 illustre les appareils de diffraction utilisés lors de ces travaux. Les deux appareils se situent au LMGP. En mode $\theta/2\theta$ le diffractomètre est un BRUKER D8 Advance série (tension d'accélération de 40 kV, courant 40 mA) utilisant la longueur d'onde du cuivre $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1.54056 \text{ \AA}$. Il est équipé d'un monochromateur primaire en germanium. Les échantillons sont gérés par un passeur automatique d'échantillon à 90 positions (rotation d'échantillon à 15 tours par min).

Concernant les figures de pôles, le diffractomètre mis en œuvre est un diffractomètre SIEMENS Kristalloflex composé d'un tube au cuivre ; les longueurs d'onde émises sont $\text{K}\alpha$ et

$K\beta$ (1,392 Å). L'utilisation d'un tel diffractomètre 4-cercles automatique permet la réalisation d'une cartographie 3-D complète et relativement rapide. Les études réalisées grâce à ces deux appareils ont porté sur des échantillons de films minces de LaNiO_3 , d'épaisseur comprise entre 150 et 300 nm déposés sur différents substrats.

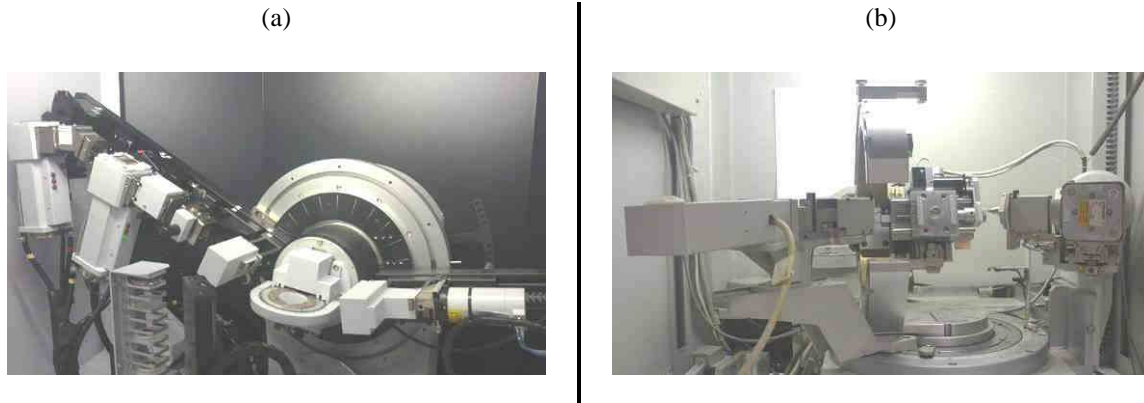


Figure II-15 Photographies des appareils de diffraction X utilisés pour les analyses (a) BRUKER D8 Advance série utilisé pour les analyses en mode $\theta/2\theta$ (b) SIEMENS Kristalloflex utilisé pour les analyses en mode figures de pôles

II.4 Mesure de biréfringence

La mesure de biréfringence est une méthode d'analyse des matériaux transparents qui permet notamment l'observation des parois de domaines présents dans la matière en fonction d'un paramètre externe. La biréfringence permet également de détecter des transitions de phase. Dans notre étude, la mesure de biréfringence a été utilisée dans le but de caractériser les substrats de PMN-PT transparents.

II.4.1 Principe de mesure

La biréfringence est la propriété optique des corps anisotropes (ou biréfringents) à diviser en deux rayons transmis un rayon lumineux incident. L'un des deux rayons réfractés sort du corps anisotrope avec un certain retard par rapport à l'autre. Ce décalage dépend de la différence entre les indices de réfraction du matériau et de l'épaisseur traversée. On appelle biréfringence δ la différence des indices $\delta = n_2 - n_1$.

La biréfringence est présente dans un large éventail de matériaux, comprenant les cristaux (sauf ceux de symétrie cubique), mais également les cristaux liquides ou encore certains plastiques. La biréfringence observée à l'aide d'un microscope polarisant traditionnel découle d'une combinaison de trois effets : la répartition de l'intensité de la lumière à travers l'échantillon, l'ampleur de la biréfringence ($\sin\delta$) et l'orientation de l'indice (φ) (angle formé entre l'horizontale choisie par convention et l'axe lent de la section de l'ellipse définie sur la figure II-16-b).

En microscopie en lumière polarisée, on place l'échantillon entre un polariseur et un analyseur afin de détecter les variations de polarisation de la lumière après la traversée de l'échantillon (on parle de transmission sur l'échantillon transparent). Cette technique est très utile pour l'observation de domaines, de transition de phase, d'homogénéité optique. Malgré la simplicité d'utilisation, les mesures de biréfringence sont souvent considérées comme qualitatives et, à tort, non quantitatives.

$$\delta = k\Delta n.L \quad (\text{II-13}) \quad \text{avec } L = \text{trajectoire de la lumière}$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (\text{II-14}) \quad \lambda = \text{longueur d'onde}$$

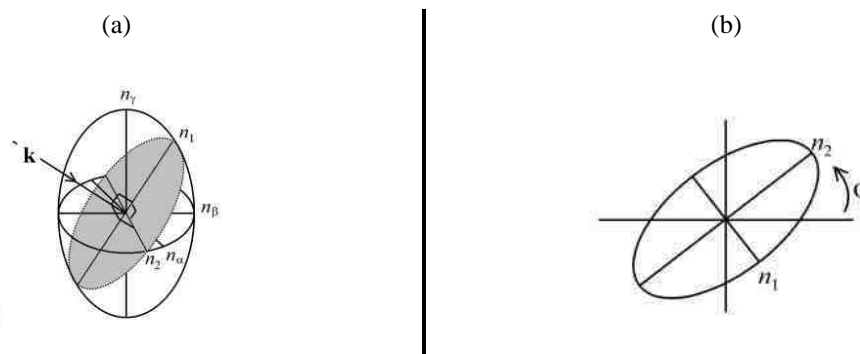


Figure II-16 : [90] a) représentation des trois indices de réfraction n_α , n_β et n_γ . Le vecteur d'onde k qui représente le faisceau de lumière est décrit par sa double réfraction $n_2 - n_1$ (b) orientation de l'indice ou angle d'extinction ϕ

Pour obtenir une image exacte de la biréfringence et déterminer sa valeur, il est nécessaire de faire tourner l'échantillon dans un certain nombre de positions. Portée par les travaux menés par le professeur A.M. Glazer [91] à l'Université d'Oxford au Royaume-Uni, la relation entre la structure cristalline et les propriétés physiques a profité d'une approche nouvelle dans le domaine de l'imagerie de biréfringence. La technique d'analyse Metripol capable d'analyser et de quantifier la biréfringence a été mise au point. Le microscope produit des données quantitatives de biréfringence des échantillons sous forme d'images en quelques secondes.

II.4.2 Dispositif expérimental

Le système est composé d'un microscope polarisant et d'un polariseur rotatif (Figure II-17). Une lumière monochromatique est utilisée et les images sont recueillies à l'aide d'une caméra CCD à différents angles de rotation du polariseur, ce qui permet de séparer la biréfringence, l'orientation et la transparence. Une interface informatique est utilisée pour contrôler le processus de mesure et l'analyse des images qui en résultent.

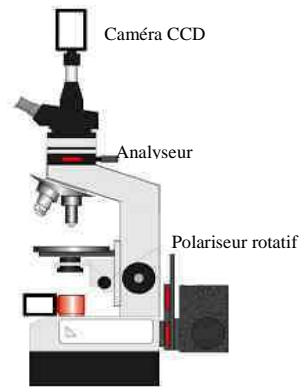


Figure II-17 Système de mesure de biréfringence

Le logiciel génère trois images distinctes : la répartition de l'intensité de la lumière à travers l'échantillon, l'ampleur de la biréfringence ($\sin\delta$) et l'orientation de l'indice (φ).

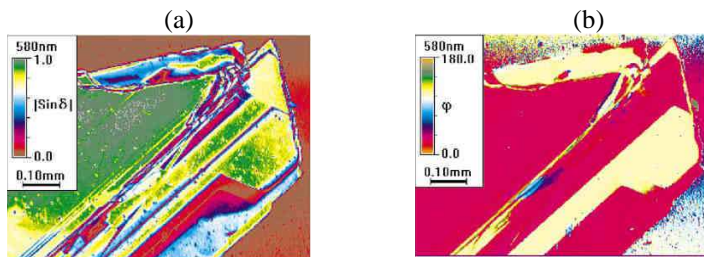


Figure II-18 : Exemple d'un échantillon de gypse composé d'un gradient d'épaisseur (a) ampleur de la biréfringence ($\sin\delta$) (b) orientation de l'indice φ [90].

La biréfringence permet d'observer tout type de transition, notamment les transitions de phase. D'autres paramètres peuvent bien entendu intervenir durant l'acquisition. C'est ainsi que des mesures sous champ électrique ont été réalisées. Grâce à cet outil, l'organisation cristallographique ainsi que l'orientation des parois de domaines peuvent être directement observées durant leur évolution.

II.5 Mesures par microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing ou WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) est une méthode d'analyse élémentaire inventée en 1951 par R. Castaing. Elle consiste à bombarder un échantillon avec des électrons, et à analyser le spectre des rayons X émis par l'échantillon sous cette sollicitation. Elle permet l'analyse chimique quantitative à l'échelle du micromètre cube des éléments compris entre le bore et l'uranium par comparaison à des étalons.

II.5.1 Principe de mesure

La microsonde électronique est un microscope spécialisé pour la détection des émissions X et la microanalyse quantitative. L'analyse X locale nécessite:

- Un courant de sonde fort et stabilisé
- Une position précise de la surface excitée sur l'axe vertical : un microscope optique est intégré à l'appareil, son objectif étant logé à l'intérieur de la lentille électronique objectif
- Une résolution élevée qui est atteinte en utilisant des spectromètres à dispersion de longueur d'onde sous vide primaire.

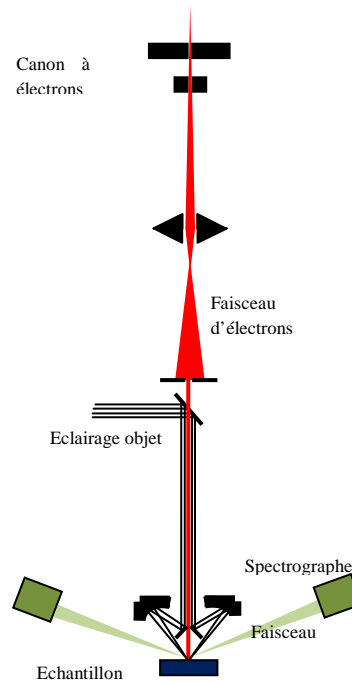


Figure II-19
Représentation
schématique d'une
microsonde de
Castaing.

Le principe de la microsonde de Castaing dans laquelle le faisceau des électrons est focalisé sur une toute petite surface de l'échantillon cible est le suivant [92] : le faisceau d'électrons éjecte un électron d'une couche interne d'un atome de l'échantillon et le remplacement de l'électron perdu par un électron d'une couche externe est accompagné d'une émission d'énergie sous forme de rayons X.

Dans le spectre d'émission, il est possible d'identifier les pics caractéristiques des éléments contenus dans la cible. Les longueurs d'onde de ces pics sont fonction des numéros atomiques des éléments et permettent donc d'identifier les éléments présents. De plus, les intensités des pics peuvent être exploitées pour déterminer les quantités respectives. Deux types d'analyses existent,

- L'analyse qualitative qui se décompose comme suit :
 - Le spectre X : c'est un moyen très rapide d'évaluer la composition chimique d'un matériau, en identifiant et en quantifiant les éléments qui le composent par des raies caractéristiques
 - La cartographie X : elle permet de déterminer sur l'image du matériau observé la distribution spatiale des différents éléments détectés. C'est le mode image.

- L'analyse quantitative : elle est obtenue à partir du traitement d'un spectre dont toutes les raies des éléments sont identifiées. Elle donne la concentration en pourcentage massique ou en pourcentage atomique. Il est possible de normaliser la quantification aux seuls éléments sélectionnés. La concentration des éléments est déterminée par le rapport du nombre d'impulsions pour l'élément dans l'échantillon et celui d'un standard de composition similaire analysé dans les mêmes conditions instrumentales.

Une méthode n'utilisant pas de standards (semi-quantitative) est employée lorsque ceux-ci ne sont pas disponibles. Cette méthode est basée sur un calcul des concentrations d'un standard théorique. Les variables instrumentales sont : la tension d'accélération, le diamètre du faisceau, la distance de travail.

II.5.2 Dispositif expérimental

La microsonde mise en œuvre pour l'analyse des échantillons produits au cours de ces travaux fait partie du CMTC (Consortium des Moyens Technologiques Communs de Grenoble-INP). C'est un modèle SX50 de marque CAMECA. Elle est équipée de 4 spectromètres verticaux avec cristaux LiF, TAP, PET ainsi que des monochromateurs multicouches pour l'analyse d'éléments légers. La microsonde est également équipée d'un système d'analyse EDS (X-Ray Energy Dispersive Spectrometry) et d'un système anti-contamination (piège à azote liquide + fuite d'oxygène).

II.6 Microscopie électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage (MEB) est un outil aujourd'hui largement utilisé permettant l'observation de la morphologie, l'état de surface, la composition chimique ainsi que l'épaisseur de l'échantillon.

II.6.1 Principe de mesure

La morphologie de surface ainsi que l'épaisseur des échantillons réalisés au cours de cette étude ont été observées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). L'imagerie MEB permet d'obtenir des images à fort grossissement de la surface des échantillons. Un faisceau d'électrons est focalisé sur la surface du matériau à l'aide d'un jeu de lentilles électromagnétiques, ce qui entraîne l'émission d'électrons du matériau irradié. Un détecteur va alors capter ces électrons émis et retranscrire un signal modulé par le nombre d'électrons reçus depuis un point d'impact du faisceau. Pour former une image, le faisceau va balayer une zone de l'échantillon afin que les différents points d'impact forment chacun un point de l'image obtenue.

Deux types d'électrons sont analysés en MEB : les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Les électrons secondaires proviennent de l'ionisation des atomes sous l'effet du faisceau incident, donc d'électrons expulsés depuis le nuage électronique d'un atome. Les électrons rétrodiffusés résultent quant à eux d'une interaction élastique entre les électrons du faisceau incident et les noyaux des atomes du matériau, aboutissant à la réémission des électrons incident dans une direction proche de leur direction d'origine.

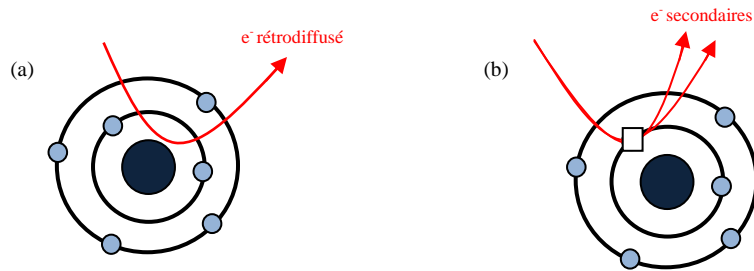


Figure II-20 Génération d'électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b) suite à l'interaction entre un faisceau électronique incident et la matière.

II.6.2 Dispositif expérimental

Certaines images de microscopie électronique à balayage présentées dans ce travail ont été réalisées au LMGP (Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique) sur un microscope Quanta FEG 250. Il s'agit d'un Microscopie Electronique à Balayage Environnemental (MEBE) utilisant un canon à effet de champ (Field Electron Gun ; MEBE-FEG par abus de langage franco-anglais). Cette variante permet d'augmenter le pouvoir de résolution, dont l'ordre de grandeur passe de la dizaine de nanomètres dans le cas d'un MEB classique à environ 3 nm dans le cas d'un MEB-FEG. Les autres images ont été obtenues à l'aide d'un MEB FEG Zeiss ultra⁺ PTA (plate forme technologique amont).

Conclusion de chapitre

Au travers de ce chapitre, nous avons abordé les différentes techniques de caractérisation qui seront utilisées au cours de cette étude. Si certaines techniques apparaissent comme tout à fait courantes (pensons au MEB, à la DRX ou encore la microsonde), d'autres comme le microscope à biréfringence ainsi que la spectroscopie Raman le sont moins. La microscopie à biréfringence permet de visualiser sous forme d'une image directe de l'échantillon les transitions de phase. Concernant la spectroscopie Raman, qui permet d'analyser les différents états vibrationnels des échantillons, des améliorations apportées aux cellules d'analyses permettront de caractériser les matériaux sous l'application d'un champ électrique et d'une température.

Bibliographie du chapitre II

88. Douglas A. Skoog, F.J.H., Timothy A. Nieman, edited book - Principles of Instrumental Analysis, Fifth Edition, ed. H.B. Company. 1998.
89. G.S.Ohm, edited book - Die galvanische Kette mathematisch bearbeitet, 1827.
90. MA Geday, W Kaminsky, JG Lewis, AM Glazer, Journal of Microscopy, 2000. **198**(1): p. 1-9.
91. I.G.Wood and A.M.Glazer, Journal of Applied Crystallography, 1980. **13**(3): p. 217-223.
92. Mendham Denney and Barnes Thomas, edited book - Vogel's Quantitative Chemical Analysis, Vol. 6th. 2000, Pearson Education Limited.

III. Les Substrats PMN-PT

Sommaire

III.1	Introduction	63
III.2	Caractérisation physicochimique des compositions étudiées	66
III.2.1	Mesures de microsonde	67
III.2.2	Mesure de biréfringence	68
III.2.3	Diffraction des rayons X en mode $\theta/2\theta$	72
III.2.4	Mesures de spectroscopie Raman	76
	Conclusion de chapitre	79
	Bibliographie du chapitre III	80

III.1 Introduction

Les céramiques piézoélectriques sont largement utilisées comme matériaux actifs d'actionneurs et de capteurs [93]. Leur champ d'application couvre les domaines de l'environnement, des systèmes d'information, des instruments médicaux etc. Un intérêt particulier a été porté à une famille de pérovskites complexes $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) à base de relaxeurs ferroélectriques [94-96] synthétisés sous la forme de cristaux.

Le PMN-PT est un matériau solide qui associe un relaxeur, le PMN, à un ferroélectrique classique, le PT. La substitution avec le titane a pour effet de modifier profondément le comportement du PMN et sa structure cristallographique. Ce matériau possède un coefficient de couplage électromécanique k_{33}^4 de l'ordre de 0.9, surpassant celui des matériaux utilisés actuellement dans l'industrie, comme $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$, où $k_{33} = 0.7$. Le PMN-PT transite spontanément vers une phase paraélectrique à sa T_c qui dépend de la composition en titane (Figure III-1).

Du fait des particularités de comportement ferroélectrique relaxeur du PMN, son diagramme de phase prête encore à controverse [97]. Il est donc possible de trouver des versions légèrement différentes dans la littérature, en fonction de la nature des données recueillies. La figure III-1 montre un diagramme construit à partir de données structurales basées sur des résultats de diffraction des rayons X. La substitution en titane modifie la structure cristallographique du matériau. La région particulière de transition entre la phase rhomboédrique et la phase quadratique appelée zone morphotropique (MPB pour *morphotropic phase boundary*) serait, selon les dernières études, une phase monoclinique [98] ; d'autres équipes énoncent la présence simultanée d'une phase rhomboédrique et quadratique [99].

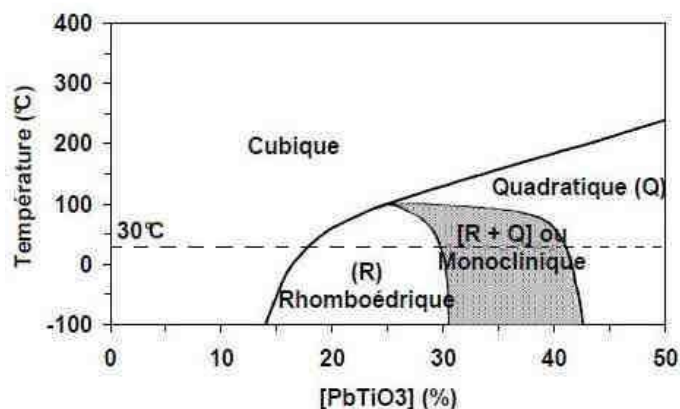


Figure III-1 : Diagramme de phases du composé PMN-PT construit à partir de données structurales [99]

⁴ Coefficient de couplage électromécanique, il traduit la faculté d'un matériau piézoélectrique à transformer l'énergie mécanique qu'il reçoit en énergie électrique et inversement

Dans la suite de notre étude, nous nous baserons essentiellement sur un diagramme de phase publié par B. Noheda en 2002 [100] (Figure III.2-b), qui est une mise à jour d'une étude qu'elle avait précédemment réalisée (Figure III.2-a) en 2001 [101]. Ces travaux sont eux même adaptés d'une étude réalisée en 1990 par T. R. Shrouf [102]. Aujourd'hui encore, il est largement utilisé [103] et fait partie de ceux faisant référence. Plus récemment, on peut citer les travaux de V.A. Shuvaeva, A.M. Glazer et D. Zekria qui ont étudié de près la zone morphotropique grâce à des investigations en microscopie optique [104].

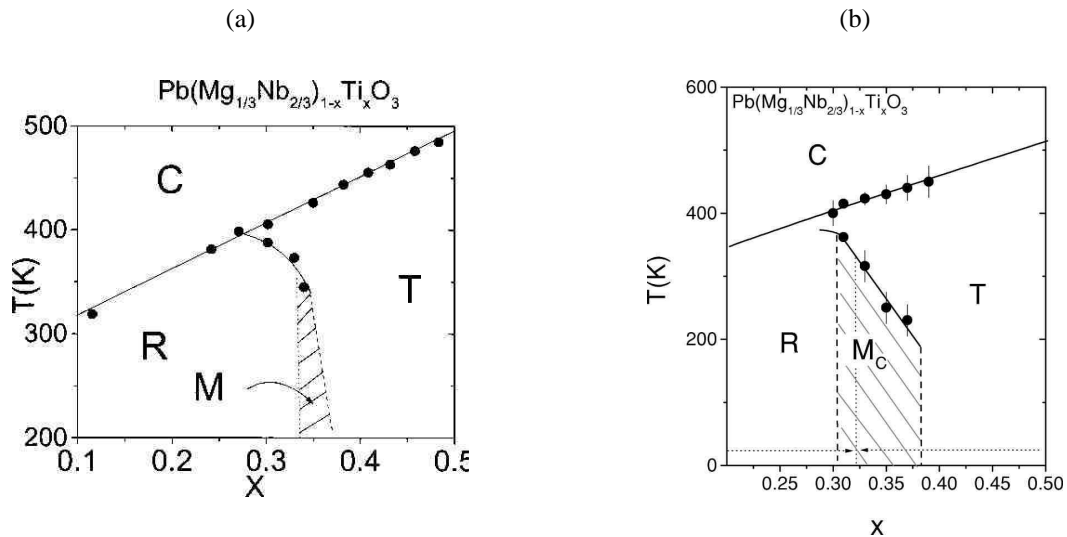


Figure III-2 : Diagramme de phase du PMN-PT en solution solide. (a) Les régions nommées C, R, et T correspondent respectivement à la structure cubique, rhomboédrique et tétragonale. La zone hachurée correspond à la zone morphotropique [101]. (b) Mise à jour des limites de la zone morphotropique du diagramme. Etude réalisée en 2002 [100].

Le PMN-PT peut donc, en fonction du pourcentage de titane, adopter plusieurs structures cristallographiques qui sont représentées sur la figure III-3. Dans la suite de notre étude nous raisonnerons dans une configuration pseudo-cubique. La structure rhomboédrique ainsi que la structure hexagonale peuvent être décrites dans une maille pseudo-cubique, le passage de l'une à l'autre se fait par l'intermédiaire d'équations (III-1, III-2, III-3, et III-4) qui donnent accès aux valeurs des raies et des paramètres de maille des structures.

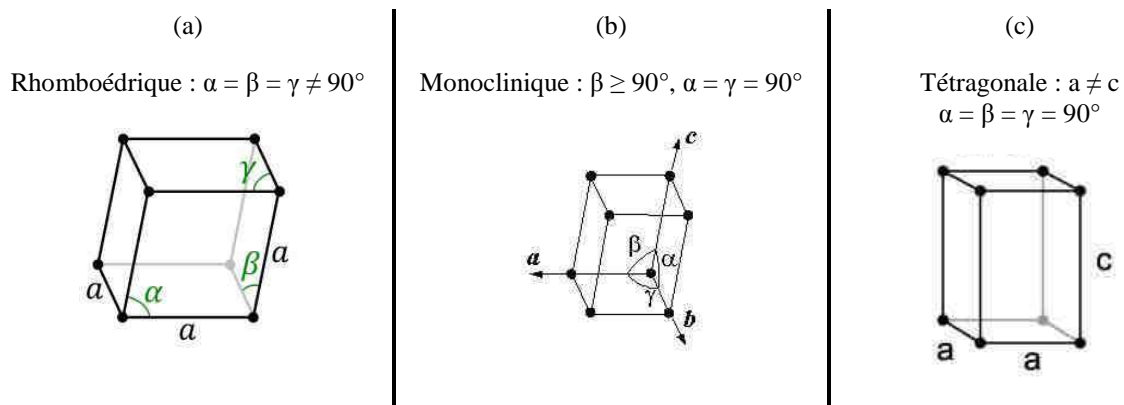


Figure III-3 : représentation schématique des structures cristallographiques pouvant être adoptées par le PMN-PT avec (a) structure rhomboédrique (b) structure monoclinique (c) structure tétragonale

$$\text{Rhomboédrique vers pseudo cubique : } \begin{pmatrix} \vec{a}_{p-c} \\ \vec{b}_{p-c} \\ \vec{c}_{p-c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \vec{a}_{r\text{hom}bo.} \\ \vec{b}_{r\text{hom}bo} \\ \vec{c}_{r\text{hom}bo} \end{pmatrix} \quad \text{Équation III-1}$$

$$\text{Hexagonale vers pseudo cubique : } \begin{pmatrix} \vec{a}_{p-c} \\ \vec{b}_{p-c} \\ \vec{c}_{p-c} \end{pmatrix} = \frac{1}{6} \times \begin{pmatrix} -4 & -2 & 1 \\ 2 & -2 & 1 \\ 2 & 4 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \vec{a}_{hexa} \\ \vec{b}_{hexa} \\ \vec{c}_{hexa} \end{pmatrix} \quad \text{Équation III-2}$$

$$a_{r\text{hom}} = b_{r\text{hom}} = c_{r\text{hom}} = \frac{\sqrt{3a_{hexa}^2 + c_{hexa}^2}}{3} \quad \text{Équation III-3}$$

$$a_{pc} = b_{pc} = c_{pc} = \frac{1}{6} \times \sqrt{12 \times a_{hexa}^2 + c_{hexa}^2} \quad \text{Équation III-4}$$

La composition en titane du cristal a une importance capitale sur les propriétés physiques. En effet, on peut observer sur la figure III-4 l'impact de la composition sur le cycle d'hystérésis ainsi que sur la déformation. On remarque que la composition qui offre une déformation ainsi qu'une polarisation spontanée maximales correspond à $x = 0.30$. Le caractère électromécanique du PMN-PT évolue progressivement depuis un caractère électrostrictif⁵ faiblement hystérétique à un caractère piézoélectrique présentant une hystérésis plus marquée.

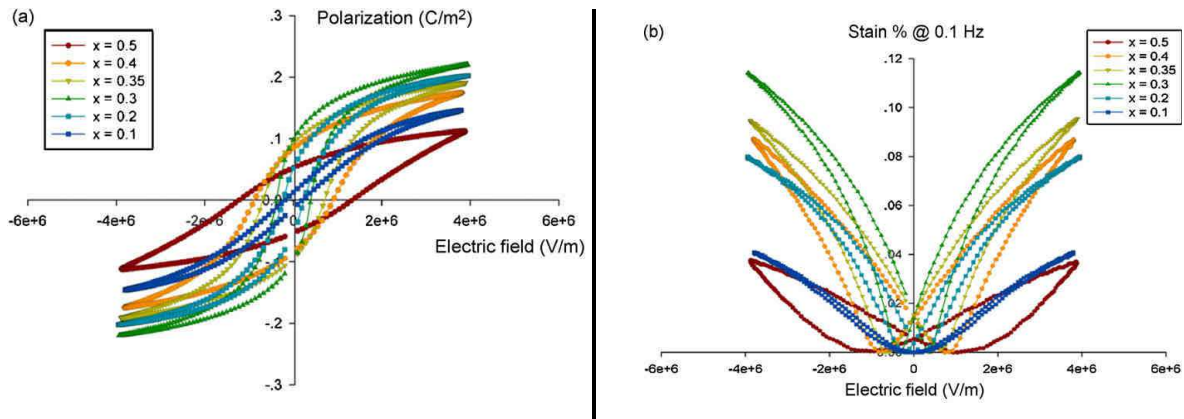


Figure III-4 : Evolution du comportement du PMN-PT pour différentes compositions (a) cycle d'hystérésis en fonction du champ électrique (b) pourcentage de déformation en fonction du champ électrique [105].

Appliquer un champ électrique peut, dans le cas d'un substrat de PMN-PT, provoquer des transitions de phase. Ces transitions peuvent être visualisées directement lors de mesures

⁵ Modification de la dimension des domaines d'un diélectrique par un champ électrique, effet du second ordre (donc proportionnel au carré du champ électrique) contrairement à l'effet piézoélectrique inverse qui est linéaire (déformation proportionnelle au champ électrique).

de la déformation en fonction du champ électrique. En effet des études ont mis en avant ces transitions de phase [106], le champ nécessaire à la transition étant dépendant de la composition comme le montre la Figure III-5.

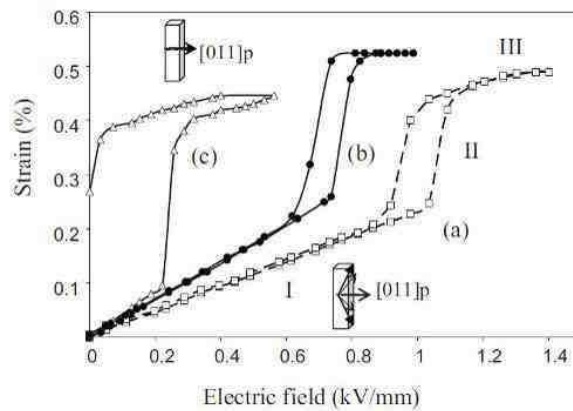


Figure III-5 : Variation de la déformation du PMN-PT soumis à un champ électrique pour différentes compositions. (a), (b), et (c) correspondent respectivement à du PMN-28%PT, PMN-30%PT et PMN-32%PT [107].

Les compositions utilisées dans notre étude ont été choisies dans le but d'obtenir une déformation maximale et varient entre 26 % et 30 %. Les substrats de PMN-PT sont non polarisés et sont orientés selon 100.

III.2 Caractérisation physicochimique des compositions étudiées

Pour des teneurs proches de la limite de la phase morphotropique, le PMN-PT présente des valeurs de coefficients piézoélectriques très élevées, associées à de larges valeurs de déformations. Nous avons sélectionné dans cette étude des valeurs de pourcentage de titane répondant à ces critères. Les substrats ont été commandés auprès de deux fournisseurs. En fonction de leur provenance, les prix observés varient du simple au triple. Un substrat de 5 mm*5 mm fourni par la société Morgan valait, en décembre 2009, 85 €, alors que la société Sinoceramics en demandait à la même période 25 € pour des dimensions identiques.

Il n'existe pas de fournisseur de substrats de PMN-PT (comme Crystec par exemple) dont l'application est la croissance cristalline de films minces. Les seules sociétés qui commercialisent des cristaux de PMN-PT visent des applications comme des capteurs, des actuateurs... Il a donc été nécessaire de caractériser les cristaux fournis, afin de déterminer leur composition exacte et leur qualité cristalline. Notre étude a porté sur 4 types de substrats qui ont été numérotés de 1 à 4 et qui correspondent à :

- **n° 1** : société Morgan basée aux Etats-Unis, épaisseur 500 μm , pourcentage de PbTiO_3 annoncé : **26 %**

- **n° 2** : même société que la précédente (2^{ème} commande en milieu de thèse), épaisseur identique, pourcentage de PbTiO₃ annoncé : **30 %**
- **n° 3** : société Sinoceramics basée en Chine, épaisseur 300 μm, pourcentage de PbTiO₃ annoncé : **28 %**
- **n° 4** : même société que la précédente, les échantillons ont été commandés au même moment, mais l'épaisseur diffère : 500 μm, pourcentage de PbTiO₃ annoncé : **28 %**.

Les substrats de PMN-PT étant vendus non polis, un polissage est nécessaire avant leur caractérisation afin d'obtenir une qualité de surface optimale (mais également avant dépôt afin d'assurer une bonne épitaxie du film mince). Cette opération a été réalisée à l'aide d'une polisseuse équipée de disques diamant dont la taille de grain est progressivement diminuée jusqu'à atteindre 0,5 μm. Après polissage, l'épaisseur du substrat est obtenue grâce à un microscope inversé, en mesurant une différence de valeur entre la surface de l'échantillon et la surface du porte substrat.

D'un point de vue visuel, les cristaux fournis Sinoceramics font apparaître des domaines et des nuances de couleur qui ne sont pas présents sur les cristaux Morgan.

III.2.1 Mesures de microsonde

Les mesures de microsonde portent sur les trois types de substrats utilisés au cours de cette étude. Elles mettent en avant des écarts de composition importants sur certains substrats alors que d'autres suivent de très près le pourcentage annoncé par le fournisseur. Pour chaque échantillon, dix mesures sont réalisées, les écarts de valeurs observés sont de 1 %.

Les mesures obtenues ont toutes été normalisées en fixant la valeur du plomb à 1, ce qui permet une lecture directe du taux de titane présent dans l'échantillon. Les résultats sont donnés dans le tableau III-1.

	% O	% Mg	% Nb	% Pb	Σ (% Mg, % Ti, %Nb)	%Nb / %Mg	% Ti	% Ti annoncé	% d'erreur
Ech. n°1	2,58	0,32	0,52	1,00	1,09	1,62	0,25	0,26	-
Ech. n°2	2,59	0,29	0,48	1,00	1,09	1,64	0,31	0,30	-
Ech. n°3	2,62	0,27	0,46	1,00	1,07	1,68	0,34	0,28	20
Ech. n°4	2,66	0,28	0,46	1,00	1,07	1,68	0,32	0,28	15

Tableau III-1 : résultats microsonde des analyses effectuées sur les quatre substrats.

Dans un premier temps, penchons-nous sur les écarts de pourcentage de titane. Ce qui ressort immédiatement concerne la différence de 15 à 20 % entre le pourcentage annoncé et le

pourcentage réel des échantillons 3 et 4. Ces derniers proviennent de la société Sinoceramics, et sont théoriquement issus d'un même lot ayant comme seule différence leur épaisseur.

En plus de cet écart entre la valeur annoncée et la valeur réelle, on remarque que ces deux échantillons issus d'un même lot présentent entre eux une différence importante. Pour expliquer cette observation, on doit considérer la méthode de synthèse de ces cristaux. En effet, ils sont fabriqués par coulée sous forme de rondins puis tronçonnés en disques. La diffusion des différents éléments chimiques lors du procédé n'est pas homogène, elle peut de ce fait engendrer des écarts de composition importants d'un bout à l'autre du matériau massif.

L'écart entre la valeur annoncée et réelle implique une modification de structure et de propriétés physiques. Le diagramme de phase du PMN-PT montre qu'en passant de la valeur de 0,28 à la valeur de 0,32/0,34 (échantillons n° 3 et n° 4), le composé passe de la phase rhomboédrique à la phase morphotropique. Concernant les échantillons n° 1 et n° 2, l'écart entre les valeurs annoncées et les valeurs réelles est faible et est compris dans l'incertitude de mesure. La structure cristallographique des échantillons pourrait donc être celle attendue.

Il est intéressant de noter que le rapport du pourcentage atomique des cations Nb sur celui de Mg indique une valeur comprise entre 1,62 et 1,68. La valeur théorique étant de 2, on en conclut que la structure présente pour les 4 échantillons un déficit en Nb^{5+} par rapport aux Mg^{2+} . Ce déficit de charge peut en partie expliquer celui observé pour le taux d'oxygène mesuré qui, malgré la grande incertitude liée à la difficulté de mesure des éléments légers, apparaît important (2,6 à 2,7 au lieu de 3). Finalement, notons que la somme des cations Ti, Nb et Mg, qui devrait être égale à 1, est légèrement supérieure. Elle est comprise entre 1,07 et 1,09.

III.2.2 Mesure de biréfringence

Des mesures de biréfringence ont été effectuées sur les 4 échantillons. Le plan d'expérimentation a été le suivant : montée en température: -160 °C à +200 °C (au-dessus de la T_c) suivi d'une redescente jusqu'à température ambiante. Ces analyses mettent en avant la valeur de la T_c spécifique à chaque échantillon. Par le diagramme de phases, ces mesures permettent indirectement d'avoir accès à une information sur la composition chimique du matériau.

Echantillon n° 1 : le pourcentage de PbTiO_3 annoncé par le fournisseur est de 26 %

De manière générale, la surface prise en compte dans les analyses peut jouer un rôle sur les résultats, car la T_c observée peut légèrement varier d'une zone à l'autre de l'échantillon. Ainsi, l'échantillon n° 1 a profité de deux analyses avec, pour différence, la surface de l'échantillon prise en compte (figure III-6).

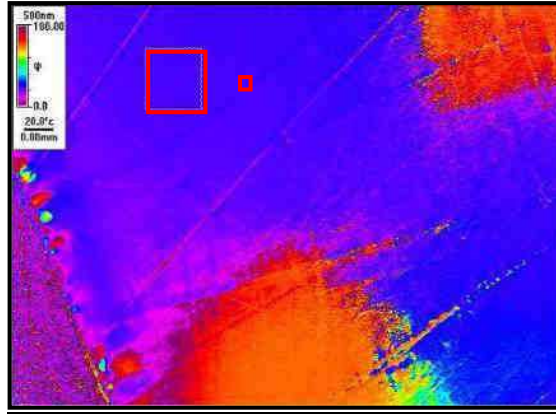


Figure III-6 : Image de l'orientation ϕ pour l'échantillon n° 1. Les deux carrés rouges représentent les deux zones d'analyses. Les deux traits fins traversant sont des rayures suite au polissage de l'échantillon.

La plus grande zone représente une surface d'échantillon $S_1 = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^2$ et la plus petite $S_2 = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$. S_1 apporte une valeur moyenne de l'orientation de l'indice et de la T_c , S_2 donne une valeur de ϕ très précise et une T_c plus abrupte. Notons que les résultats obtenus prennent en compte l'épaisseur de l'échantillon, donc les domaines sur la profondeur.

Résultats obtenus

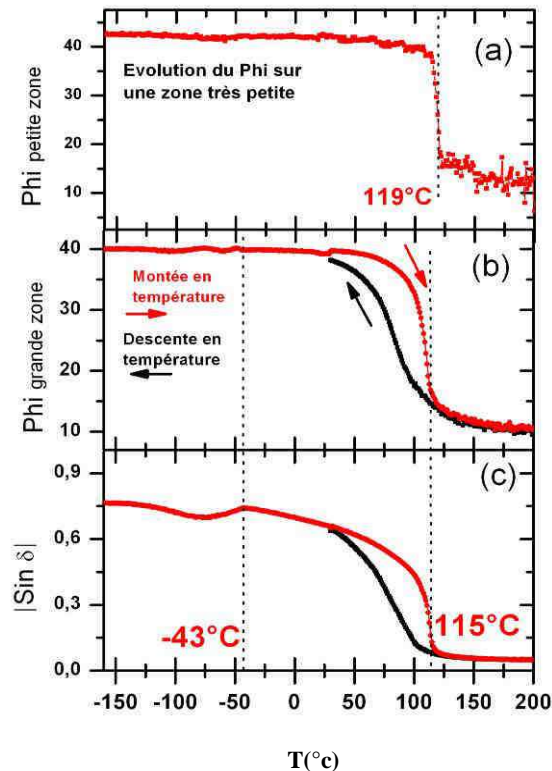


Figure III-7 : Evolution des caractéristiques de biréfringence de l'échantillon n° 1 en fonction de la température pour une montée puis une redescente en température. Les courbes (a) et (b) présentent les variations de l'orientation de l'indice ϕ pour une petite et une grande surface d'analyse de l'échantillon, la courbe (c) présente l'évolution de la valeur de l'ampleur de la biréfringence $\sin\delta$.

La figure III-7 présente les courbes de la variation de l'orientation de l'indice φ pour une petite et une grande surface d'analyse de l'échantillon, ainsi que la courbe de l'évolution de l'ampleur de la biréfringence $\sin\delta$. Pour les courbes (b) et (c), les T_c sont de 115 °C. Pour une analyse effectuée sur une petite surface, la T_c est légèrement supérieure : 119 °C, et son allure est plus abrupte. L'écart de T_c représenté ici, qui est de 4 °C est le maximum qui a été observé sur l'échantillon.

La T_c observée est différente entre la montée et la descente en température, ce qui traduit l'effet d'hystérésis et nous indique que la transition est du premier ordre. Cet effet est assez marqué et le ΔT relevé pour la courbe de l'orientation à mi-transition ($\varphi_{\text{moyen}} = \varphi_{\text{max}} - \varphi_{\text{min}} / 2$) est de 25 °C. A la descente, la transition se fait de manière moins nette et à température plus basse qu'à la montée (environ 100 °C). Notons qu'au-delà d'une certaine température (>170 °C), le bruit généré devient trop grand pour que les valeurs mesurées soient considérées comme ayant une signification physique. On constate cet effet surtout dans le cas d'analyse de petites surfaces (les grandes surfaces moyennant les valeurs, elles ont tendance à atténuer cet effet). L'observation d'une hystérésis et la coexistence de phase autour de T_c suggèrent une transition de 1^{er} ordre, permettant également d'expliquer la différence de T_c selon l'endroit et la taille de la zone choisie.

Selon le diagramme présenté sur la figure III.2, cet échantillon composé d'un taux de titane de 0,26 devrait transiter pour une température de 118 °C. Ce résultat confirme les conclusions obtenues par les analyses chimiques avec la microsonde. On constate que la valeur la plus proche est celle donnée par l'analyse faite sur la petite zone d'échantillon.

On observe sur la courbe de la biréfringence (c) une inflexion à basse température qui est également sur la courbe de l'intensité (figure III-8). Cette inflexion est très nette, elle évolue de -135 °C à -43 °C et est reproductible sur tous les échantillons analysés. Ce changement signe un réarrangement structural qui n'est pas connu dans la littérature mais dont l'analyse n'a pas fait objet dans notre travail, car hors objectif.

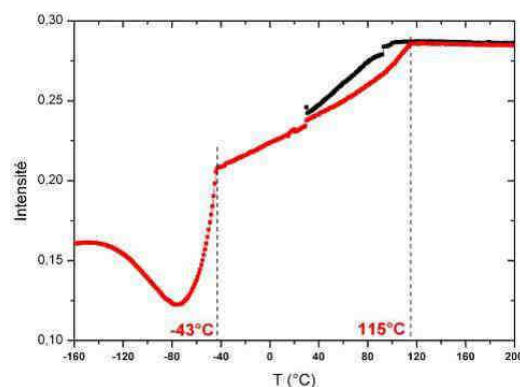


Figure III-8 : Evolution de l'intensité transmise, résultat obtenu avec l'analyse de S_1

Sur la courbe de l'intensité transmise avec la température, on observe la T_c pour la même valeur que les courbes de la figure III-7. Cette observation du changement structural à travers une simple analyse de transmission d'intensité lumineuse met en avant la qualité des résultats obtenus. L'effet d'hystérésis est également visible.

Echantillon n° 2, n° 3 et n° 4 : les pourcentages de $PbTiO_3$ annoncés par les fournisseurs sont de 30 % pour le n° 2, et de 28 % pour les deux autres.

Sur la figure III-9, on observe les T_c qui sont brusques et plus marquées que sur l'échantillon n° 1. De plus, l'effet d'hystérésis qui est toujours présent est moins marqué, surtout pour les échantillons n° 2 et n° 3. Les images observées dans la figure III-9 montrent une répartition des domaines aléatoire, avec des tailles très variées. L'échantillon n° 3 montre par exemple deux zones bien distinctes avec, à droite, une surface assimilable à un monodomaine et, à gauche, des zones très nettes longilignes d'orientation différente. Les surfaces analysées correspondent à S_1 de l'échantillon n° 1.

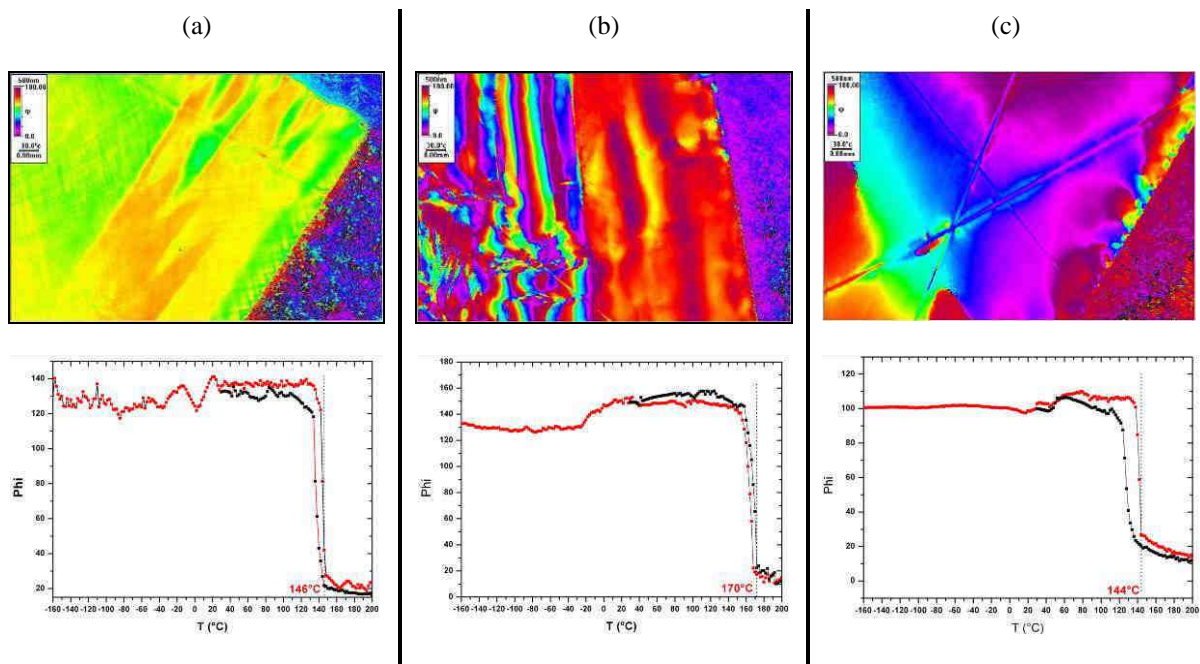


Figure III-9 : Images de l'orientation et évolution des courbes de l'orientation de l'indice ϕ pour les échantillons (a) n° 2, (b) n° 3 et (c) n° 4.

Les valeurs de T_c et du ΔT à ϕ_{moyen} sont données dans le tableau III-2. On observe dans le tableau que les résultats obtenus par analyse en biréfringence corrélient bien ceux donnés par microsonde, les différences présentes étant liées aux incertitudes de mesure. Seule la courbe de l'échantillon n° 3 montre une différence de 4 % entre les deux techniques d'analyse. La valeur du pourcentage donné par biréfringence se révèle encore plus éloignée de la valeur annoncée par le fournisseur que celle donnée par microsonde.

Echantillon n°	2	3	4
T _c observée (°C)	146	170	144
Pourcentage en Ti donné par le diagramme de phase	32,5	38	31,5
Pourcentage en Ti donné par microsonde	31	34	32
ΔT à φ_{moyen} (°C)	8	7	15

Tableau III-2 : résultats des analyses en biréfringence réalisées sur les échantillons n° 2, n° 3 et n° 4 comparés aux résultats microsonde.

Les courbes des intensités transmises (figure III-10) font ressortir pour les trois échantillons l'inflexion à basse température mentionnée pour l'échantillon n° 1.

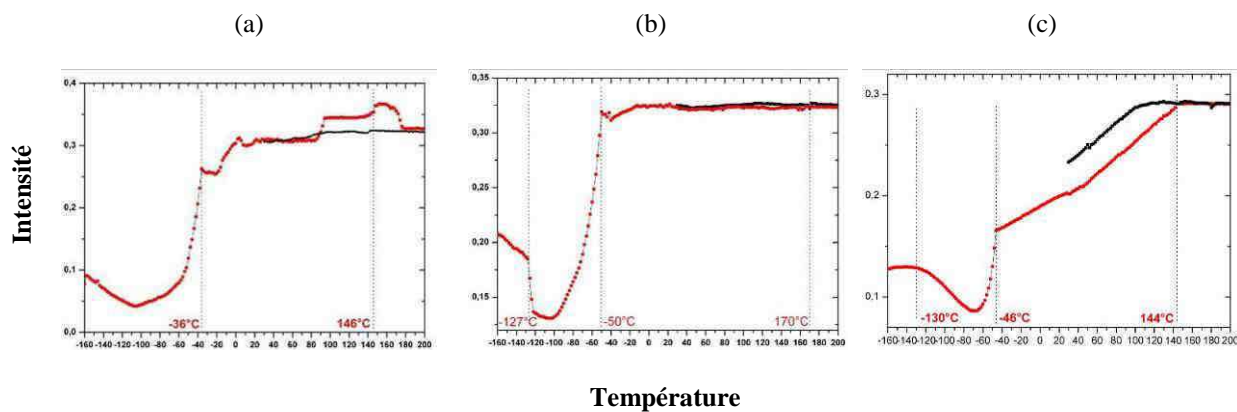


Figure III-10 : Evolution de l'intensité transmise pour les échantillons (a) n° 2 (b) n° 3 (c) n° 4

En conclusion, on a pu voir à travers ces analyses en biréfringence une confirmation des analyses microsonde précédemment réalisées. Les écarts constatés entre le pourcentage réel et celui annoncé par le fournisseur se retrouvent à travers la T_c observée. L'allure de la transition diffère entre les différents échantillons. Cette dernière est brusque pour les échantillons 2, 3 et 4, quelle que soit la zone, et devient plus progressive avec une hystérésis plus marquée pour une surface importante dans le cas de l'échantillon n° 1.

III.2.3 Diffraction des rayons X en mode $\theta/2\theta$

Des analyses en diffraction des rayons X selon le mode $\theta/2\theta$ ont été réalisées sur quatre types de substrats. L'intervalle choisi en 2θ est 20° à 75° , il permet de faire apparaître les trois premiers pics de la famille de plans (100). La position des pics en 2θ permet d'approcher la valeur de la composition en PT de la phase. La valeur de 2θ augmente avec le pourcentage en titane [108-109], alors que les paramètres de maille diminuent jusqu'à la zone morphotropique, puis le paramètre a montre un changement d'allure alors que les deux autres

paramètres gardent la même évolution [110]. Ces comportements sont illustrés sur la figure III-11.

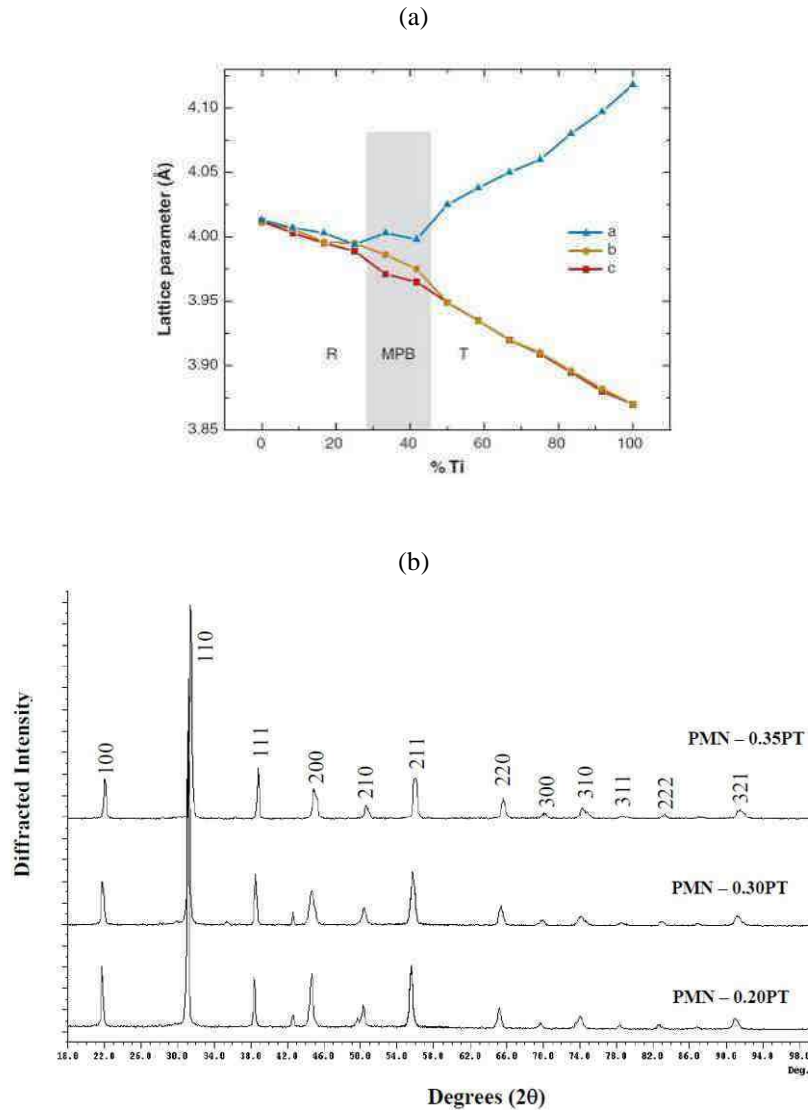


Figure III-11 : Diagrammes de poudres du PMN-PT en fonction du pourcentage en PT. (a) valeurs des paramètres de maille [110] (b) positions des plans en 2θ , les raies sont indexées dans un système pseudo-cubique [108].

Les diagrammes de diffraction obtenus sur les différents échantillons ont une précision liée à l'instrumentation au centième de degré correspondant au millième d'angström pour la valeur du paramètre de maille. Ces analyses nous permettent également d'observer la présence ou non de phases résiduelles. En effet, de nombreuses études concernant les méthodes de synthèse du PMN-PT ont été menées, ces dernières générant très facilement d'autres composés comme le PbO , Nb_2O_5 ou encore d'autres plus complexes comme le $(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ [111-112]. On observe sur les diagrammes de la figure III-12 les raies de diffraction des différents substrats ainsi que leur largeur à mi-hauteur (FWHM). Les échantillons sont présentés dans l'ordre de numérotation défini précédemment. Sur chacun

d'eux, les raies 100, 200 et 300 des échantillons de la phase PMN-PT en indexation pseudo-cubique sont seules présentes.

Concernant les échantillons n° 1 et 2, les pics sont fins et bien définis, et ne font apparaître aucun épaulement. Les échantillons n° 3 et n° 4 montrent des pics plus larges, avec des épaulements. Les pics sont triplés pour les raies 200 et 300, probablement en raison d'une structure soit monoclinique ou proche monoclinique, soit d'une coexistence tétragonale et rhomboédrique. En effet, les pourcentages en titane obtenus par microsonde étant pour les échantillons n° 3 et n° 4 respectivement de 34 % et 32 %. Leur position à la frontière de la zone morphotropique peut justifier cette structure, alors que l'échantillon n° 2 à 31 % peut être dans une configuration purement rhomboédrique.

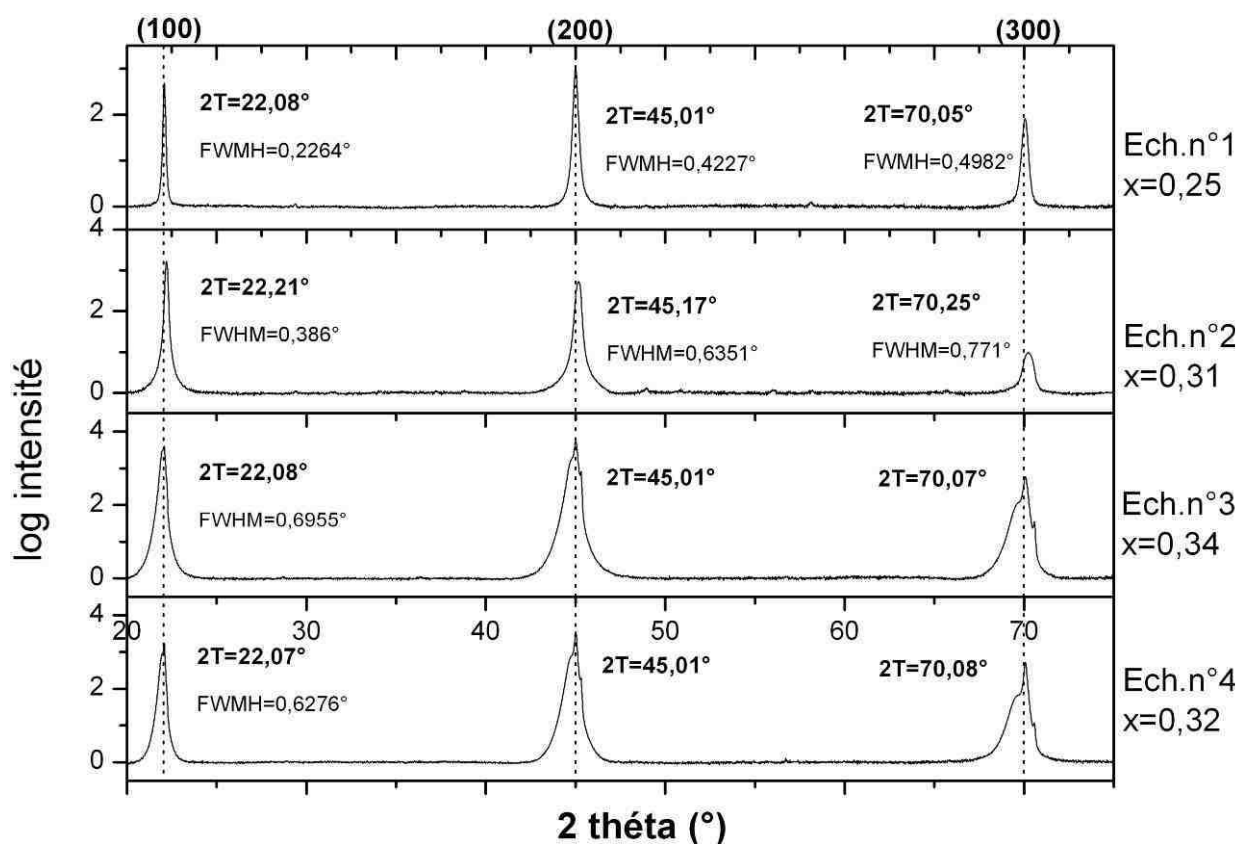


Figure III-12 : Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons n° 1 à n° 4.

Le tableau III-3 nous donne la position de la raie 200 des échantillons n° 1 et n° 2 et la valeur du paramètre de maille correspondante. L'évolution observée confirme les études citées sur la figure III-8. En effet, une augmentation de 6 % de PT provoque un déplacement de +0,16° en 2θ et le paramètre de maille passe de 4,029 Å à 4,015 Å. Nous ne développerons pas de données concernant les échantillons n° 3 et n° 4, car leur pic se détripple, ce qui traduit une évolution vers une structure moins symétrique qui s'éloigne de la structure cubique.

Echantillon n°	1	2
Position en 2θ du pic (200) (°)	45,01	45,17
Paramètre de maille calculé (Å)	4,029(2)	4,014(8)

Tableau III-3 : valeurs de la position des pics (200) et du paramètre de maille calculé pour deux des quatre échantillons analysés.

Concernant les échantillons n° 1 et n° 2, leurs largeurs à mi-hauteur augmentent avec le pourcentage de PT du composé et également avec la position en 2θ des pics. Cette caractéristique d'un pic de diffraction des RX est dépendante de la qualité de l'échantillon, de la coexistence de domaines ainsi que de la coexistence de structures au sein de l'échantillon. En augmentant le pourcentage en titane de 0,25 à 0,31, on se place à la frontière de la zone morphotropique. Il existe donc probablement une coexistence de structures qui justifie ce comportement des FWHM.

Un paramètre intéressant concerne l'état de surface de l'échantillon analysé. En effet, on peut observer sur la figure III-13 les diagrammes de diffraction pour l'échantillon n° 2 avant et après polissage de la surface.

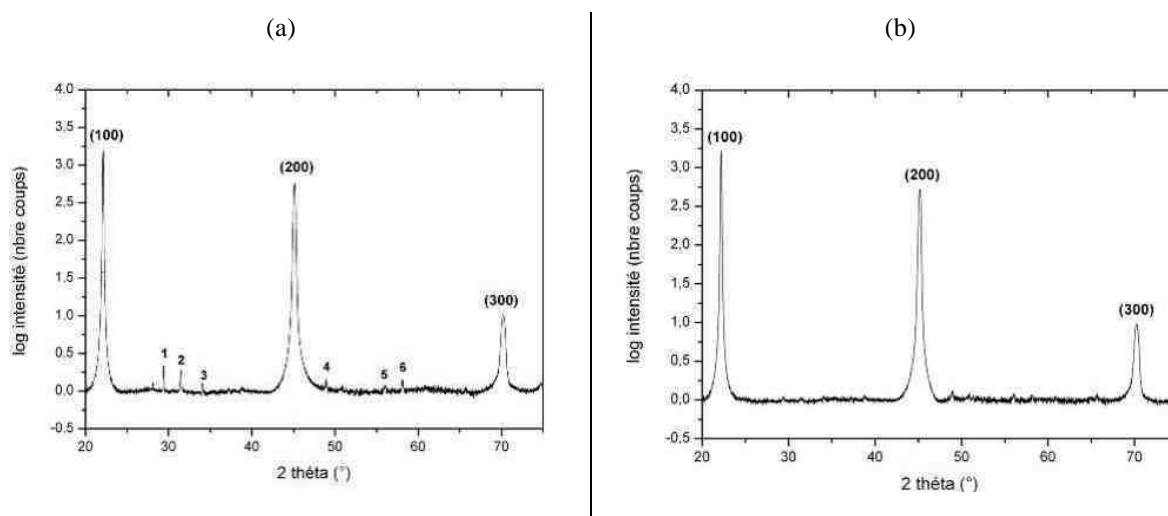


Figure III-13 : Diagrammes de diffraction des rayons X de l'échantillon n° 2. (a) avant polissage, l'échantillon montre des phases d'impuretés. (b) après polissage, l'intensité des phases d'impuretés principales a fortement diminué.

L'échantillon montre avant polissage la présence de phases résiduelles (tableau III-4), principalement des oxydes de titane, pour un état de surface brut. Ces phases d'impuretés ont fortement diminué après polissage, seuls les pics n° 4 et n° 5 (correspondant certainement à des phases présentes au sein du monocristal) montrent encore une intensité.

N° pic	1	2	3	4	5	6
Phase identifiée	Ti ₈ O ₁₅	(110) ou Ti ₈ O ₁₅	Ti ₈ O ₁₅ ou du TiO ₂	Mg _x Ti _{1-x} O ₅	Ti ₈ O ₁₅	Nb ₂ O ₅ ou NbO ₂

Tableau III-4 : identification probable des phases d'impuretés présentes sur le diagramme de diffraction de l'échantillon n° 2 avant polissage.

III.2.4 Mesures de spectroscopie Raman

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un laser émettant dans le rouge de longueur d'onde $\lambda = 632,817$ nm. De par les propriétés optiques des échantillons, les acquisitions ont été rapides : deux fois 120 s, avec un filtre de $1/10^{\text{ème}}$. Les spectres obtenus ont été comparés avec les résultats donnés par l'étude de H. Ohwa [113] mettant en avant l'influence de la composition en titane du PMN-PT sur la forme des courbes (figure III-14). Cette évolution a également été confirmée par les travaux de J.J. Zhu [114].

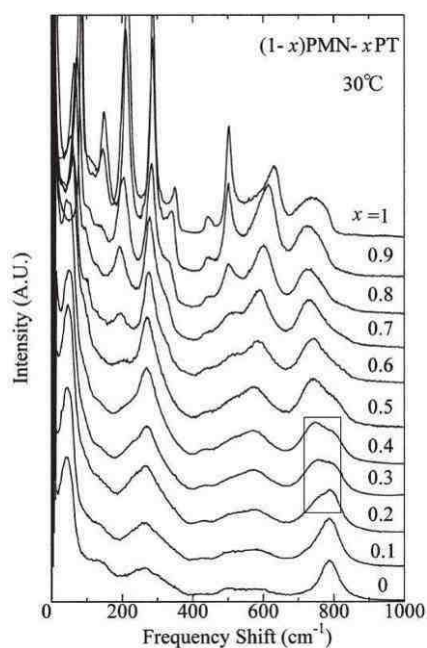


Figure III-14 : Evolution de la forme du spectre Raman du PMN-PT et des ses différents modes en fonction de la concentration en titane du composé. La zone encadrée concerne les concentrations entre 20 et 40 %, elle montre deux pics qui en fonction de leur intensité relative informent directement sur la composition [113].

On observe pour différentes compositions du PMN-PT une modification de son spectre et des différents modes. L'augmentation de la concentration en titane entraîne la modification de la structure cristalline de la phase rhomboédrique vers la phase tétragonale. Ce passage est marqué par une augmentation du nombre de degrés de liberté, donc du nombre de modes de vibration. Cet effet est visible sur le spectre. En effet, en augmentant la valeur de x , de nouveaux modes apparaissent.

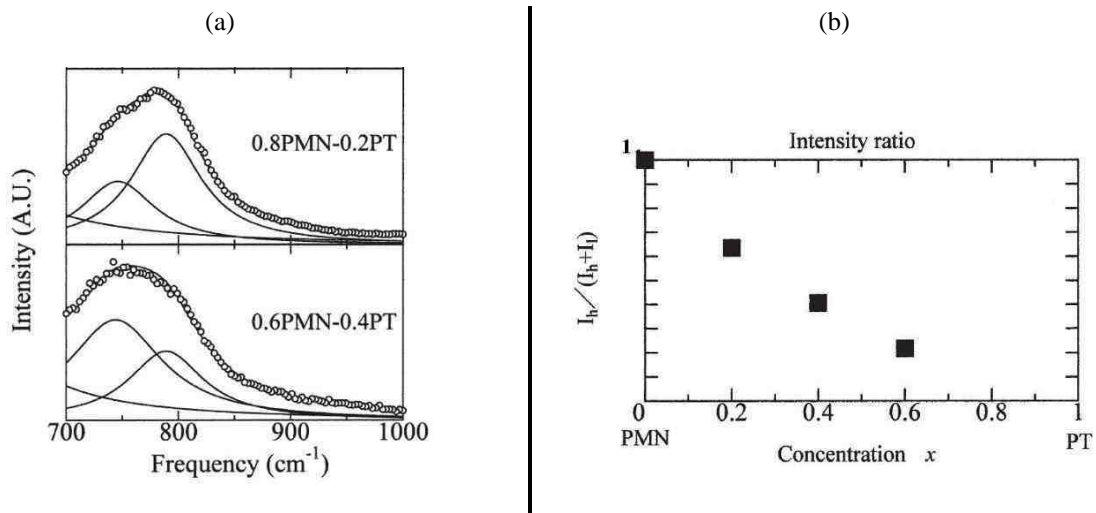


Figure III-15 : Analyse du mode Raman à 780 cm^{-1} . (a) la décomposition du mode est décrite selon une fonction lorentzienne, deux pics sont présents. On observe l'évolution de ces pics pour deux valeurs de x . (b) évolution du ratio d'intensité des deux modes Raman situés à 780 cm^{-1} . Le ratio est défini comme par $I_h / (I_h + I_l)$, I_h et I_l étant respectivement l'intensité du mode haute fréquence et celle à basse fréquence. [113]

Dans ses travaux, H. Ohwa s'est notamment intéressé à la forme du mode observé à 780 cm^{-1} qu'il a décomposé en deux pics. Sur la figure III-15-a, on observe la décomposition de ce mode en fonction de la teneur en titane. On peut voir qu'en augmentant la valeur de x , le pic donné pour la fréquence la plus basse est favorisé et son intensité augmente. On suit alors l'évolution du rapport d'intensité de ces deux pics sur la figure III-15-b. L'allure de la courbe est décroissante, car définie selon l'intensité du pic donné pour la plus haute fréquence.

La figure III-16 montre les courbes obtenues de l'évolution des spectres Raman pour les quatre échantillons analysés. Le mode situé à 780 cm^{-1} montre une évolution comparable à celle observée sur la figure III-14. Le pic de plus haute fréquence diminue en intensité avec l'augmentation du pourcentage en titane tandis que celui de plus basse fréquence voit son intensité augmenter.

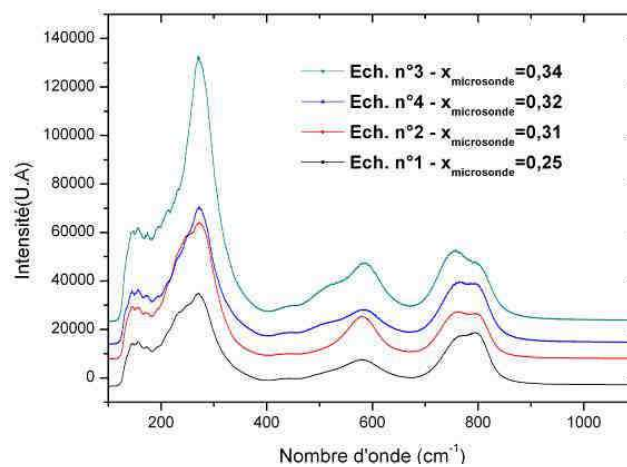


Figure III-16 : Courbes des analyses en diffusion Raman obtenues pour les échantillons n° 1 à n° 4. Les courbes sont présentées dans l'ordre croissant de la concentration en titane obtenue par analyse microsonde.

Si cette allure est nette pour les courbes dont les pourcentages sont les plus éloignés (éch. n° 1 et 3), il est plus difficile de distinguer les pics les plus intenses pour les courbes des échantillons n° 2 et n° 4 dont le Δx n'est que de 1 %. Nous avons décomposé (figure III-17) à l'aide de fonctions lorentziennes le doublet situé à 780 cm^{-1} , selon l'exemple présenté sur la figure III-15, afin de construire la courbe donnant l'évolution du rapport de ces surfaces.

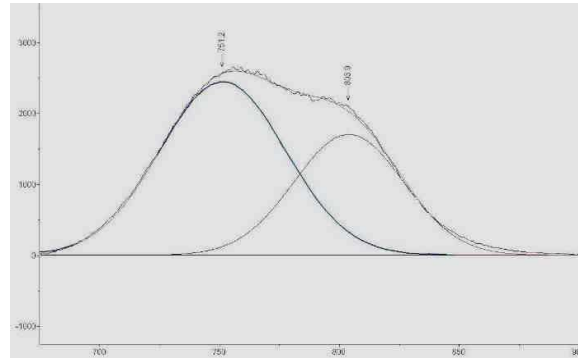


Figure III-17 : Exemple de décomposition du mode Raman situé à 780 cm^{-1} pour l'échantillon n° 3 composé de 34 % de PT.

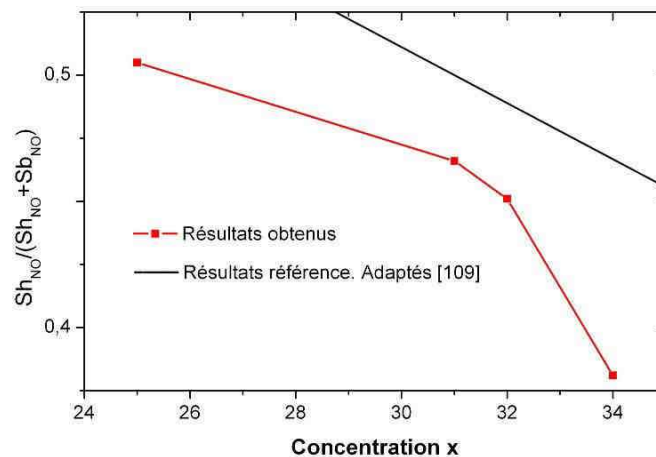


Figure III-18 : Evolution du rapport des surfaces du mode décomposé pour quatre compositions de PMN-PT. Ce rapport est défini par $\text{Sh}_{\text{NO}} / (\text{Sh}_{\text{NO}} + \text{Sb}_{\text{NO}})$, Sh_{NO} et Sb_{NO} étant respectivement la surface du mode à plus haut et à plus bas nombre d'onde. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus par les travaux de H.Ohwa représentés par la courbe noire, adaptée de [113].

On observe sur la figure III-18 une diminution du rapport pour une augmentation de la concentration en PT du composé. Ce comportement confirme qualitativement les travaux cités précédemment. En effet, l'observation des deux courbes montre une pente et une allure comparables. La technique de spectroscopie Raman permet dans notre cas de confirmer les compositions à forte teneur en titane et celles aux plus basses concentrations. Même si la précision de l'analyse n'est pas suffisante pour déterminer la valeur à 1 % près du pourcentage en titane du composé, l'analyse des modes autour de 780 cm^{-1} confirme les valeurs de x mesurées à la microsonde et rejoint celles données dans la littérature.

Conclusion de chapitre

Au travers de ce chapitre, nous avons pu appréhender une caractérisation complète de différents substrats de PMN-PT mettant en évidence les différences de qualité entre les fournisseurs et entre les caractéristiques annoncées et celles mesurées. Concernant les échantillons fournis par la société Sinoceramics, on peut noter que ces derniers présentent une plus grande fragilité lors de découpes à la pointe diamant. On peut alors supposer qu'ils contiennent plus de défauts structuraux, comme des inclusions ou des lacunes, que les autres échantillons.

Les propriétés physiques du PMN-PT sont très dépendantes de sa composition chimique. Comme le montre la figure III-19, une teneur en titane variant de 5 % provoque à température ambiante une transition de phase et le matériau qui était rhomboédrique devient quadratique.

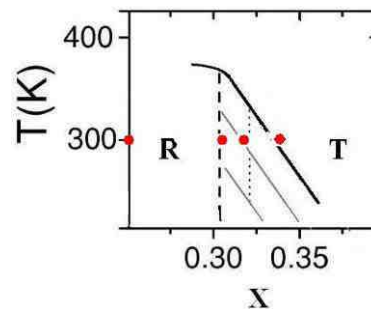


Figure III-19 : Agrandissement de la zone du diagramme de phase du PMN-PT adapté de [100] entre 25 % et 40 % de PT et à T_{amb} . Les points rouges représentent la position des quatre échantillons étudiés dans ce chapitre

Le tableau III-5 résume les données recueillies au travers des différentes analyses réalisées dans ce chapitre.

Informations obtenues				
Technique \ N° éch.	1	2	3	4
Microsonde : % PT _{réel} (% PT _{annoncé})	25 (26)	31 (30)	34 (28)	32 (28)
Biréfringence : T _c (°C)	115	146	170	144
DRX : orientation / présence d'impuretés / estimation structure cristallographique	(h00) / non / rhomboédrique	(h00) / non / rhomboédrique	(h00) / non / monoclinique	(h00) / non / monoclinique
Spectroscopie Raman : estimation composition	~25 %	~30 %	~30 %	~35 %

Tableau III-5 : Tableau récapitulatif des informations obtenues sur chaque échantillon en fonction de la technique d'analyse employée.

Bibliographie du chapitre III

93. K.Uchino, edited book - Ferroelectric Devices, ed. M. Dekker. 2000: New York.
94. D.H.Suh, D.H.Lee, and N.K.Kim, Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**(2): p. 219-223.
95. H. Amorín, J. Ricote, R. Jiménez, J. Holc, M. Kosec, M. Algueró, Scripta Materialia, 2008. **58**(9): p. 755-758.
96. Zhiguo Xia, Lin Wang, Wenxun Yan, Qiang Li, Yiling Zhang, Materials Research Bulletin, 2007. **42**(9): p. 1715-1722.
97. A.S.Bhalla, R.Guo, and E.F.Alberta, Materials Letters, 2002. **54**: p. 264-268.
98. Jean-Michel Kiat, Yoshiaki Uesu, Brahim Dkhil, Masaaki Matsuda, Charlotte Malibert, and Gilbert Calvarin, Physical Review B, 2002. **65**(064106).
99. O.Noblanc. 1994 - Thesis, Ecole centrale de Paris.
100. B.Noheda, D.E.Cox, and G. Shirane, Physical Review B, 2002. **66**(054104).
101. Z. G. Ye, B. Noheda, M. Dong, D. Cox, and G. Shirane, Physical Review B, 2001. **64**(184114).
102. T. R. Shrout, Z.P.C., N. Kim, and S. Markgraf, Ferroelectr. Lett., 1990. **12**(63).
103. Zhenrong Li, Zhuo Xu, Zengzhe Xi, Xiaoyong Wei, Xi Yao, Optical Materials, 2003. **23**(1-2): p. 429-432.
104. V.A.Shuvaeva, A.M.Glazer, and D.Zekria, Journal of Physics: Condensed Matter, 2005. **37**(5709).
105. Wongmaneerung R.; Rittidech A.; Khamman O.; Yimnirun R.; Ananta S., Ceramics International, 2009. **35**(1): p. 125-129.
106. Zuyong Feng, Tianhou He, Haiqing Xu, Haosu Luo, Zhiwen Yin, Solid State Communications, 2004. **130**(8): p. 557-562.
107. M.Shanthi and L.C.Lim, Applied Physics Letters, 2009. **95**(102901).
108. H.W. King, S.H. Ferguson, D.F.Waechter and S.E. Prasad in ICONS 2002.
109. A.M. Moisin, A I. Dumitru, I. Pasuk, G. Stoian, Journal of optoelectronics and advanced materials, 2006. **8**(2).
110. S.R.Phillpot, S.B.Sinnott, and A.AsthaGiri, Annual Review of Materials Research, 2007. **37**(1): p. 239-270.
111. V. Bornand, A. El Bouchikhi, P. Papet and E. Philippot, J. Phys. III France, 1996. **6**(1): p. 23-24.
112. E. Moses Jayasingh, K. Prabhakaran, R. Sooraj, C. Durgaprasad, S.C. Sharma, Ceramics International, 2009. **35**(2): p. 591-596.
113. H.Ohwa, M.Iwata, and H.Orihara, Journal of the Physical Society of Japan, 2001. **70**(3149).
114. J. J. Zhu, W. W. Li, G. S. Xu, K. Jiang, Z. G. Hu, M. Zhu, and J. H. Chu, Applied Physics Letters, 2011. **98**(091913).

IV. Elaboration et caractérisations des films minces LaNiO_3 sur différents substrats

Sommaire

IV.1	Les films minces de LaNiO_3	82
IV.1.1	Structure	82
IV.1.2	Propriétés physiques et effet des contraintes	83
IV.2	Elaboration par MOCVD	86
IV.2.1	Principe du dépôt MOCVD	86
IV.2.2	Le dispositif expérimental	87
IV.2.3	Les précurseurs : Lanthane / Nickel	89
IV.2.4	Conditions expérimentales	90
IV.2.5	Substrats étudiés	91
IV.3	Caractérisations structurales en conditions normales de pression et température	92
IV.3.1	Conditions d'épitaxie et diffraction des rayons X	92
IV.3.1.1	Mode $\theta/2\theta$	92
IV.3.1.2	Figures de pôles	97
IV.3.2	Observation de la morphologie des couches de LaNiO_3	99
IV.3.3	Etude en spectroscopie Raman	102
IV.3.3.1	Attribution des modes,	102
a /	Polarisation	102
b /	comparaison avec le calcul	104
IV.3.3.2	Influence du substrat et de l'épaisseur	104
IV.4	Caractérisation structurale en température : spectroscopie Raman	107
IV.5	Caractérisation structurale sous l'effet d'un champ électrique	109
IV.5.1	Protocole expérimental	109
IV.5.2	Spectroscopie Raman	111
IV.5.2.1	Effet d'un champ \vec{E} appliqué sur PMN-PT	111
IV.5.2.2	Evolution des spectres Raman lors de cycles de champ \vec{E}	113
IV.5.3	Resistivité	118
	Conclusion de chapitre	122
	Bibliographie du chapitre IV	123

IV.1 Les films minces de LaNiO_3

IV.1.1 Structure

LaNiO_3 appartient à la famille des nickelates de terre rares, matériaux largement étudiés depuis quarante ans [3, 115-116]. A l'exception de LaNiO_3 , les nickelates de terres rares n'existent pas à l'état naturel car la valence +III du nickel est moins stable que sa valence +II. LaNiO_3 est le premier à avoir été synthétisé en 1957 par A. Wold et al., à partir de précurseurs de La_2O_3 et NiO [117]. Depuis, plusieurs techniques de synthèse comme le sol-gel [118-120], la pulvérisation cathodique [37, 121], ou encore le dépôt chimique en solution [122] ont été développées. Dans notre étude, le dépôt par MOCVD a été utilisé.

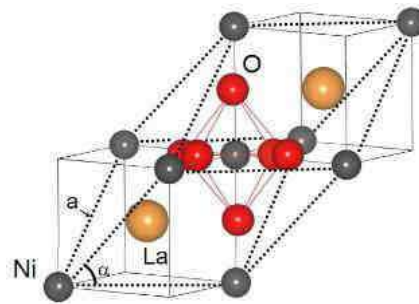


Figure IV-1 : Structure cristallographique rhomboédrique R-3c du LaNiO_3 [123].

LaNiO_3 est un matériau aujourd'hui étudié pour ses propriétés physiques en tant qu'électrode dans les systèmes de microélectronique [118], dans les films minces composites [124], ou encore en tant que capteur dans le domaine de l'analyse de gaz [119]. Ses propriétés physiques peuvent être modifiées de manière significative dans le cas d'hétérostructures comme $\text{LaNiO}_3/\text{AMnO}_3$ ou encore le $\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ [125].

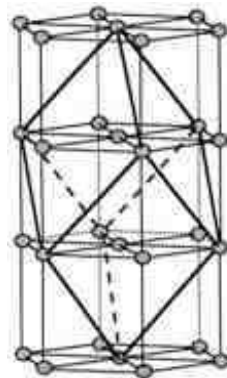


Figure IV-2 : Représentation de la maille rhomboédrique simple (une maille en noir) décrite dans une maille hexagonale multiple (trois mailles en gris) du LNO.

Sa structure est rhomboédrique (groupe d'espace R-3c, dont la fiche cristallographique correspondante est donnée en annexe 1. Elle peut être décrite dans une maille hexagonale (figure IV-2). La distance Ni-O est de 1,935 Å et l'angle Ni-O-Ni de 165,2 °C à température ambiante [126].

La maille du LNO peut être considérée dans une structure pseudo-cubique, la fiche cristallographique calculée correspondante est donnée en annexe 2. Le passage de la structure rhomboédrique décrite dans une maille hexagonale à la structure pseudo-cubique se fait par la matrice de passage donnée dans le paragraphe III.1 et permet d'obtenir les correspondances des raies et des paramètres de maille entre les deux structures. Pour chaque structure, les paramètres de maille du LNO sont donnés dans le tableau suivant :

Structure / paramètre	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	α (°)	γ (°)
Hexagonale	5,4573		13,1462	90		120
Rhomboédrique	5,3972			60,74		
Pseudo-cubique	3,8377			90		

Tableau IV-1 : paramètres de maille du composé LaNiO_3 décrit dans une maille hexagonale, rhomboédrique et pseudo-cubique.

IV.1.2 Propriétés physiques et effet des contraintes

Tous les composés de la famille des nickelates de terres rares, excepté le LaNiO_3 , présentent une transition métal-isolant. Le LaNiO_3 adopte un comportement paramagnétique et métallique quelle que soit la température (Figure IV-3). C'est principalement cette propriété qui fait de ce matériau un excellent candidat en tant qu'électrode en microélectronique. Les premières mesures des propriétés électriques, magnétiques et structurales en fonction de la température ont été réalisées sur des céramiques massives par Torrance et al. [127].

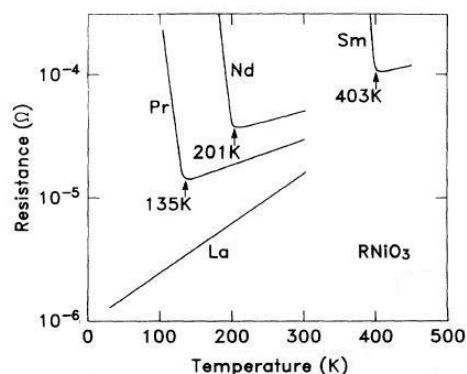


Figure IV-3 : Evolution de la résistance de nickelates de terres rares en fonction de la température [3].

Malgré les doutes encore persistants sur le mécanisme exact dont résulte la transition métal-isolant des nickelates de terres rares, des travaux ont mis en avant la dépendance des propriétés physiques du matériau à la distance de la liaison Ni-O [3]. Cette dernière ainsi que l'angle Ni-O-Ni augmentent (voir figure IV-4) avec la température. Ainsi, l'augmentation de la température amène la structure vers une plus haute symétrie. Sur la courbe, on observe également que la distance la plus faible est donnée pour le LaNiO_3 , la variation de la distance est de l'ordre de 0,2 % pour une augmentation de la température de 225 K.

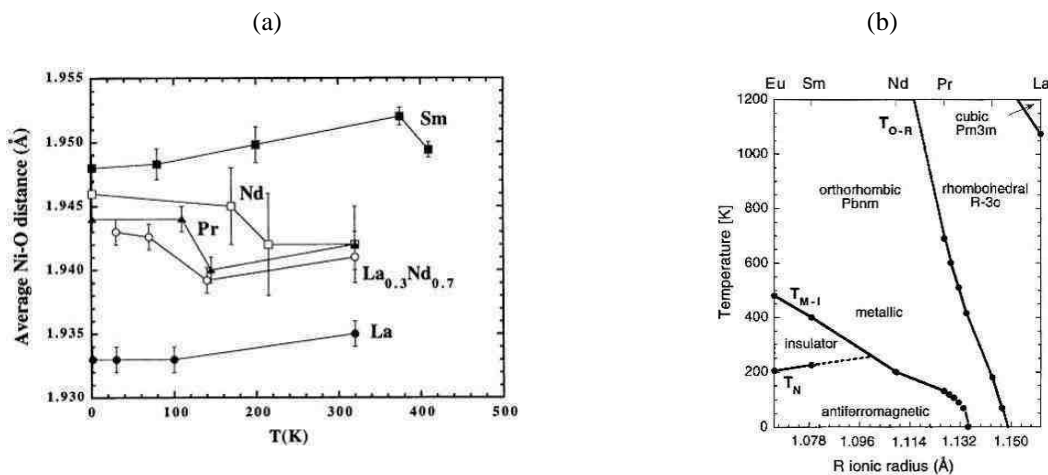


Figure IV-4 : (a) Courbes de l'évolution de la distance moyenne de la liaison Ni-O avec la température et (b) diagramme de phase de pérovskites type RNiO_3 [3].

La transition métal-isolant correspond au basculement d'un régime haute température vers un régime à basse température. Elle a lieu à une température qui dépend de la terre rare. Cette transition électrique s'accompagne d'une diminution abrupte du volume de la maille, ce qui permet d'envisager diverses applications utilisant cette transition, notamment dans le domaine de la micro-électronique et des technologies de l'information et de la communication. A l'heure actuelle, peu d'équipes de recherche se sont investies sur l'étude d'une possible transition de phase du LaNiO_3 . Seule l'étude citée ci-dessus [3], qui donne un diagramme de phase (issu de l'extrapolation de résultats expérimentaux) de différents nickelates de terres rares ainsi que leur T_{MI} (Figure IV-4-b), fait apparaître une transition de phase du LaNiO_3 pour une température de 1075 K.

De la même manière que la température, une contrainte mécanique provoque une déformation de la structure cristallographique du composé et donc modifie ses propriétés physiques. Dans le cas du LNO, cette déformation provoque la rotation des octaèdres, l'angle α de la liaison Ni-O-Ni est alors modifié et varie en fonction du sens de la contrainte. La structure voit sa distorsion changée et le recouvrement des orbital de la liaison Ni-O-Ni évolue (figure IV-5). Ces comportements ont été discutés par M.L. Medarde [3] ainsi que par G. Catalan [128] au cours de travaux réalisés sur les structures pérovskites.

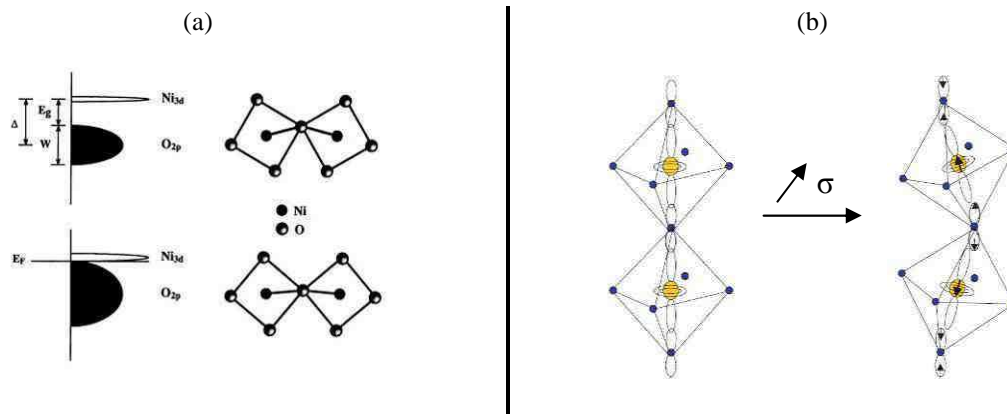


Figure IV-5 : (a) Schéma de la modification structurale lors d'une transition M-I et de la variation de l'angle α Ni-O-Ni [3]. (b) schéma de l'évolution du recouvrement des orbital des O et du Ni et de la modification structurale possible au moment de l'application d'une contrainte σ . Adapté de [128].

Déformer mécaniquement un composé peut être réalisé de différentes manières. Une des méthodes aujourd'hui largement étudiée consiste à synthétiser le matériau sous forme de couche mince et de le déposer sur un substrat piézoélectrique (dans notre étude, le PMN-PT). L'application d'un champ électrique au substrat aura pour effet de déformer le film par transmission de contraintes mécaniques et modifiera ses propriétés physiques.

Face aux modifications structurales sous l'influence de paramètres externes, la problématique que l'on peut formuler est :

« Comment la structure cristallographique réagit-elle à l'application de ces contraintes, quels sont les mécanismes qui régissent ces modifications structurales ? »

Ainsi, en nous appuyant sur différents phénomènes physiques, nous développerons dans la suite de ce chapitre des hypothèses permettant d'expliquer l'évolution des propriétés physiques du film mince de LNO. Ces phénomènes qui interviennent lors de l'application de paramètres extérieurs comme la température et la contrainte mécanique sont :

- La déformation du substrat PMN-PT
- La polarisation du substrat et la modification de la structure en domaines [87]
- La transition de phase
- La déformation de la couche mince par transmission des contraintes du substrat

IV.2 Elaboration par MOCVD

IV.2.1 Principe du dépôt MOCVD

La technique de dépôt chimique en phase vapeur est usuellement désignée sous l'acronyme CVD (« Chemical Vapor Deposition »). L'usage d'une méthode de type CVD a été breveté en 1880 par Sawier et Mann [129]. L'essentiel du procédé CVD se passe, comme son nom l'indique, en phase gazeuse. Il consiste à mettre un ou plusieurs précurseurs en contact avec d'autres gaz de façon à provoquer une réaction chimique donnant au moins un produit solide non volatil. En se déposant, il va former sur la surface d'un substrat une couche plus ou moins mince (de quelques nanomètres à plusieurs micromètres d'épaisseur) en fonction de la durée de la synthèse.

Les réactions au sein du réacteur sont endothermiques. Il est donc nécessaire de fournir de l'énergie au substrat. Le procédé se déroule en plusieurs étapes. Après introduction des précurseurs dans le réacteur, leur transport vers la zone réactionnelle provoque l'adsorption en surface du substrat où ils vont réagir pour former le film (voir Figure IV-6).

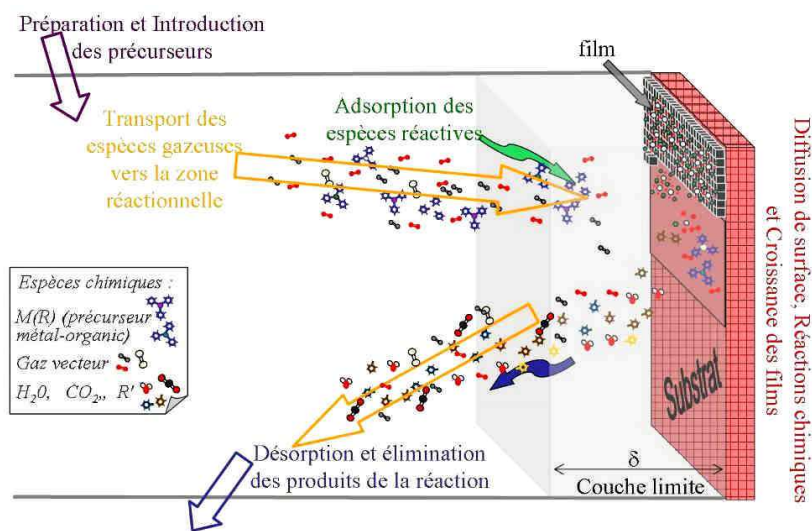


Figure IV-6 : Illustration des différentes étapes du procédé de synthèse par MOCVD [34]

La croissance d'une couche mince s'effectue en plusieurs étapes :

- L'arrivée ou l'adsorption des atomes (ou molécules) sur la surface du substrat
- La diffusion en surface des atomes
- L'interaction entre les atomes déposés et/ou ceux du substrat pour la formation de liaisons stables
- La nucléation de la couche et sa croissance en volume
- La diffusion des atomes en volume dans la couche et/ou dans le substrat

IV.2.2 Le dispositif expérimental

Un montage de CVD comprend trois parties, la première est dédiée à la préparation et la distribution des précurseurs, la seconde à la formation du mélange gazeux constitué des réactifs et la troisième à la zone réactionnelle. Cette dernière est située au niveau du substrat et se compose du porte-substrat et du dispositif de chauffage.

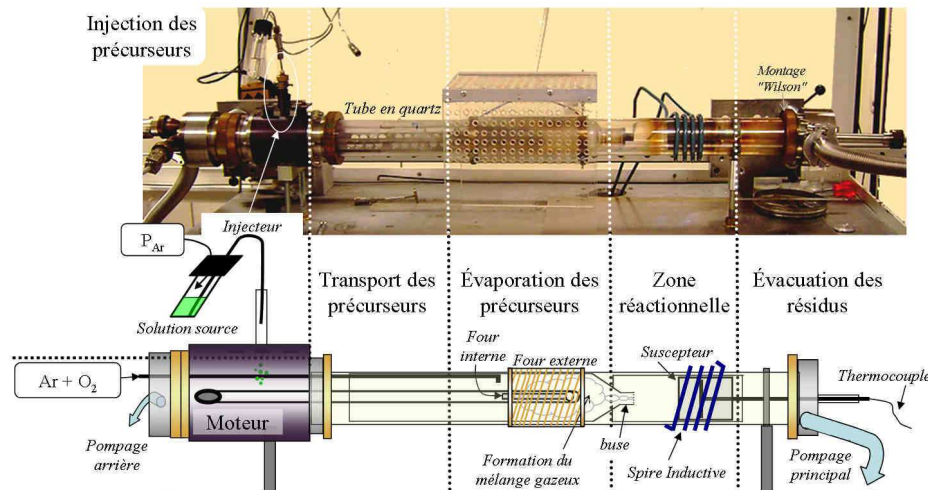


Figure IV-7 : Schéma de l'enceinte de dépôt MOCVD mise en œuvre lors de la synthèse des films minces [34].

Sur la figure IV-7, on observe les différentes parties composant le dispositif expérimental et permettant de passer d'une solution de précurseurs à un film mince solide. L'introduction des précurseurs dans l'enceinte de dépôt est réalisée par le biais d'un injecteur électromagnétique représenté figure IV-8. Le système est constitué de micro-vannes à temps d'ouverture et de fermeture très brefs (de l'ordre de la milliseconde).

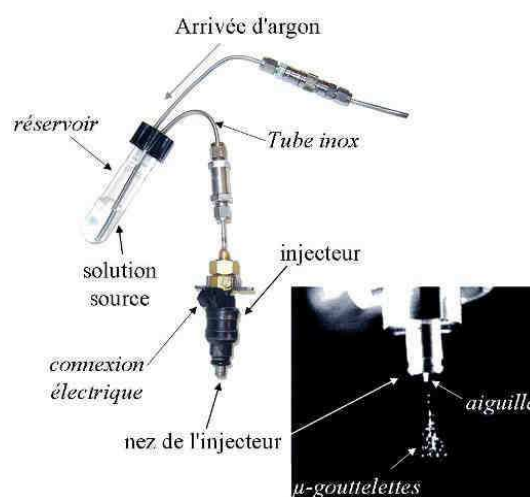


Figure IV-8 : Représentation des différentes parties du système d'injection du dispositif expérimental [34].

Les précurseurs solides sont pesés et solubilisés séparément dans le solvant adéquat puis mélangés dans les proportions souhaitées. Le mélange est placé dans un réservoir maintenu à la température ambiante et mis sous une pression d'argon. Une alimentation en tension continue de 12 V commandée par informatique détermine la durée et la fréquence d'ouverture de l'injecteur (2 ms, 1 Hz dans notre étude). Un contrôle strict de la taille des gouttes introduites dans le réacteur est ainsi assuré.

L'enceinte de dépôt est maintenue sous un vide primaire de 10 mbar, ce qui provoque l'évaporation du solvant dès l'introduction de la solution dans l'enceinte. Le transport des précurseurs jusqu'à la zone d'évaporation est assuré par un banc de transport, constitué d'une bande poreuse entraînée par un moteur. Les micro-quantités de précurseurs piégées sur la bande à chaque injection sont transportées jusqu'à la zone d'évaporation dont la température doit être supérieure à celle d'évaporation des précurseurs mis en jeu.

Un flux gazeux constitué d'un mélange d'argon et d'oxygène est introduit dans le réacteur. Ce dernier balaie la zone d'évaporation, formant ainsi le mélange gazeux constitué des espèces réactives et des gaz vecteurs. Les précurseurs évaporés sont alors accélérés vers l'ensemble substrat/porte-substrat qui est chauffé par induction grâce à une spire en cuivre. Le système de chauffage inductif présente l'avantage d'atteindre très rapidement des températures élevées (2 minutes pour passer de l'ambiante à 800 °C). La température est donc contrôlée au degré près tout au long du dépôt par le régulateur relié au générateur HF (hautes fréquences). La gamme de températures de notre système est comprise entre 300 °C et 950 °C. Le dispositif expérimental utilisé lors de l'élaboration des couches minces de LaNiO_3 est un réacteur MOCVD à injection « band flash ». Il a été conçu et réalisé au LMGP. Ce procédé présente plusieurs avantages :

- le maintien des précurseurs à température ambiante et sous atmosphère inerte permet l'utilisation de composés thermiquement instables.
- le mélange des précurseurs dans une même solution source permet de faire varier très aisément la stœchiométrie entre les éléments des films.
- l'utilisation de précurseurs ayant des températures d'évaporation différentes dans une même solution est rendue possible.
- la synthèse in-situ d'hétérostructures peut être réalisée avec ce système grâce à l'utilisation de plusieurs injecteurs en parallèle.
- l'évaporation du solvant dès son injection dans le réacteur et donc son absence dans la zone de dépôt permet de réduire la pollution des films par des espèces carbonées.
- une grande gamme de vitesses de croissance est possible en adaptant la fréquence et le temps d'ouverture de l'injecteur.

IV.2.3 Les précurseurs : lanthane / nickel

Les précurseurs sous forme de poudre ont été commandés auprès de la société Strem Chemicals. Ils affichent une pureté supérieure ou égale à 99,9 %. Ils répondent également aux conditions suivantes : stabilité chimique, solubilité dans le solvant mis en œuvre, paramètres d'évaporation satisfaits ($T < 300$ °C, $P < 15$ mbar). Les composés métal-organiques qui appartiennent à la famille des β -dicétones de type -tmhd (2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedionate) répondent favorablement à ces conditions. Leur formule chimique est $M^{n+}(\text{tmhd})_n (= M^{n+}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_n)$ avec M^{n+} comme cation métallique (dans notre cas : Ni^{2+} et La^{3+}).

Ces précurseurs ont été mélangés à un solvant répondant aux conditions suivantes : forte volatilité à température ambiante et sous un vide primaire, viscosité adaptée au principe d'injection (afin d'assurer son écoulement à travers l'injecteur), inertie chimique vis-à-vis des précurseurs et enfin bonne aptitude à les dissoudre. Le solvant sélectionné est le 1,2-diméthoxyéthane (fourni par la société Fluka), usuellement appelé « monoglyme ». Les poudres de précurseurs sont solubilisées pour des concentrations de $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$, ce qui est inférieur à la limite de solubilité qui se situe entre $0,05$ et $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Les solutions obtenues sont ensuite mélangées dans les proportions adéquates puis soumises quelques minutes au bain à ultra-sons afin d'assurer une meilleure solubilisation.

L'objectif étant d'obtenir un ratio atomique lanthane/nickel favorable à la formation de films minces stœchiométriques, des tests permettant de déterminer le rapport des solutions mères ont été réalisés. Ainsi plusieurs échantillons ont été synthétisés, avec comme paramètre variant, le pourcentage en volume de chaque précurseur. Les échantillons ont ensuite été analysés par microsonde et les résultats ont permis de déterminer les proportions adéquates. Six mélanges ont été testés avec un rapport La/Ni allant de 1,86 à 0,66.

N° éch.	% volume La utilisé	% volume Ni utilisé	Rapport vol. La/Ni	Pourcentage atomique de La obtenu	Pourcentage atomique de Ni obtenu	Pourcentage atomique d'O obtenu	Σ atomique des trois éléments	Rapport La/Ni atomique
1	65	35	1,86	22,137	18,461	59,402	100	1,20
2	60	40	1,50	20,321	20,412	59,267	100	0,99
3	55	45	1,22	18,537	22,270	59,193	100	0,83
4	50	50	1	16,080	24,857	59,063	100	0,65
5	45	55	0,82	14,457	27,043	58,500	100	0,53
6	40	60	0,66	13,107	29,137	57,756	100	0,45

Tableau IV-2: Résultats microsonde des analyses effectuées sur six échantillons tests, les valeurs indiquent que le rapport La/Ni volumique en accord avec un film stœchiométrique est donné pour 1,5.

Les résultats obtenus indiquent que le rapport de volume des solutions précurseurs La/Ni doit être égal à 1,5 pour que le film mince obtenu présente une composition

stœchiométrique. En tenant compte de l'incertitude de mesure liée à l'analyse de la microsonde, la valeur donnée pour un mélange $\text{La}_{60}\text{Ni}_{40}$ peut être considérée comme valide pour obtenir un film LaNiO_3 stœchiométrique. La courbe indiquant l'évolution du pourcentage La/Ni atomique obtenu dans le film mince, en fonction du pourcentage La/Ni volumique de la solution utilisée lors de la synthèse, a également été construite et est donnée en figure IV-9.

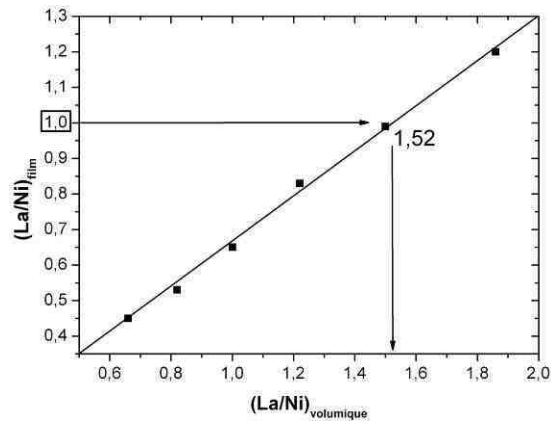


Figure IV-9 : Evolution du rapport atomique La/Ni du film mince synthétisé en fonction du rapport La/Ni défini dans la solution mère.

IV.2.4 Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales retenues pour la suite de cette étude sont détaillées dans le tableau suivant :

Températures de dépôt	Zone d'évaporation	230 °C
	Zone de dépôt	680 °C
Flux et pression	Pression totale	10 mbar
	Débit d'O ₂	600 cm ³ .min ⁻¹
	Débit d'Ar	600 cm ³ .min ⁻¹
Solution source	Solvant	1,2 dimethoxyéthane
	Précurseurs	Ni(tmhd) ₂ La(tmhd) ₃
	Concentration des solutions	0,02 mol.l ⁻¹
Recuit in-situ	Température	680 °C
	Pression	Ambiante
	Flux d'oxygène	600 cm ³ .min ⁻¹
	Durée	40 min

Tableau IV-3 : paramètres de dépôt des films minces LaNiO_3

IV.2.5 Substrats étudiés

Afin de pouvoir observer l'influence du substrat sur les contraintes créées aux interfaces avec le film mince, nous avons synthétisé le LaNiO_3 sur différents matériaux. Les substrats mis en jeu (mis à part le PMN-PT) sont :

- Le LaAlO_3 (100)
- Le SrTiO_3 (100)
- Le MgO (100)

Ces différents substrats, dont les fiches cristallographiques correspondantes sont données respectivement en annexes 3,4 et 5, permettent d'imposer un désaccord du paramètre de maille plus ou moins important. MgO est le seul des trois à ne pas adopter une structure de type pérovskite. Ce dernier adopte un caractère isolant et cristallise dans une structure cubique de type NaCl avec un paramètre de maille $a_c = 4,214 \text{ \AA}$.

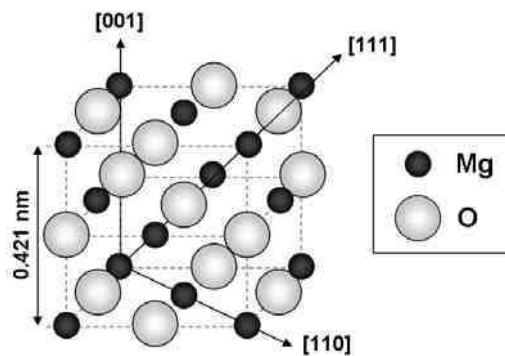


Figure IV-10 : Représentation schématique du composé MgO .

Le LaAlO_3 est une pérovskite. Il adopte une structure cristallographique rhomboédrique avec un paramètre pseudo-cubique de $a_{pc} = 3,791 \text{ \AA}$. Il présente un comportement isolant à température ambiante. SrTiO_3 est également une pérovskite. Il adopte à 300 K une structure cristallographique cubique avec $a_c = 3,905 \text{ \AA}$. Il existe à l'état naturel, mais les cristaux habituellement utilisés sont des cristaux de synthèse. C'est un composé qui présente un comportement paraélectrique à température ambiante. Ces échantillons ont été commandés auprès de la société Crystech, ils sont orientés (100). Après dépôt d'une couche mince de LaNiO_3 , les films ont été caractérisés par DRX, Spectroscopie Raman et mesures de résistivité. Les résultats sont présentés dans les paragraphes suivants.

IV.3 Caractérisations structurales en conditions normales de pression et de température

Nous nous intéresserons dans ce paragraphe à la caractérisation structurale des différentes couches minces de LaNiO_3 synthétisées sur différents substrats. Elle a été réalisée à l'aide de la diffraction des rayons X, de la microscopie électronique et de la spectroscopie Raman.

IV.3.1 Conditions d'épitaxie et diffraction des rayons X

Deux types d'analyses ont été réalisées, le mode $\theta/2\theta$ et la figure de pôles.

IV.3.1.1 Mode $\theta/2\theta$

L'utilisation d'un diffractomètre configuré dans une géométrie $\theta/2\theta$ nous permet de vérifier l'identité de la phase déposée ainsi que l'existence d'une potentielle orientation préférentielle des cristallites. Toutes les couches minces élaborées ont été analysées par diffraction des rayons X dans cette configuration. Les premières analyses ont été réalisées sur des échantillons de LaNiO_3 d'épaisseur 230 nm synthétisés dans les mêmes conditions expérimentales, mais sur des substrats de nature différente.

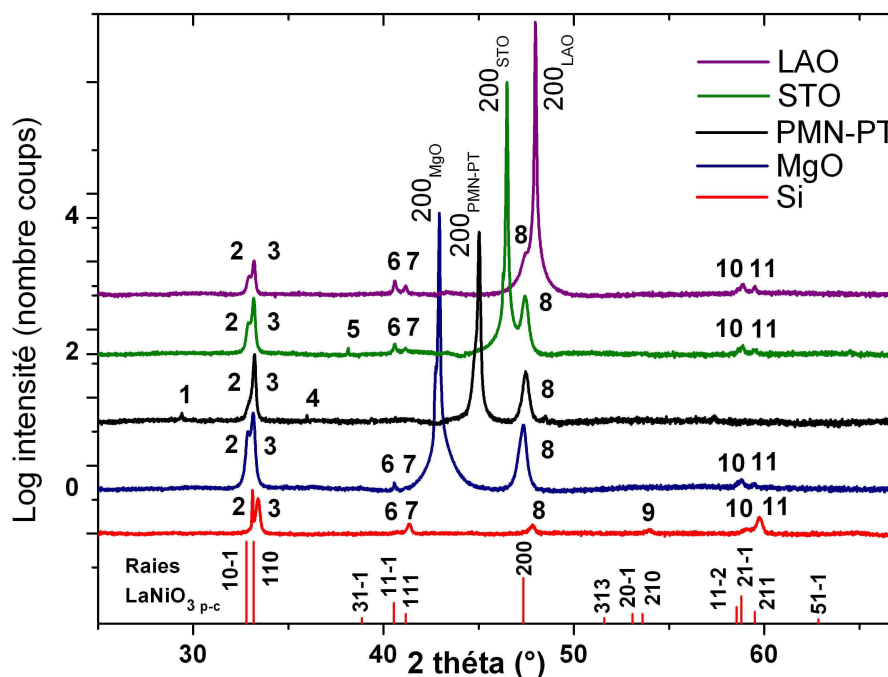


Figure IV-11 : diagrammes de diffraction des rayons X de couches minces de LNO déposées sur différents substrats.

La figure IV-11 montre les différentes courbes de diffraction des rayons X obtenues sur des films minces de LaNiO_3 synthétisés sur différents substrats. Les paramètres de mesure

sont les suivants: pas de $0,012^\circ$ / temps par pas : $2,5 \text{ s} / \lambda\text{Cu} (= 1,542 \text{ \AA})$. Ces paramètres sont valables pour toutes les mesures de diffraction des rayons X réalisées. On observe les diagrammes de diffraction zoomés entre $2\theta = 20^\circ$ et $2\theta = 67^\circ$ pour le LNO synthétisé sur différents substrats, ainsi que les pics correspondant aux raies du LNO massif sous forme de poudre (en rouge).

Les raies 200 des différents substrats sont indiquées, ce sont les seules raies appartenant aux substrats qui apparaissent. Les différentes raies de la couche mince sont numérotées du n° 1 au n° 11. Les plus intenses sont la 200 et la 110, excepté pour le dépôt sur silicium. La raie 200 est plus intense sur les différents diagrammes que si la couche mince était dans un état polycristallin, ce qui indique une forte texture du film. Différentes orientations secondaires apparaissent, les plus intenses étant la 110 et la 10-1. Celles numérotées 6,7 et 10,11 apparaissent sur tous les diagrammes, excepté sur le substrat de PMN-PT, elles sont respectivement identifiées comme étant les raies 11-1, 111 et 21-1 et 211 et sont toutes de faible intensité. On remarque que certains diagrammes présentent des pics identifiés comme appartenant à des phases d'impuretés (n° 1, 4, et 5), elles sont de faible intensité et correspondent à un petit excès de lanthane ou de nickel, provenant des différents précurseurs employés au cours de la réaction de synthèse.

Substrat / N°	1	2	3	4	5	6	7	9	10	11
LAO ($a_{pc}=3,791 \text{ \AA}$)	-	32,95	33,19	-	-	40,59	41,17	-	58,87	59,50
STO ($a_c=3,905 \text{ \AA}$)	-	32,91	33,16	-	38,14	40,57	41,16	-	58,85	59,49
PMN-PT ($a_{pc}=4,032 \text{ \AA}$)	29,40	-	33,22	35,98	-	-	-	-	-	-
MgO ($a_c = 4,214 \text{ \AA}$)	-	32,88	33,15	-	-	40,56	-	-	58,81	59,47
Si (après ajustement)	-	32,99	33,29	-	-	-	41,24	53,86	59	59,64
Origine LNO _{p-c}	La ₂ O ₃	10-1 (excepté pour le Si)	110	La ₈ Ni ₄ O ₁₇	NiO	11-1	111	210	21-1	211

Tableau IV-4 : Identification des différentes raies présentes sur le diagramme de diffraction provenant de phases d'impuretés et de cristaux non orientés selon (h00), les valeurs données sont en 2θ .

L'identification des différentes raies de la couche mince est donnée dans le tableau IV-4. Ces dernières sont repérées par la numérotation indiquée sur le graphique, le n° 8 correspondant à la raie 200 du film mince sera traitée dans le tableau IV-5.

Concernant le dépôt sur silicium, on ne remarque aucune texture ; plusieurs raies du film mince de faible intensité apparaissent, la couche est polycristalline. Le dépôt sur silicium présente des raies d'intensité plus faible que celles observées sur les autres substrats. Le substrat est monocristallin avec une structure cristallographique cubique faces centrées.

Seules les raies 400 ressortent en raison de sa structure. Le pic présent pour $2\theta = 33,11^\circ$ fin et de plus grande intensité que les autres pourrait être la 200, elle correspond en réalité à la 400 pour $\lambda/2$. Après calcul de sa position théorique (avec $a_{Si} = 5,431 \text{ \AA}$), nous obtenons $2\theta_{Si\text{-réel}} = 32,99^\circ$. Nous avons alors rectifié la position des différents pics correspondant au film mince qui sont indiqués dans le tableau IV-4.

Les phases d'impuretés observées ne peuvent pas être directement liées à la structure cristallographique du substrat, en effet le STO et le LAO qui présentent les mêmes phases d'impuretés (excepté le n° 5 pour le STO) ont une structure différente. Le substrat de PMN-PT présente deux oxydes de lanthane dont les pics sont de faible intensité et qui ne sont pas présents sur les autres substrats, mais également la raie 110 du LNO. Le PMN-PT est le substrat qui présente le moins de phases d'impuretés et de raies provenant de cristaux non orientés selon h00.

Pour 2θ compris entre 31° et 35° , toutes les couches minces présentent un double pic d'intensité importante, le pic du PMN-PT étant d'intensité plus faible et celui du silicium étant certainement couvert par la raie du substrat discutée précédemment. Nous avons construit un zoom présentant une vue plus précise de cette zone :

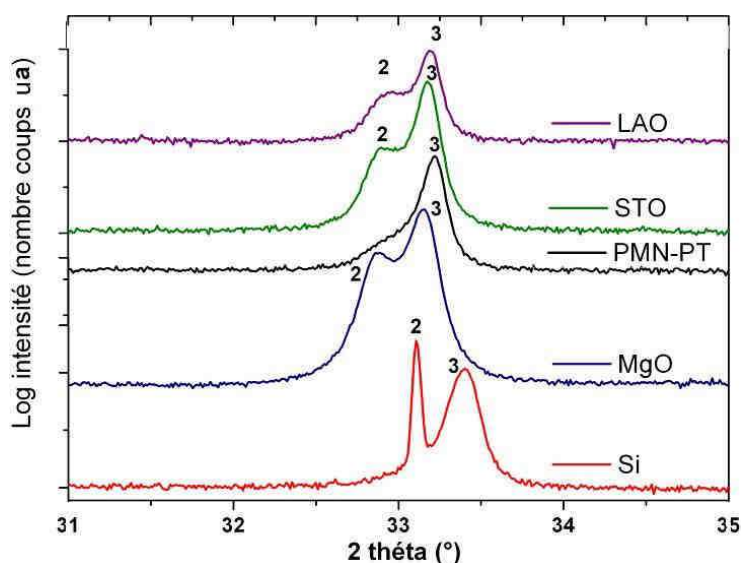


Figure IV-12 : diagramme de diffraction des rayons X pour 2θ compris entre 31° et 35°

Les raies notées 2 et 3 sont indexées 10-1 et 110 du LNO. Le PMN-PT présente la raie 110, celle du 10-1 est de faible intensité. Ces observations mettent en avant la présence simultanée des pics 110 et 10-1, ils confirment que la structure est non cubique et s'apparente à la phase rhomboédrique. Afin de mieux observer les positions en 2θ des raies 200 du LNO entre les différents substrats, nous avons construit le graphique donné sur la figure IV-13.

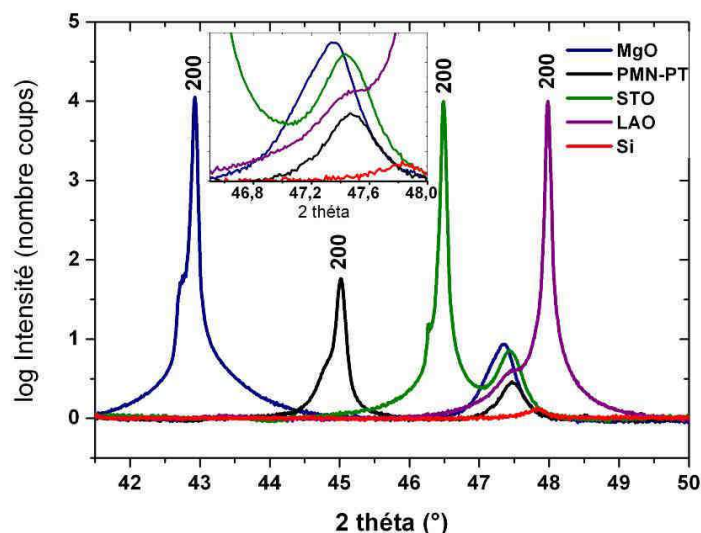


Figure IV-13 : Superposition des diagrammes de diffraction des rayons X pour les couches minces déposées sur différents substrats sur une échelle en 2θ comprise entre $41,5^\circ$ et 50° . L'insert montre le décalage en 2θ de la raie 200 de la couche mince.

L'insert de la figure IV-13 fait ressortir la position en 2θ de la raie 200 du LaNiO_3 . Les raies 200 des substrats, excepté le LAO, présentent toutes un épaulement, certainement issu du réglage de l'appareillage. On observe le décalage créé par les contraintes, le paramètre de maille étant différent pour chacun des films de LaNiO_3 , la position en 2θ du pic de la couche mince s'en trouve modifiée. Ces positions sont développées dans le tableau IV-5. La valeur du paramètre de maille du LNO massif étant : $a_{\text{LNO}} = 3,8372$.

	MgO (cubique)	PMN-PT ($x=0,25$, pseudo-cubique)	STO (cubique)	LAO (pseudo-cubique)	Si (cfc)
$2\theta_{200}$ du substrat	42,89	45,03	46,48	47,95	-
$a_{\text{reporté}}$ (Å)	4,214	4,032	3,905	3,791	5,4309
$2\theta_{200}$ de LNO	47,35	47,47	47,44	47,49	47,71 (rectifié)
a_{LNO} calculé (Å) (+/-0,001)	3,840	3,831	3,834	3,829	3,810
Déformation calculée (% entre a_{LNO} bulk et a_{LNO} calculé)	0,07	0,17	0,08	0,21	-

Tableau IV-5 : valeurs des positions des raies 200 des différents substrats et du film mince, les valeurs de paramètre de maille sont également indiquées.

Le tableau donnant les différentes valeurs des paramètres de maille du LNO en fonction du substrat fait ressortir le peu d'influence de ce dernier sur la couche mince. En effet pour les différents substrats excepté le silicium, le paramètre a_{LNO} varie peu et ne dépend pas du signe du désaccord de paramètre de maille avec le substrat. A une épaisseur de 230 nm, on peut conclure que le film est fortement relaxé, les états de contrainte sont dominés par

la microstructure. Concernant le dépôt sur silicium, la différence importante de microstructure entraîne un paramètre de maille différent. On observe un décalage vers les grands angles de la raie 200.

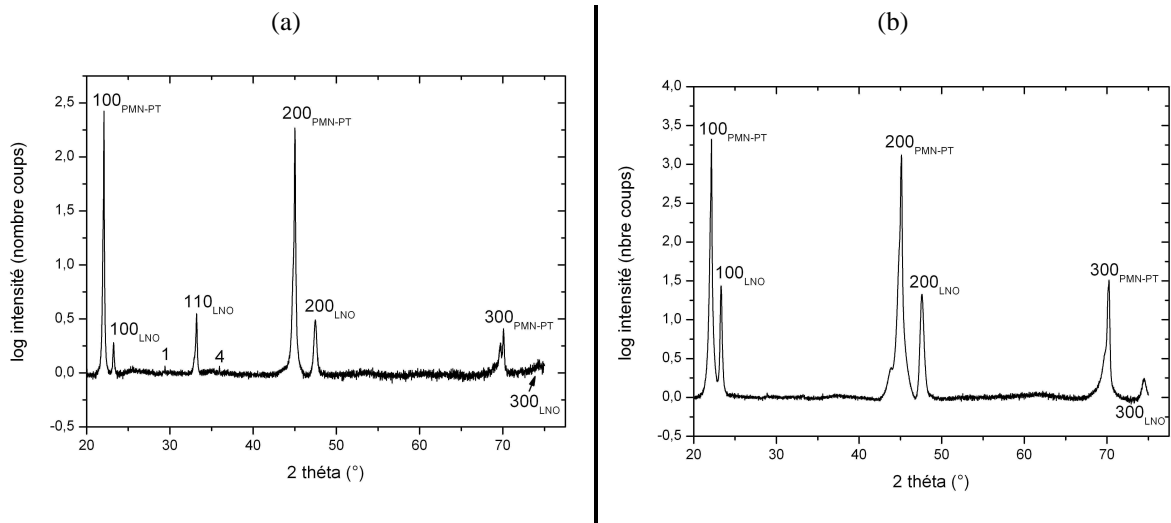


Figure IV-14 : Courbes de diffraction de deux films minces de LaNiO_3 déposés sur PMN-PT (a) film d'épaisseur 230 nm (b) film d'épaisseur 140 nm.

Sur la figure IV-14, on observe les courbes de DRX de deux films de LNO d'épaisseurs 140 nm et 230 nm. Concernant la courbe en (b), seuls les pics de la famille de plans (h00) de LNO sont présents. Aucune phase d'impureté ou autre famille de plan n'est présente. On remarque également que la raie 300 du PMN-PT de la figure (a) présente un dédoublement du pic, ce qui reflète la structure rhomboédrique du substrat. Finalement, le diagramme en (b) montre des raies issues du LNO mieux définies et de plus forte intensité. Cet effet s'est affirmé au cours des expérimentations ; son origine est liée à différents paramètres, comme par exemple l'optimisation du polissage du substrat (les derniers échantillons synthétisés sont en effet de meilleure qualité), mais aussi un paramètre humain prenant en compte la qualité de manipulation lors des différentes étapes de synthèse de la couche mince.

Du point de vue de l'organisation structurale des couches, les différents scans mettent en avant une orientation préférentielle des films minces avec, pour les épaisseurs les plus faibles déposées sur des substrats de PMN-PT, uniquement des raies provenant de cristaux orientés selon h00. Afin d'obtenir des renseignements sur une éventuelle croissance épitaxiale, nous avons réalisé des analyses de texture sur les différentes couches minces.

IV.3.1.2 Figures de pôles

Deux raies ont fait l'objet d'observations, la 110 du LNO synthétisé sur différents substrats et à différentes épaisseurs, ainsi que le pic 200 du LNO synthétisé sur des substrats de PMN-PT.

- (110) LNO_{p-c} d'épaisseur 230 nm sur différents substrats

Ces figures nous permettent d'obtenir la répartition cristallographique des cristallites. Ainsi nous pourrions savoir si la couche est texturée ou non, et, dans le cas d'une texture, quelle est sa nature. L'angle de mesure 2θ considéré est celui obtenu sur les diagrammes $\theta/2\theta$ de chaque substrat. Dans le cas d'une texture 3D, les pôles d'intensité présents sur la figure présentent des angles χ_i formés par l'intersection du plan hkl considéré et du plan $h_0k_0l_0$ parallèle à la surface de l'échantillon. χ_i est donné par :

$$\cos \chi_i = \frac{hh_0 + kk_0 + ll_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot \sqrt{h_0^2 + k_0^2 + l_0^2}} \quad \text{Équation IV-1}$$

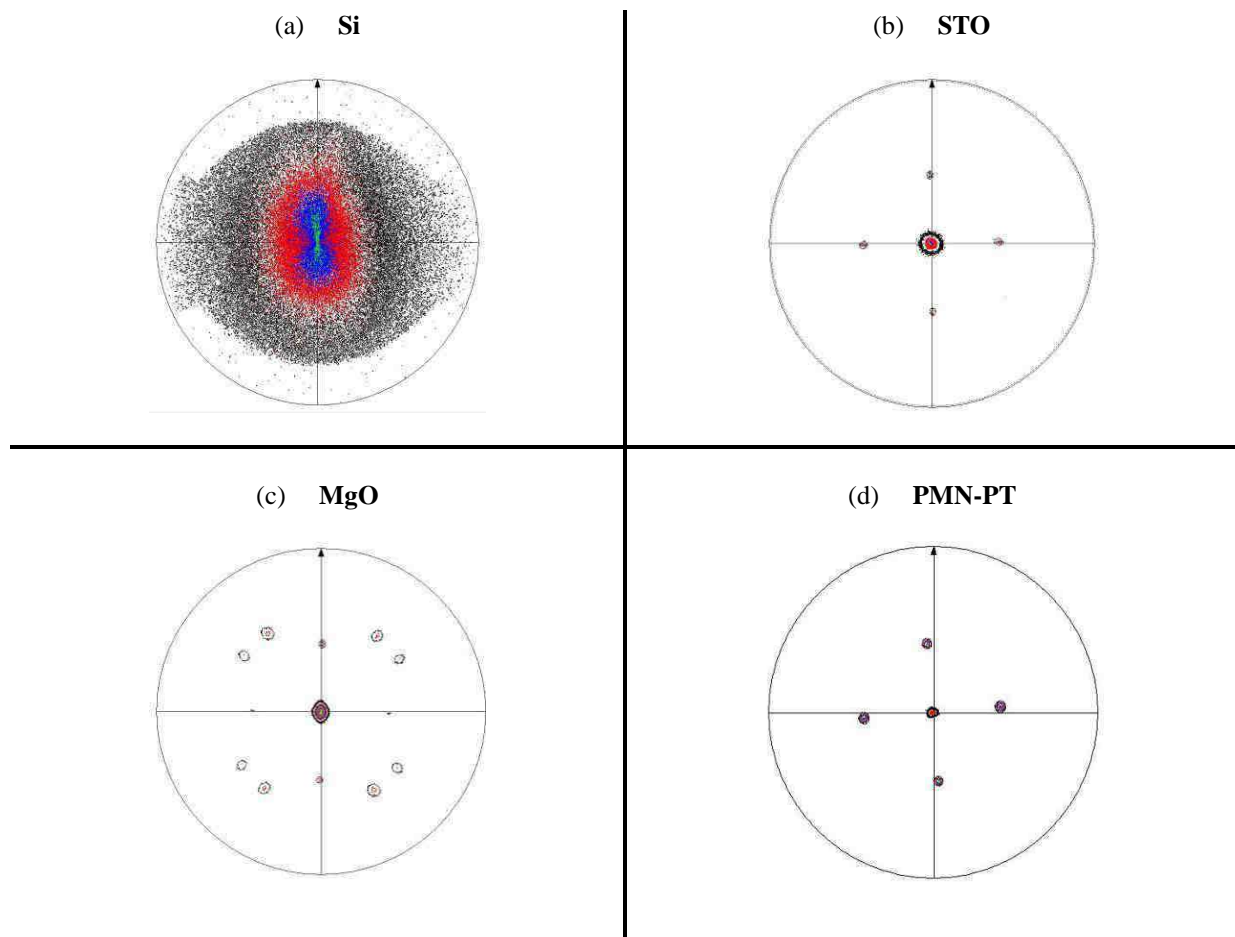


Figure IV-15 : Figures de pôles de la famille de plan (110) d'un film mince de LNO d'épaisseur 230 nm synthétisés sur différents substrats avec : (a) substrat de Si (b) substrat de STO (c) substrat de MgO et (d) substrat de PMN-PT.

Concernant le silicium, il n'existe aucune orientation préférentielle, le film est non texturé. Pour les trois autres substrats, on observe sur les différentes figures des pôles d'intensité pour différentes valeurs de χ_i . Pour $\chi_i = 0^\circ$, les trois substrats présentent des pics correspondant au LaNiO_3 avec 110 parallèle à la surface du substrat (cette orientation secondaire est visible sur le diagramme de diffraction $\theta/2\theta$). Pour $\chi_i = 45^\circ$ avec $\varphi = 0^\circ + n90^\circ$, quatre pôles apparaissent. Ils correspondent aux quatre permutations possibles du plan (110) des cristallites orientées selon 100 parallèle à la surface. Enfin, positionnés pour $\chi_i = 60^\circ$, on remarque également la présence de huit pics pour le substrat de MgO. Ces pics sont répartis en deux groupes de quatre, avec pour chacun d'eux une rotation des quatre positions selon $\varphi = \varphi_0 + n90^\circ$. Chaque groupe représente les 4 permutations possibles des plans (101) et (011) des cristallites orientées respectivement selon 121 et 211, cette famille de plans étant présente sur le diagramme de diffraction $\theta/2\theta$ donné sur la figure IV-13. Notons que les raies correspondant aux cristallites orientées 21-1 et 211 de la couche sont également présentes sur le substrat de STO mais n'apparaissent pas sur sa figure de pôles, ce qui signifie qu'aucun des plans (101) ou (011) ne sont en position de diffraction dans les cristallites orientées 21-1 et 211 ou que ces pôles ont une intensité trop faible pour apparaître.

- 110 et 200 pour le LNO_{p-c} d'épaisseur 160 nm sur un substrat de PMN-PT

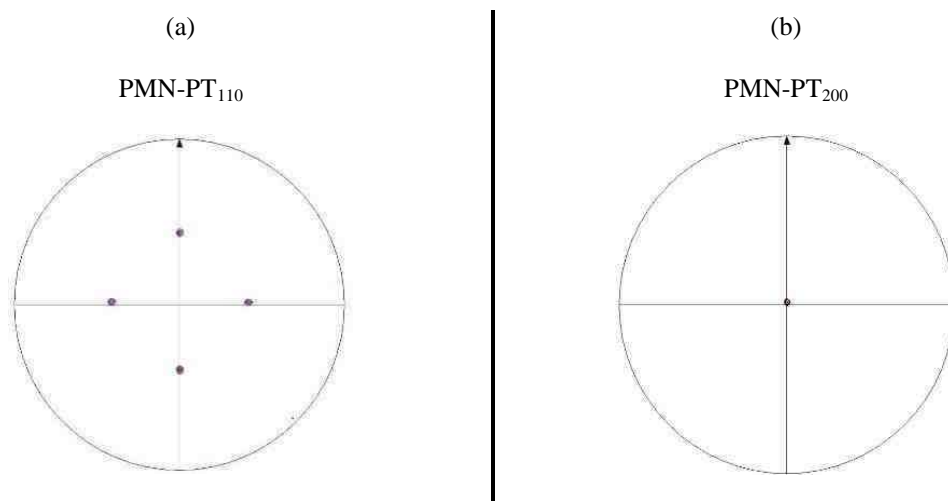
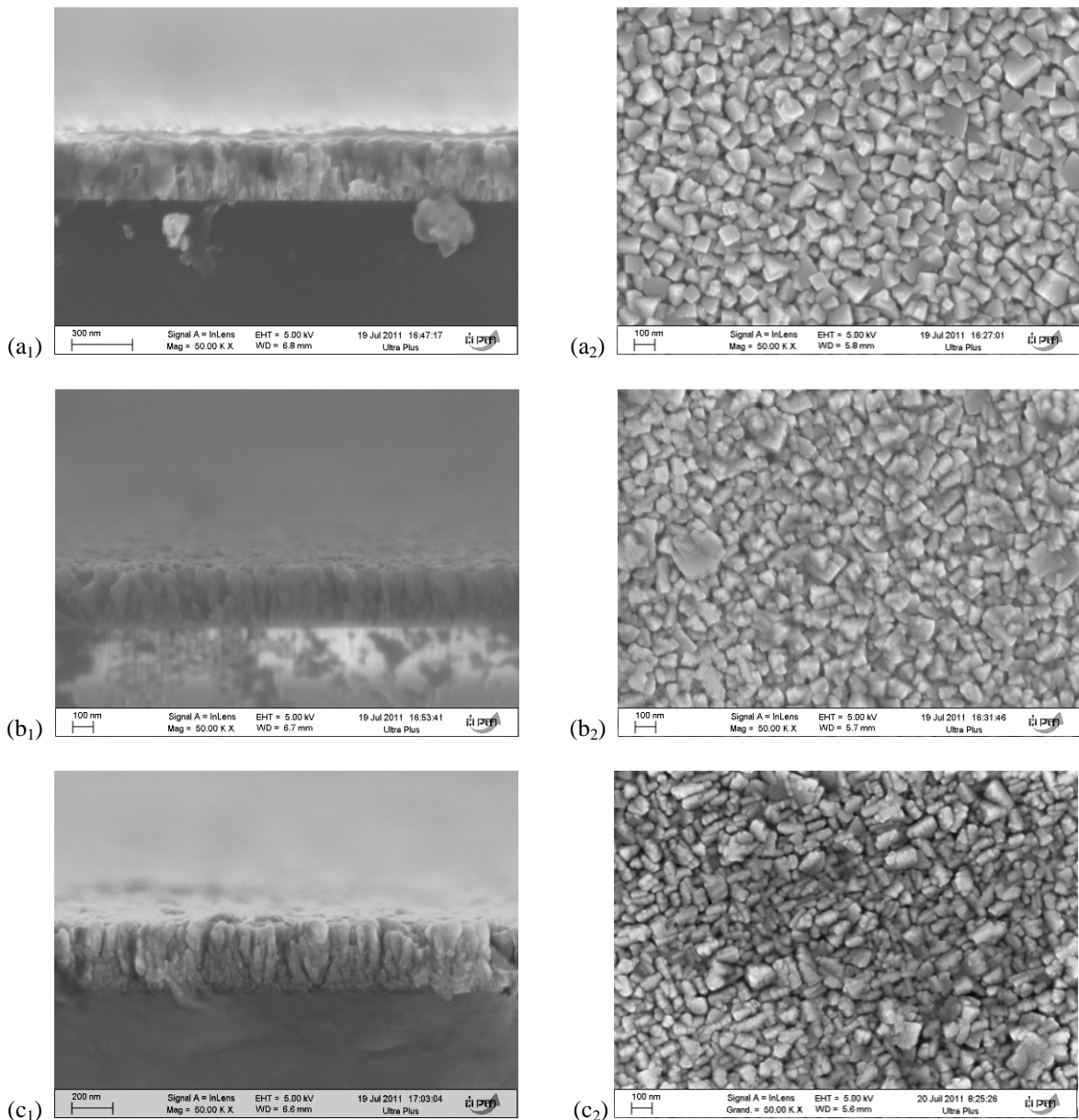


Figure IV-16 : Figures de pôles échantillon de LNO d'épaisseur 160 nm synthétisé sur un substrat monocristallin de PMN-PT réalisées sur (a) la raie 110 et (b) la raie 200.

La figure IV-16 montre deux figures de pôles réalisées sur les raies 110 et 200 d'une couche mince de LNO d'épaisseur 160 nm déposée sur PMN-PT. On observe sur la figure (a) quatre pics pour $\chi_i = 45^\circ$ avec $\varphi = 0^\circ + n90^\circ$, qui correspondent aux plans (110) des cristallites orientées selon 100. Aucun autre pic n'est présent, ce qui confirme l'observation faite sur le diagramme de diffraction de la figure IV-16. Pour des épaisseurs plus faibles, la couche mince ne montre que des plans appartenant à des cristallites orientées selon h00. La figure de pôles donnée en (b) confirme que les plans 200 sont uniquement parallèles à la surface du film.

IV.3.2 Observation de la morphologie des couches de LaNiO_3

La morphologie des différentes couches minces synthétisées a été analysée au MEB. Les échantillons sont suffisamment conducteurs pour éviter la métallisation de la surface par un film de carbone ou d'or. Des mesures d'épaisseur sur tranche ont également été effectuées. On observe sur la figure IV-17 les coupes de différents échantillons. Ces images nous permettent de visualiser le mode de croissance des grains et d'avoir une estimation de l'épaisseur. La figure fait également apparaître la surface de chaque échantillon qui permet d'observer la morphologie des grains et d'estimer leur distribution en taille. Cette estimation a été réalisée à l'aide du logiciel Zeiss smart tiff.



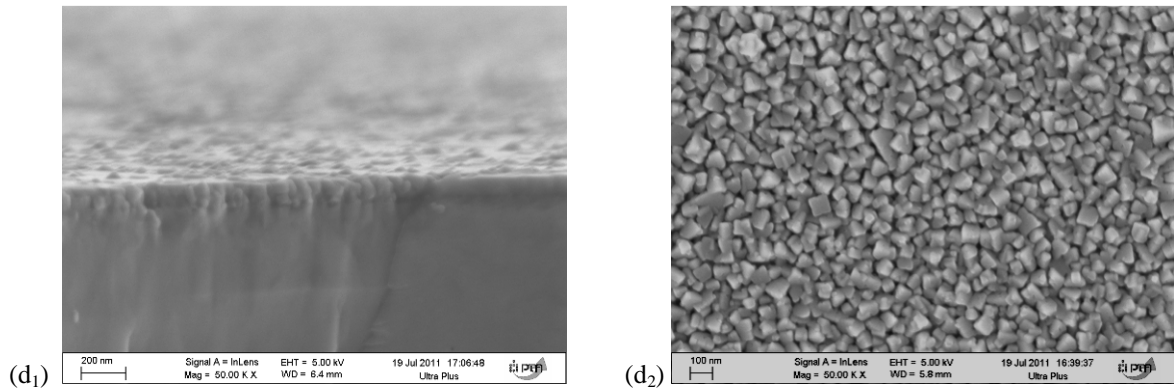


Figure IV-17 : Observation par microscopie électronique à balayage de la tranche et de la surface de couches minces de LNO déposées sur différents substrats, le grandissement est de 50000 (a) substrat de silicium, l'épaisseur observée est de 270 nm (b) substrat de MgO, l'épaisseur observée est de 270 nm (c) substrat de PMN-PT, l'épaisseur observée est de 300 nm (d) substrat de PMN-PT, l'épaisseur observée est de 100 nm

La surface observée apparaît homogène avec une répartition des grains uniforme et une distribution du diamètre large comprise entre 40 et 120 nm. L'observation de la coupe des échantillons permet de révéler le type de croissance des grains. Ces derniers adoptent une forme en V. On remarque également des grains dont la croissance n'est pas favorisée, soit thermodynamiquement (énergie de surface ou de déformation élevée) soit cinétiquement (vitesse de croissance plus faible) [130]. Ce phénomène donne lieu à des grains dont la croissance a été stoppée, appelés occlusions (figure IV-18, l'image est issue de la figure IV-17 c₁).

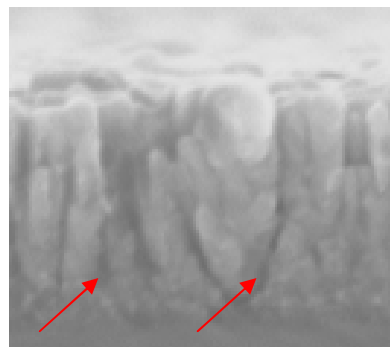


Figure IV-18 : Image agrandie d'une zone présentant des grains (désignés par les flèches rouges) dont la croissance a été stoppée, issus d'un échantillon de LNO d'épaisseur 300 nm déposé sur PMN-PT.

Un modèle permettant de décrire cette croissance a été établi par Van der Drift (Figure IV-19-b). Il considère une croissance anisotrope à deux dimensions avec différentes directions, chacune ayant sa propre vitesse [131]. Ce type de croissance permet de mettre en avant que l'augmentation de l'épaisseur de la couche mince a pour effet d'augmenter le diamètre moyen des grains et de diminuer leur nombre. En effet, les grains dont la vitesse de croissance est favorisée par rapport aux autres verront leur taille augmenter tandis que les

grains avec les vitesses les plus faibles ne pourront pas se développer. Le mode de croissance devient colonnaire après une certaine épaisseur.

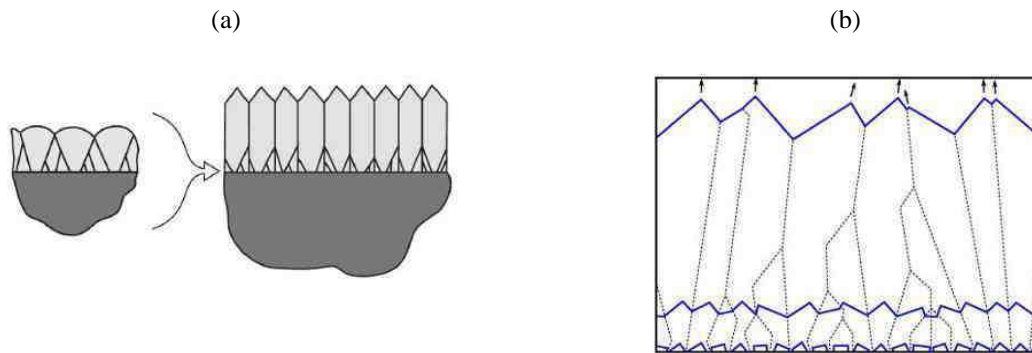


Figure IV-19 : (a) Evolution de l'arrangement des grains donnant lieu à un mode de croissance en V, puis colonnaire à partir d'une certaine épaisseur. (b) Illustration du modèle de croissance de Van der Drift par une anisotropie des vitesses de croissance. Les lignes continues représentent la surface à trois instants différents [131].

On observe ce phénomène sur la couche la plus fine (image (d)), on remarque que le diamètre moyen des grains est plus faible que les trois autres. Afin de confirmer cette observation, nous avons analysé, pour deux épaisseurs différentes de couche de LNO synthétisées sur le même substrat, la répartition et la densité des grains. La figure IV-20 présente ces résultats, les courbes obtenues sont issues de l'analyse de la surface des échantillons présentés sur les images de la figure IV-17 (c_2) et (d_2).

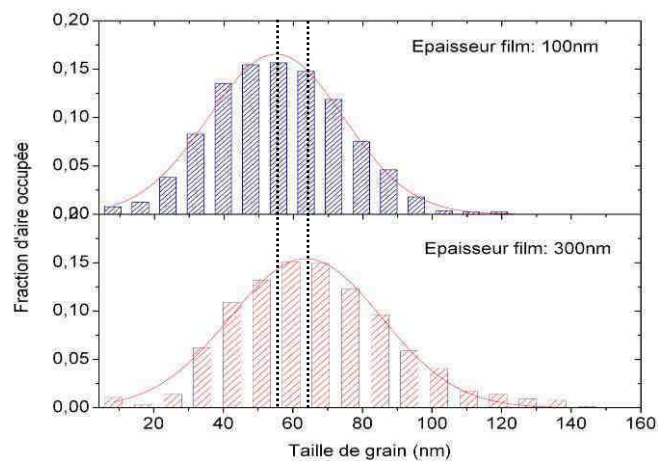


Figure IV-20 : Courbes de la répartition de la taille moyenne des grains en fonction de la fraction d'aire analysée pour deux épaisseurs de couche mince.

Les courbes obtenues confirment que l'augmentation de l'épaisseur d'une couche favorise l'augmentation de la taille moyenne des grains. Cependant le déplacement observé est faible. En effet, la taille moyenne des grains passe de 55 nm pour une épaisseur de 100 nm à 64 nm pour une épaisseur de 300 nm, ce qui indique que le système de croissance favorise le mode colonnaire dès 100 nm d'épaisseur (effet visible sur les images de coupe données sur la Figure IV-17).

IV.3.3 Etude en spectroscopie Raman

Différentes analyses en spectroscopie Raman ont été réalisées afin de mettre en évidence l'influence du substrat, celle de l'épaisseur ainsi que celle de la polarisation du laser sur les propriétés physiques de la couche mince.

IV.3.3.1 Attribution des modes,

a / Polarisation

Les dix atomes de la maille élémentaire rhomboédrique R-3c donnent lieu à 27 modes optiques dont les symétries peuvent être caractérisées par la théorie des groupes. Un modèle vibrationnel de la structure R-3c a été proposé par Abrashev et al. [132]. Les modes infrarouges et les modes acoustiques sont donnés par $4A_{2u} + 6E_u$. Les modes A_{2u} sont inactifs en Raman. Les modes actifs en Raman sont le mode A_{1g} et les 4 modes E_g , on obtient alors :

$$\Gamma_{Raman} = A_{1g} + 4E_g \quad (\Gamma_{Raman} \text{ définit le nombre de modes de vibration en centre de zone})$$

Équation IV-2

Sur un spectre Raman, le nombre de modes observés va dépendre de l'orientation du cristal par rapport au spectromètre et aux directions de polarisation de la lumière incidente et diffusée. Deux configurations de polarisation ont été observées : polarisation croisée ou XY (polariseur en entrée configuré à l'horizontale, analyseur en entrée configuré à la verticale) et polarisation parallèle (polariseur et analyseur adoptent la même direction), puis ont été comparées au signal dépolarisé.

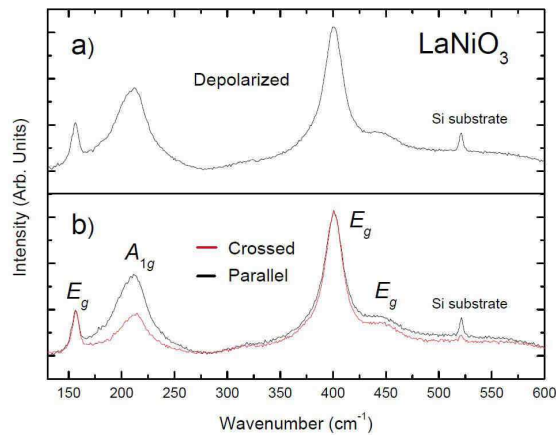


Figure IV-21 : Spectre Raman (a) polarisé et (b) dépolarisé du film mince de LNO déposé sur un substrat de Si.

La Figure IV-21-a montre le spectre d'une couche mince de LNO déposée sur un substrat de silicium. Pour ce même échantillon, le spectre présent sur la figure (b) fait apparaître, pour une polarisation en mode parallèle, les différents modes Raman qui sont identiques à la configuration non polarisée. En accord avec les tenseurs du groupe d'espace R-3c, le spectre du LNO pour une configuration en mode croisé montre que l'intensité du pic du mode A_{1g} est fortement diminuée (mais pas éteinte, due au caractère polycristallin). Les différents spectres présents révèlent un pic à 520 cm^{-1} correspondant au signal du substrat de silicium.

Les modes A_{1g} vers 230 cm^{-1} et E_g (situé à 85 cm^{-1} , non représenté sur la figure) ont été identifiés comme « modes mous », puisqu'ils impliquent les mouvements d'atomes qui pilotent l'angle de distorsion de la structure rhomboédrique et la transition vers une structure cubique. Dans notre étude, ils concernent la rotation autour de l'axe [111] et celle autour de l'axe [1-10] de l'octaèdre [123, 132].

Les autres modes E_g (situés à 156 cm^{-1} , 400 cm^{-1} , et 450 cm^{-1}) représentent des modes qualifiés de « modes durs ». Ils sont représentatifs de l'expansion thermique du matériau. Ils traduisent les déplacements antiparallèles des atomes de lanthane, la vibration de la liaison Ni-O, ainsi que l'élongation des octaèdres.

Comme le montre la figure IV-22 pour LaAlO_3 , leur position diminue avec la température quand la structure se rapproche d'une configuration cubique. LaAlO_3 cristallise dans une structure R-3c, identique à celle du LNO. Les modes Raman actifs ainsi que la représentation irréductible sont identiques, on peut donc de ce fait comparer les comportements des deux matériaux.

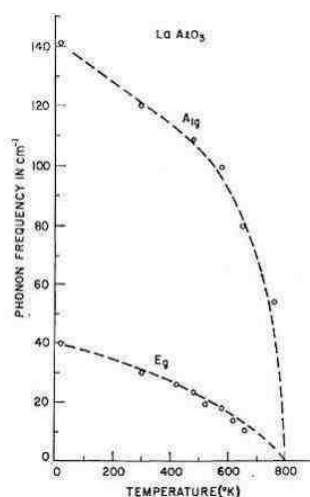


Figure IV-22 : Evolution des deux modes mous du composé LaAlO_3 avec la température. Leur position diminue avec l'augmentation de T jusqu'à une température de 800 K [133].

b / comparaison avec le calcul

Les déplacements atomiques pour les différents modes Raman ont été calculés par G.Gou et al., ils sont donnés sur la Figure IV-23. Ces résultats sont basés sur des calculs, ils citent et confirment les résultats obtenus dans notre étude et publiés en 2010 [134]. La figure propose pour chaque mode Raman les déplacements atomiques ainsi que les rotations des octaèdres concernés.

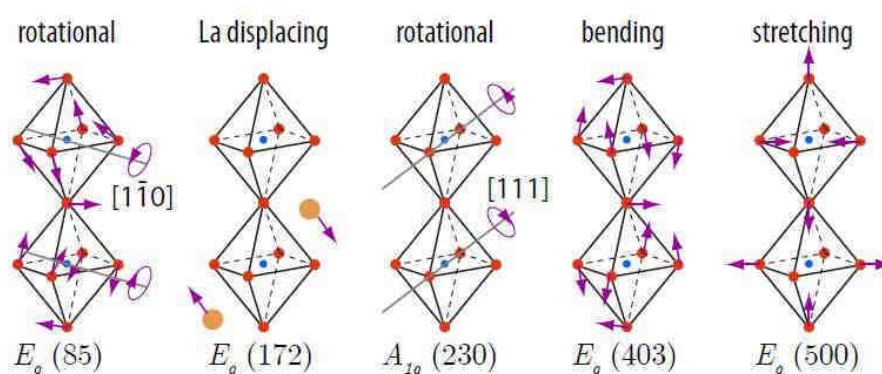


Figure IV-23 : Illustration des déplacements cationiques et des rotations octaédriques des modes Raman de la structure R-3c du LNO. On observe les 4 modes E_g et le mode A_g . Les nombres d'onde indiqués entre parenthèses sont donnés par rapport aux calculs effectués par l'équipe de recherche [123].

IV.3.3.2 Influence du substrat et de l'épaisseur

En fonction du substrat utilisé pour la synthèse du film, on observera sur certains modes un déplacement de la position en nombre d'onde. Des couches minces (d'épaisseur 230 nm) déposées sur des substrats de PMN-PT, de STO et de MgO ont été caractérisées. Les courbes obtenues sont présentées sur la figure IV-24. Chaque mode observé sur le spectre correspond à un état vibrationnel du composé LNO. La structure R-3c est dérivée de la structure cubique idéale par un tilt des octaèdres selon la diagonale $[111]_{P.C.}$.

Les amplitudes des pics ont été normalisées par rapport au pic E_g à 400 cm^{-1} . Ce mode traduit l'état de contrainte de la structure. Il a été choisi en raison de sa forte intensité, mais également de sa position, car aucun mode du substrat qui pourrait se superposer au signal de la couche n'est présent dans cette zone de nombre d'onde.

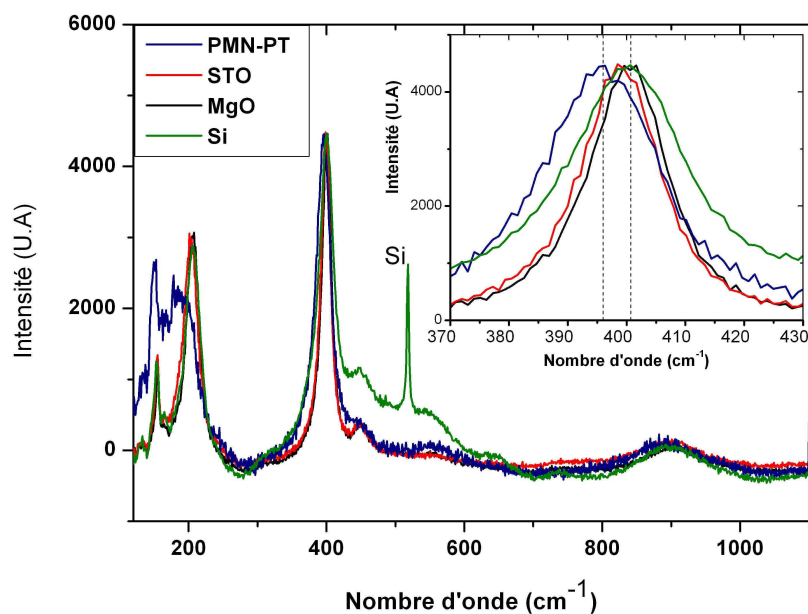


Figure IV-24 : spectres Raman du LNO synthétisé sur différents substrats.

Les différentes mesures ont été réalisées avec les mêmes conditions expérimentales. On observe sur le spectre du LNO sur silicium le pic à 521 cm^{-1} correspondant au substrat. On observe distinctement 3 modes, leurs positions sont données dans le tableau IV-6. Un quatrième mode est présent à 450 cm^{-1} , mais ne sera pas analysé en raison de sa faible intensité et de sa mauvaise définition.

	PMN-PT	STO	Si	MgO
E_g	150,5	154,2	154,9	155,2
A_{1g}	-	203,6	206,3	206,7
E_g	396	399	400,5	400,7

Tableau IV-6 : Position en cm^{-1} des modes Raman pour différents substrats.

Les deux premiers pics donnés pour 150 cm^{-1} et 200 cm^{-1} ne sont pas suffisamment bien définis pour permettre une interprétation fiable. Par contre, celui situé à 400 cm^{-1} est très intense et bien défini, et les positions les plus éloignées présentent un écart de $4,7\text{ cm}^{-1}$ entre les substrats de PMN-PT et de MgO. Ce déplacement d'un mode Raman du LNO traduit directement l'état de contrainte du film qui varie en fonction de la déformation de la maille. Malgré l'épaisseur assez importante de la couche (270 à 300 nm), on voit ici que le substrat joue un rôle important dans la contrainte et donc la position des modes Raman de vibration. En fonction de l'épaisseur, le spectre obtenu peut faire apparaître soit seulement le film, soit le film et le substrat. La Figure IV-25 montre trois couches minces synthétisées sur PMN-PT mais d'épaisseur différente.

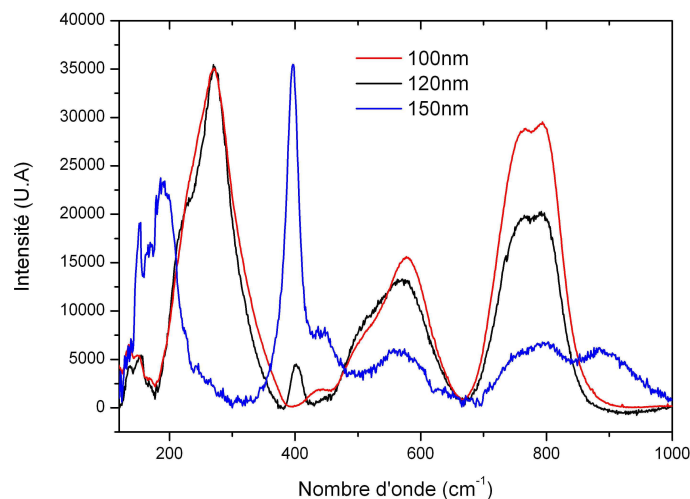


Figure IV-25 : Spectres Raman de trois couches minces de LNO d'épaisseurs différentes déposées sur un substrat de PMN-PT.

On observe que, pour une épaisseur supérieure à 100 nm, le mode situé à 400 cm^{-1} du film mince commence à apparaître. En effet, la couche mince devient pour une épaisseur inférieure à 100 nm transparente et le substrat couvre entièrement le signal obtenu. Sur la figure IV-26, les courbes pour des épaisseurs de 120 nm et 150 nm de la figure 25 ont été normalisées. On remarque un déplacement de 5 cm^{-1} du mode E_g à 400 cm^{-1} vers les bas nombres d'onde pour une augmentation de l'épaisseur.

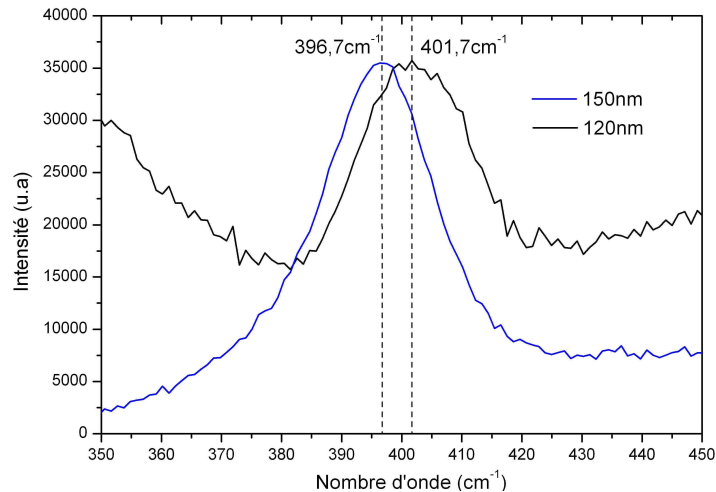


Figure IV-26 : courbes superposées des deux couches minces de LNO d'épaisseur 120 nm et 150 nm présentées sur la figure IV-25. La position des deux modes met en avant un décalage en nombre d'onde de 5 cm^{-1} .

Ce déplacement est dû à la différence des paramètres de maille des deux films minces, donc à différents états de contrainte et probablement à une plus forte relaxation du film épais. En raisonnant avec la formule de l'équation 3, une compression donne lieu à une augmentation de la fréquence (la constante de force k augmente), alors qu'une diminution signifie un état en tension. En conséquence, la fréquence plus basse du film plus fin met en lumière son état plus compressif par rapport à la couche plus épaisse et relaxée.

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{Équation IV-3} \quad \text{avec } k \text{ tenseur des rigidités (N.m}^{-1}\text{), } \omega \text{ pulsation (rad.s}^{-1}\text{)}$$

m masse de l'atome (kg).

IV.4 Caractérisation structurale en température : spectroscopie Raman

Dans cette partie, nous aborderons le comportement du LNO et de ses différents modes Raman avec la température. Un composé intéressant dans notre étude (car il adopte la même structure que le LNO), le LaAlO_3 , transite vers un arrangement cubique pour $T = T_c$ avec la température ou la pression.

Cette transition est pour les pérovskites, dépendante de l'angle formé par l'octaèdre. L'angle du tilt formé est respectivement de $\alpha = 5^\circ$ et $\alpha = 11^\circ$ pour les composés de LaAlO_3 et LaMnO_3 [132]. En comparant les spectres Raman d'un nombre important de pérovskites, Iliev et al. [135] a mis en avant l'évolution du mode A_{1g} avec la température et a proposé un déplacement angulaire de $23,5 \text{ cm}^{-1}/\text{degré}$. Cette étude s'accorde avec de nombreux matériaux [132, 136-137].

Afin de vérifier cette valeur, nous avons calculé l'angle de tilt de l'octaèdre NiO_6 . Nous avons obtenu une valeur de 9° en utilisant la position du site de l'oxygène [126] où $x = 0,5456$ ainsi que la relation géométrique [4] qui relie cette position à la valeur de l'angle α de l'octaèdre, cette relation est donnée par:

$$\tan \alpha = \sqrt{3} - (x\sqrt{12}) \quad \text{Équation IV-4} \quad \text{avec } x = \text{position de l'anion}$$

En se basant sur cette valeur ainsi que sur la relation d'Iliev, la valeur de la position du mode A_{1g} attendue est de 211 cm^{-1} , ce qui est très proche de celle mesurée à $206,7 \text{ cm}^{-1}$. Cette très bonne corrélation suggère que ce mode peut être utilisé afin de suivre les changements de distorsions du LNO.

Sur la Figure IV-27, on observe l'évolution du spectre du LNO en couche mince sous l'effet de la température pour une gamme allant de 83 K à 873 K. Les différents modes attendus sont présents. Chaque mode fait apparaître un déplacement vers les plus bas nombres d'onde. La valeur du déplacement sur la gamme de température est variable selon le mode observé. Cette évolution est la seule notable. En effet, aucune variation significative comme l'apparition ou la disparition d'un mode n'est observée. La structure R-3c du LNO ne subit donc aucune transition entre ces deux températures.

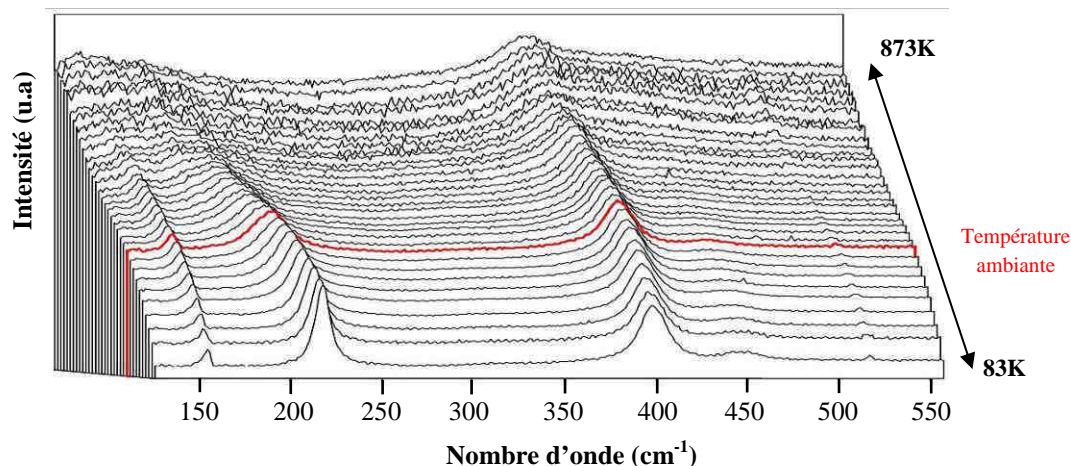


Figure IV-27 : Evolution du spectre Raman d'une couche mince de LNO synthétisé sur un substrat de silicium en fonction de la température comprise entre 83 K et 873 K. Le pas est de 50 K.

Sur la figure IV-28, nous présentons l'évolution de la position des modes en fonction de la température :

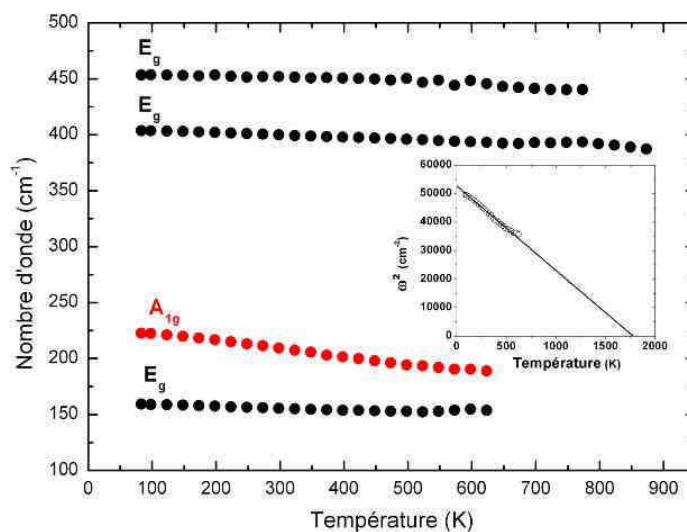


Figure IV-28 : Evolution de la position en nombre d'onde des différents modes du LNO en fonction de la température. L'insert montre le nombre d'onde au carré du mode A_{1g} . La ligne correspond à la régression linéaire donnée par $\omega^2 = \omega_0^2(T_c - T)$ avec comme valeurs obtenues : $\omega_0 = 229,4 \text{ cm}^{-1}$ et $T_c = 1780 \text{ K}$.

D'un point de vue général, les modes se déplacent vers les plus bas nombres d'onde avec la température en raison de l'expansion thermique, c'est-à-dire l'augmentation de la distance interatomique. Les positions des modes A_{1g} et E_g situés respectivement à 160 cm^{-1} et 220 cm^{-1} sont suivies jusqu'à 640 K. Au-delà de cette température, le signal devient trop bruité. On observe que le mode qui présente le plus grand déplacement correspond au mode A_{1g} . Ce comportement traduit une diminution continue de l'angle de l'octaèdre NiO_6 . Il est

comparable à celui observé pour le LaAlO_3 à l'approche de la transition rhomboédrique-cubique. Afin de pouvoir extrapoler la courbe et obtenir une valeur de T_c , l'insert de la figure présente l'évolution du carré du nombre d'onde du mode A_{1g} en fonction de la température. La théorie de Landau [138] nous dit alors que pour une transition du second ordre, l'évolution d'un système vers un état de plus grande symétrie ($T < T_c$) peut être décrite par :

$$\omega^2 = \omega_0^2(T_c - T) \quad \text{Équation IV-5} \quad \text{avec } \omega_0 = 229,4 \text{ cm}^{-1}$$

Grâce au modèle de Landau utilisé, l'extrapolation de l'évolution de la position du mode A_{1g} nous donne une **température de transition autour de 1780 K**. Cette température est donc supérieure à celle donnée sur le diagramme issu de la littérature de la figure IV-4 et déterminée par le calcul dont la valeur est de 1075 K.

IV.5 Caractérisation structurale sous l'effet d'un champ électrique

IV.5.1 Protocole expérimental

Dans le but d'observer le comportement d'une couche mince épitaxiée sur un substrat piézoélectrique soumise à un champ électrique, nous avons réalisé le montage suivant :

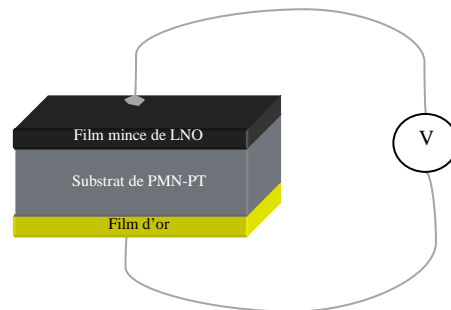


Figure IV-29 : Schéma de montage d'une couche mince de LNO déposée sur un substrat de PMN-PT et soumise à un champ électrique.

Un dépôt d'une fine couche d'or d'environ 10 nm rendant la surface inférieure du substrat conducteur a été réalisé. Les fils utilisés sont en platine, leur diamètre est de $50 \mu\text{m}$ de diamètre. Ils sont mis en contact des surfaces par l'intermédiaire d'une laque d'argent qui assure le transport électrique. Le générateur utilisé est une source de tension continue pouvant fournir une tension de -5 kV à $+5 \text{ kV}$.

L'effet d'un fort champ \vec{E} pouvant causer des modifications structurales non voulues, nous avons pu observer des dégradations physiques du film mince au-delà d'un certain champ appliqué.

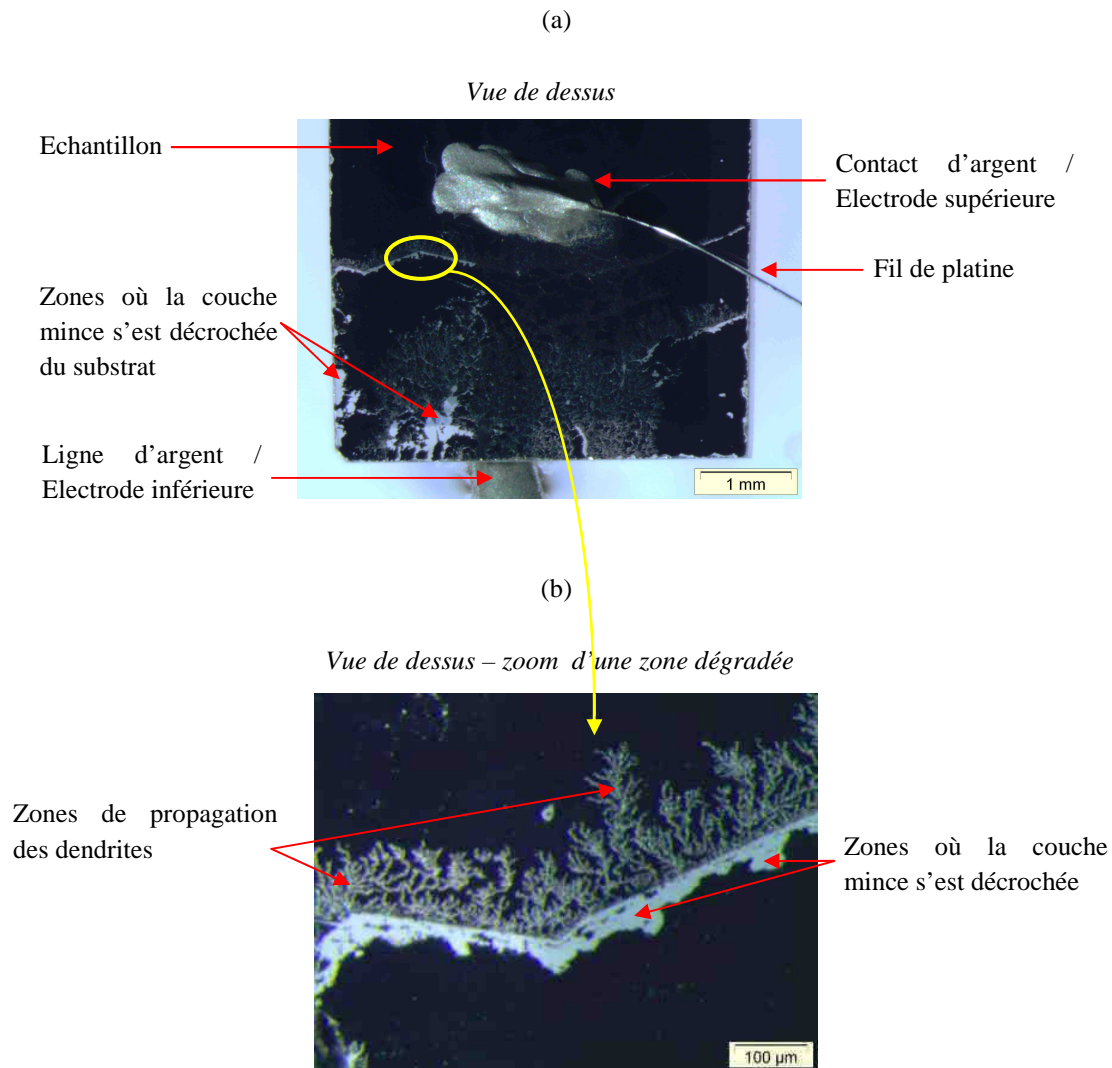


Figure IV-30 : images de l'observation à la binoculaire d'un échantillon après application d'un champ trop important, (a) vue large de l'échantillon faisant apparaître l'électrode supérieure (b) vue zoomée de l'échantillon faisant apparaître une zone dégradée et la propagation des dendrites.

Sur les images de la figure IV-30, on observe l'effet sur les couches minces d'un champ électrique trop fort. En effet, au-delà de 16 kV/cm^{-1} , un arc électrique se crée entre les électrodes supérieures et inférieures, c'est-à-dire entre la ligne de laque d'argent et la couche mince conductrice. Si le champ est maintenu, la couche peut alors être éjectée du substrat comme on l'observe sur l'image. Les zones blanches sur la surface de l'échantillon représentent le substrat nu, après décrochage du film. Des dendrites traduisant la propagation du champ sont visibles, ces zones apparaissent également blanches, la couche mince n'est plus présente. Afin de pouvoir appliquer des champs plus importants, il serait intéressant de

réaliser un montage équipé d'un bain d'huile afin de limiter les arcs électriques rencontrés lors de cette étude. Les différentes caractérisations qui suivent sont réalisées dans l'objectif de mettre en avant la possibilité de piloter les propriétés physiques de la couche mince via la déformation induite par le substrat de PMN-PT

IV.5.2 Spectroscopie Raman

L'étude de l'état structural de composés pérovskites sous forme de couches minces épitaxiées [35, 139], ou sous forme de cristaux [3, 135, 137] qui est un domaine très actif, a montré que la position des modes Raman augmente avec l'augmentation du rayon ionique de la structure [137]. De plus, l'angle α Ni-O-Ni formé par les octaèdres augmente avec la diminution de la distorsion (le mode situé à 400 cm^{-1} se déplace vers les plus bas nombres d'onde), observation que nous avons confirmé lors de nos travaux [134] sur l'évolution des spectres Raman des films minces de LNO sous l'effet de la température.

Les variations structurales attendues du film mince sont faibles. De ce fait, un outil capable de détecter de légères modifications physiques est nécessaire. En effet LaNiO_3 est connu pour sa grande stabilité structurale, aucune transition de phase n'est connue à ce jour. La spectroscopie Raman remplit ces conditions, c'est un outil de contrôle non destructif qui permet des acquisitions rapides et une observation fine des modifications structurales. Les échantillons ont été placés dans des cellules d'acquisition, décrites au chapitre II.1.3, permettant les contacts électriques. Les substrats de PMN-PT utilisés lors des mesures sont pour la quasi-totalité ceux fournis par la société Morgan.

IV.5.2.1 Effet d'un champ \vec{E} appliqué sur PMN-PT

L'application d'un champ électrique qui provoque la déformation du substrat piézoélectrique transmet au film mince épitaxié des contraintes susceptibles de modifier la structure de la pérovskite. Ainsi, son paramètre de maille et ses propriétés physiques sont modifiés et peuvent ainsi être contrôlés [140]. La possibilité de contrôler les propriétés physiques d'un film mince a amené des études sur de nombreux composés comme BiFeO_3 [141], NdNiO_3 [142], ou encore SrTiO_3 [143] pour des applications dans la microélectronique.

Dans notre cas, la direction d'application du champ choisie est la $\langle 100 \rangle$. La direction $\langle 110 \rangle$ montre également des valeurs de déformations importantes, mais le cycle observé champ électrique/déformation montre des sauts correspondant aux transitions entre les phases rhomboédrique – morphotropique – tétragonale [106]. Dans cette même étude, l'équipe de recherche a mis en avant que la déformation selon la direction $\langle 100 \rangle$ a une allure quasi-linéaire sans variation brusque. C'est ce comportement que l'on recherche afin de pouvoir observer au mieux les modifications physiques liées au film mince.

D'un point de vue expérimental, la longueur d'onde du laser utilisé pour toutes les mesures est le rouge ($\lambda = 632,817$ nm). Le temps d'acquisition a été déterminé par une série de tests de manière à obtenir les signaux avec la meilleure résolution possible. Nous avons choisi deux fois 10 min pour chaque spectre. Cette qualité de spectre recherchée est importante car elle détermine la précision des positions des pics relevés. Des déconvolutions des spectres ont été effectuées à l'aide d'une fonction gaussienne/lorentzienne. Un exemple de spectre après analyse est donné sur la Figure IV-31.

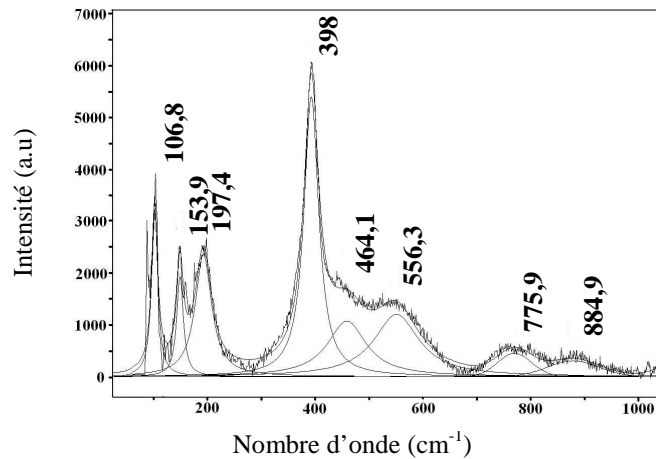


Figure IV-31 : Déconvolution d'un spectre Raman d'une couche de LNO épitaxiée sur un substrat de PMN-PT (100). Les fits des pics obtenus nous donnent la position en nombre d'onde.

La déformation mécanique d'une couche mince épitaxiée a pour effet (comme la température ou la pression) de modifier les angles des octaèdres de la structure et de provoquer des déplacements cationiques. Le mode qui a été étudié au cours des analyses est le mode E_g situé à 400 cm^{-1} . C'est celui qui montre la meilleure définition ainsi qu'une intensité suffisante pour un ajustement mathématique de bonne qualité, les autres modes présentant souvent des chevauchements. La figure IV-32 présente le déplacement de ce mode appartenant à la couche mince quand le substrat n'est soumis à aucune contrainte (courbe noire) et quand un champ électrique de $15,8$ kV.cm^{-1} est appliqué (courbe rouge).

On constate qu'en augmentant \vec{E} , on augmente la fréquence du mode Raman qui se déplace vers les plus hauts nombres d'onde. On en déduit que la déformation du PMN-PT est transmise à LNO donnant lieu à une modification de l'angle α Ni-O-Ni formé par les octaèdres. En effet, ce dernier diminue (la distorsion de la maille diminue) avec l'application d'un champ électrique positif. Conforme à notre discussion précédente et à la figure IV.5, cette diminution de la distorsion devrait donner lieu à une diminution de la résistivité, donc à une augmentation du caractère métallique. Nous verrons plus loin que ceci est effectivement le cas.

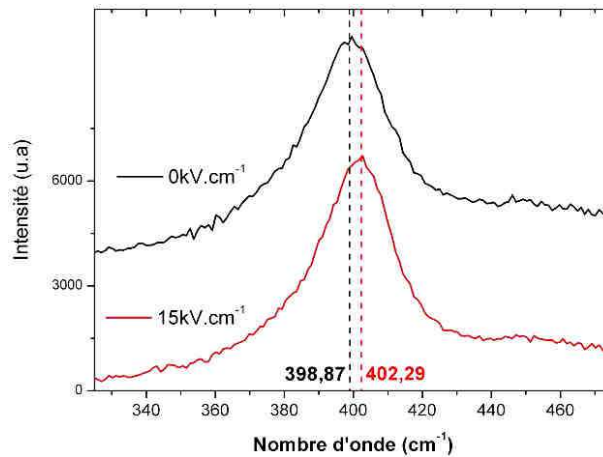


Figure IV-32 : spectre Raman d'un film mince de LNO déposé sur un substrat de PMN-PT pour un champ électrique de 0 kV.cm^{-1} (courbe noire) et 15 kV.cm^{-1} appliqué au substrat (courbe rouge). Les positions des pics ont été déterminées par régression à l'aide d'une fonction lorentzienne/gaussienne qui n'apparaît pas sur le graphique.

IV.5.2.2 Evolution des spectres Raman lors de cycles de champ \vec{E}

Du point de vue du protocole expérimental, les cycles ont consisté en une montée vers un fort champ positif puis en une descente, suivie de la même boucle pour un champ négatif. Le temps d'application du champ pour chaque spectre est de 20 min. Nous avons effectué plusieurs cycles consécutifs. La figure IV-34 présente les différentes courbes Raman obtenues au cours du cycle n° 1. Le substrat utilisé est le 0,69PMN-0,31PT (éch. n° 1).

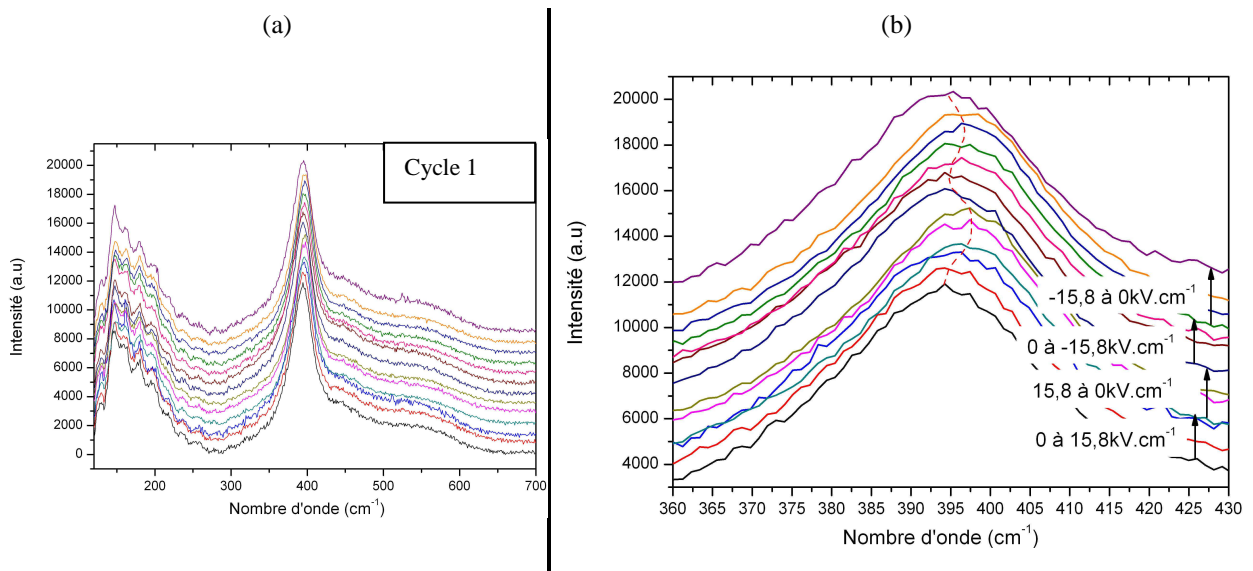


Figure IV-33 : (a) Evolution des spectres Raman du LNO en fonction du champ électrique pour le premier cycle appliqué à l'échantillon (b) zoom du graphique pour une échelle comprise entre 360 et 430 cm^{-1} . La courbe en pointillés souligne l'évolution de la position du mode.

On observe sur le zoom de la figure IV-33-b un déplacement du mode Raman situé à 400 cm^{-1} . Ce comportement traduit un changement structural de la couche mince. Il y a donc bien une transmission des contraintes du substrat vers la couche mince au moment de l'application du champ électrique sur le montage. De plus, la valeur du déplacement est dépendante de celle du champ appliqué. L'évolution de la position en nombre d'onde du mode Raman E_g est présentée sur la figure IV-34. Le champ maximal imposé est de $15,8\text{ kV.cm}^{-1}$, ce qui correspond à une déformation du substrat de $0,061\%$ pour la montée sous champ et $0,072\%$ pour la descente sous champ (d'après les courbes données dans III.1).

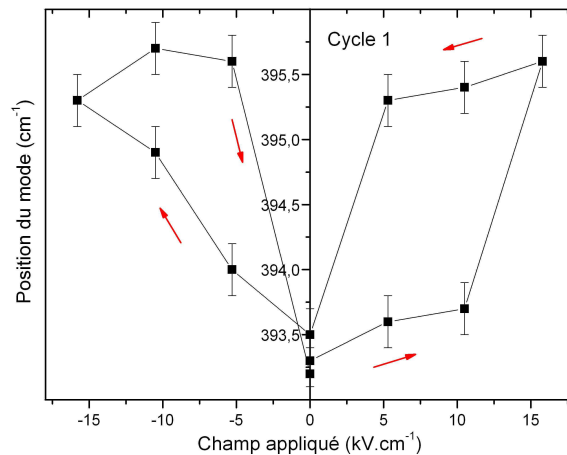


Figure IV-34 : Evolution du mode Raman du LNO situé à 400 cm^{-1} en fonction du champ électrique imposé pour le premier cycle imposé à l'échantillon. La barre d'erreur représente $0,2\text{ cm}^{-1}$.

L'échantillon a ensuite été soumis à deux autres cycles.

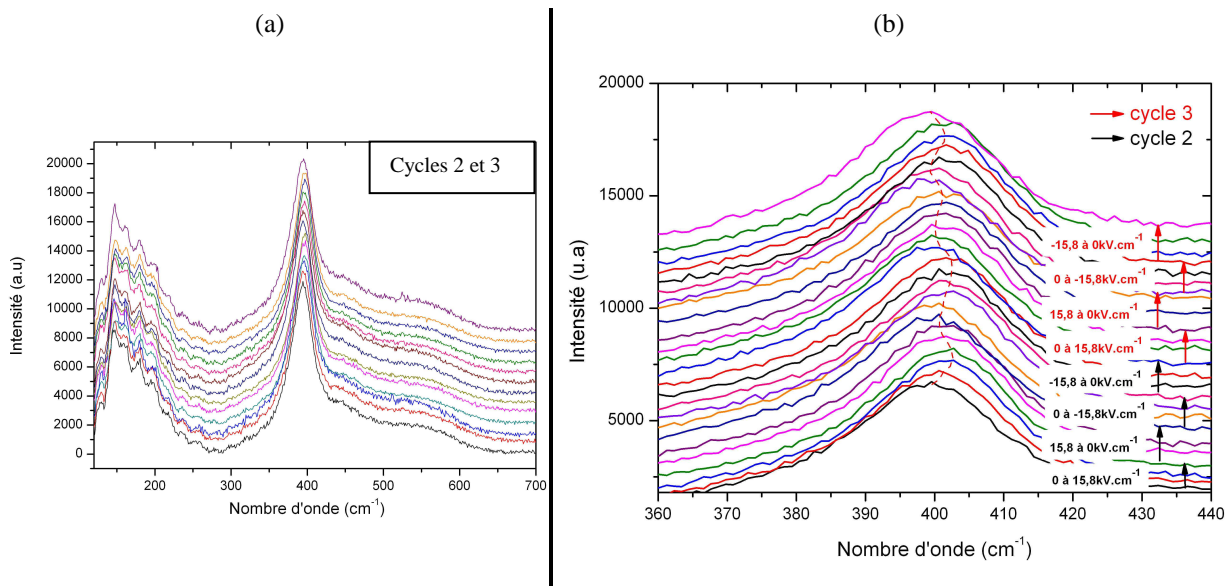


Figure IV-35 : (a) Evolution des spectres Raman de l'échantillon en fonction du champ électrique pour le deuxième et le troisième cycle appliqués consécutivement (b) zoom du graphique pour une échelle comprise entre 360 et 440 cm^{-1} . La courbe en pointillés souligne l'évolution de la position du mode.

La figure IV-35 présente les courbes obtenues. Ces deux cycles ont été appliqués de manière consécutive, sans temps de repos. Le zoom réalisé en (b) fait ressortir le mode Raman situé à 400 cm^{-1} , la courbe en pointillés fait ressortir l'évolution de la position. On observe un comportement comparable à celui du cycle 1, l'effet est donc reproductible sur plusieurs cycles.

Afin d'obtenir les valeurs exactes du déplacement, le graphique donnant l'évolution de la position du mode en fonction du champ a été construit. Il est donné sur la figure IV-36 :

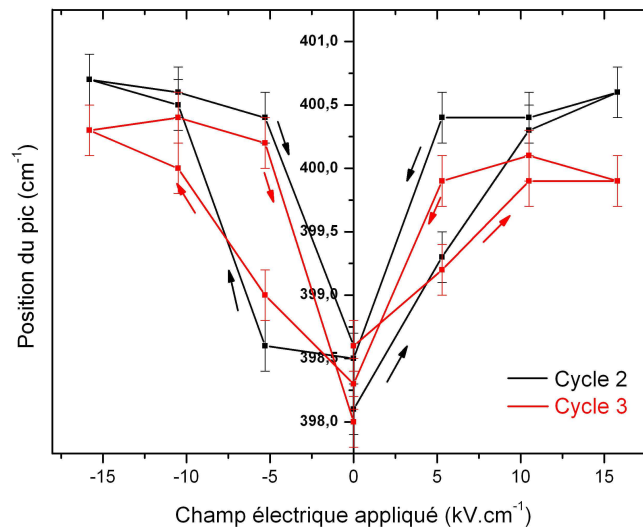


Figure IV-36 : Evolution du mode Raman du LNO situé à 400 cm^{-1} en fonction du champ électrique imposé pour le deuxième et troisième cycle imposés à l'échantillon. La barre d'erreur représente $0,2\text{ cm}^{-1}$.

Concernant le cycle 2, on observe que le déplacement du mode est de $2,7\text{ cm}^{-1}$ pour un champ de $+15,8\text{ kV.cm}^{-1}$ et de $2,8\text{ cm}^{-1}$ pour un champ de $-15,8\text{ kV.cm}^{-1}$. Le cycle 3 montre un déplacement similaire.

Le comportement permet de confirmer les observations faites sur la figure IV-32. De plus, on observe que la déformation est continue avec le champ appliqué. Elle est également réversible et symétrique.

L'observation des courbes du cycle 2 et 3 du déplacement en fonction du champ fait apparaître un comportement comparable à celui de la déformation en fonction du champ appliqué observé sur les céramiques ferroélectriques. La figure IV-37 présente les courbes de la figure IV-36 après lissage (a), ainsi qu'une courbe de déformation d'une céramique de PMN-PT (b) construite à partir de calculs [144].

Le comportement des deux courbes met en avant le fait que nos résultats traduisent l'effet d'une déformation de la couche mince. Sa valeur est dépendante de celle du champ appliqué. On peut donc, à travers l'application d'un champ électrique sur un substrat piézoélectrique, piloter la déformation de la couche mince déposée dessus.

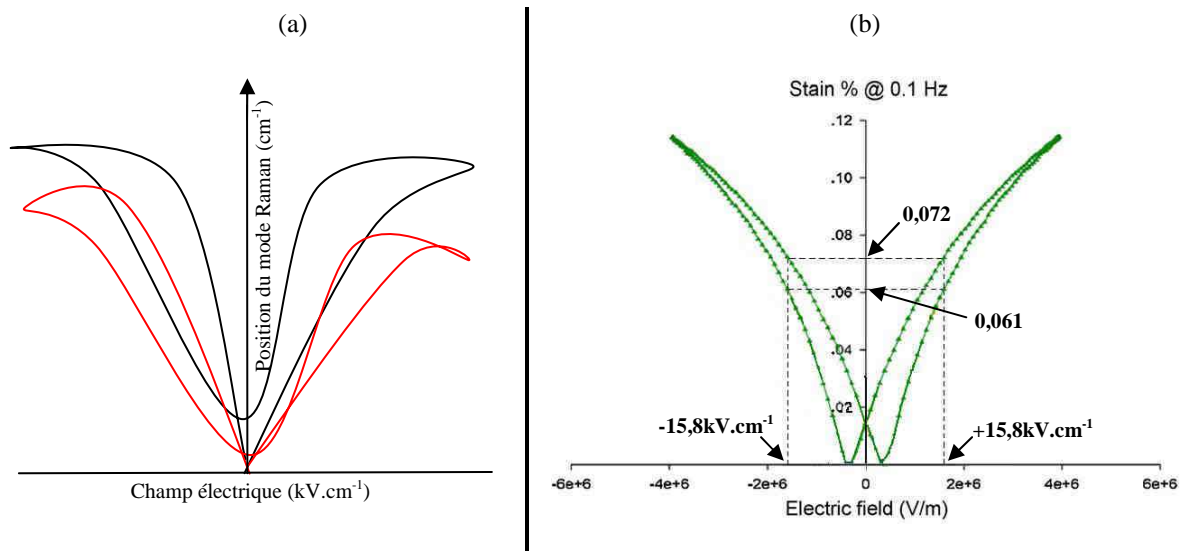


Figure IV-37 : Comparaison (a) du déplacement du mode Raman situé à 400 cm^{-1} en fonction du champ électrique d'une couche mince de LNO représenté sous forme de courbe lissée et (b) de la déformation d'un 0,69PMN-0,31PT soumis à un champ électrique, adapté de [105].

Des échantillons de composition différente ont été étudiés. La figure IV-38 nous donne les spectres Raman d'un échantillon de 0,75PMN-0,25PT. De la même manière que pour l'échantillon précédent, on observe un déplacement du mode situé à 400 cm^{-1} dont la valeur est dépendante du champ appliqué.

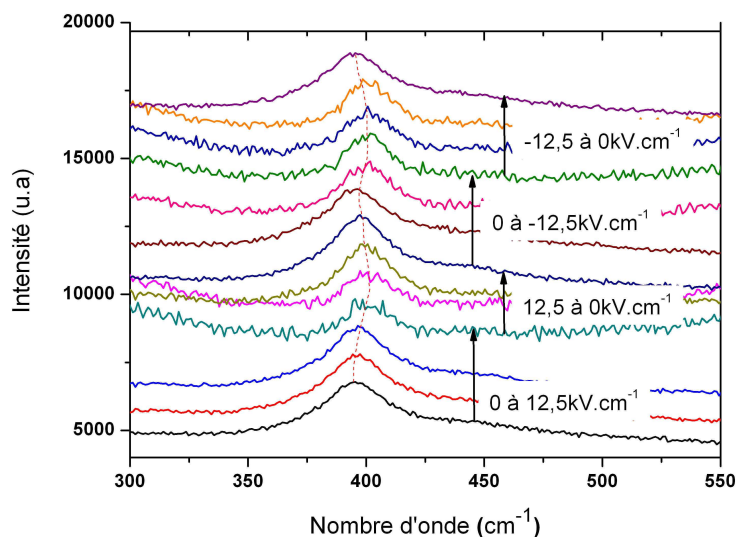


Figure IV-38 : Evolution des spectres Raman du LNO en fonction du champ électrique appliqué sur un substrat de 0,75PMN-0,25PT pour le premier cycle appliqué à l'échantillon. La courbe en pointillés souligne l'évolution de la position du mode.

Le mode observé se déplace vers les plus hauts nombres d'onde avec l'augmentation du champ. La figure IV-39 nous donne l'évolution de ce déplacement en fonction du champ appliqué pour le cycle n° 1 et le cycle n° 5. Pour le cycle n° 1, la valeur du déplacement pour le champ maximal de $12,5 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ est de 4 cm^{-1} pour le champ positif et de $4,2 \text{ cm}^{-1}$ pour le

champ négatif. Cette valeur est supérieure à celle observée pour l'échantillon précédent. Pour le cycle n° 5, la valeur du déplacement pour le champ maximal est de $4,3 \text{ cm}^{-1}$ pour le champ positif et de $3,8 \text{ cm}^{-1}$ pour le champ négatif. Le comportement sur cet échantillon se différencie donc également par son évolution avec le nombre de cycles. En effet, la déformation maximale est ici quasi identique ($4,2 \text{ cm}^{-1}$ à $4,3 \text{ cm}^{-1}$ en déformation max.), alors qu'elle avait tendance à diminuer sur l'échantillon précédent.

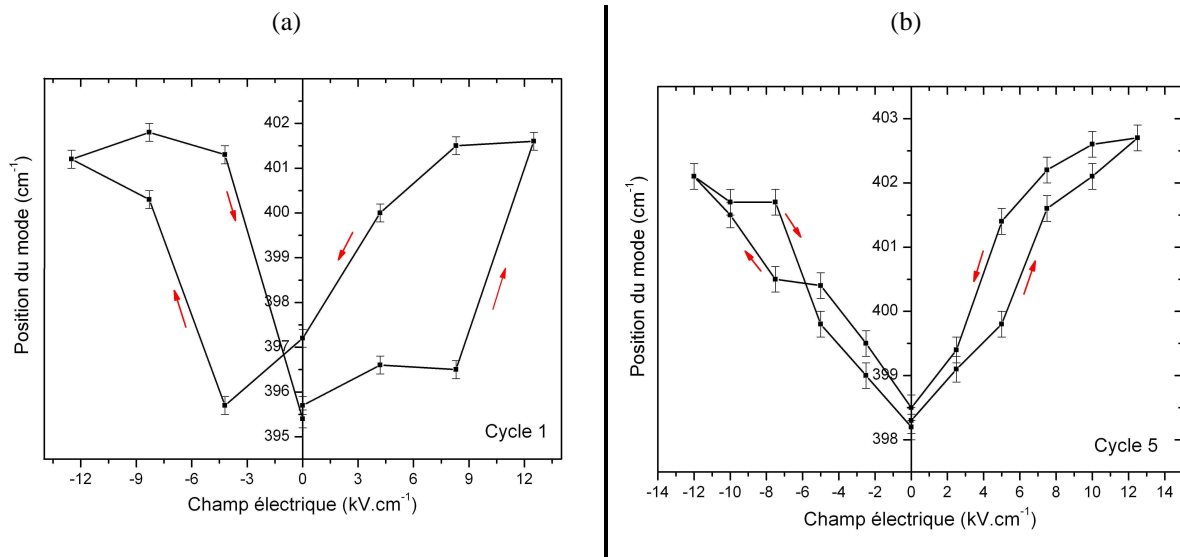


Figure IV-39 : Evolution de la position de mode Raman E_g situé à 400 cm^{-1} (a) pour le premier cycle (b) pour le cinquième cycle. Les barres d'erreur représentent $0,2 \text{ cm}^{-1}$.

Nous n'avons pas pu établir de lien direct entre la composition du substrat et la déformation structurale, malgré le fait qu'un $0,69\text{PMN}-0,31\text{PT}$ devrait théoriquement transmettre à la couche mince une déformation plus élevée qu'un $0,75\text{PMN}-0,25\text{PT}$. Cependant il est important de souligner que certains paramètres d'expérimentation (notamment la qualité des points de contact entre les fils et l'échantillon) interviennent au cours des caractérisations et influencent les résultats obtenus. Il serait donc intéressant de réaliser une étude afin d'évaluer l'impact exact de ces facteurs.

De plus, on remarque que pour tous les échantillons analysés, la largeur du cycle n° 1 est plus importante que celle de tous les autres cycles suivants. Les phénomènes physiques qui interviennent au moment de la première application d'un champ électrique sont :

- La déformation de la couche mince par transmission des contraintes du substrat
- La polarisation du substrat et la modification de sa structure en domaines [107]
- Une éventuelle transition de phase du substrat de PMN-PT en fonction de la direction d'application du champ électrique

Les échantillons utilisés ne sont pas polarisés avant application du champ. De ce fait, le premier cycle fait apparaître une allure qui est liée à la polarisation du substrat et qui ne se reproduit pas dès le deuxième cycle. De plus, l'application d'un champ provoque une réorganisation en domaines du substrat, effet qui est également lié au premier cycle et qui ne se reproduit pas.

De plus, on remarque lors de ce premier cycle que, pour les trois premiers points de mesure (lors de l'application du champ positif), la variation de la position est quasi inexistante. Cet effet n'est plus visible quand le cycle bascule dans la partie négative car l'échantillon a déjà subi une montée sous champ. Ce comportement se retrouve sur les différents échantillons analysés, comme le montre la Figure IV-39. Il est donc important, pour la reproductibilité des caractérisations, de connaître l'historique de l'échantillon.

IV.5.3 Résistivité

Le LaNiO_3 est un composé aujourd'hui activement étudié pour ses applications en tant qu'électrode dans le domaine de la microélectronique dans des systèmes ferroélectriques [118, 122] et magnétoélectriques [145], ou encore comme capteur dans le domaine industriel [119]. De nombreuses études se sont focalisées sur la possibilité d'une transition M-I (métal-isolant) [37] encore inconnue aujourd'hui, mais également sur son comportement électrique [120] et les propriétés physiques qui en résultent [121, 123].

Il a été mis en évidence que la résistivité ρ d'un film mince de LNO est dépendante de la température. Son évolution dépend de la gamme de température mise en jeu et de l'épaisseur de la couche (Figure IV-40), [37, 45]:

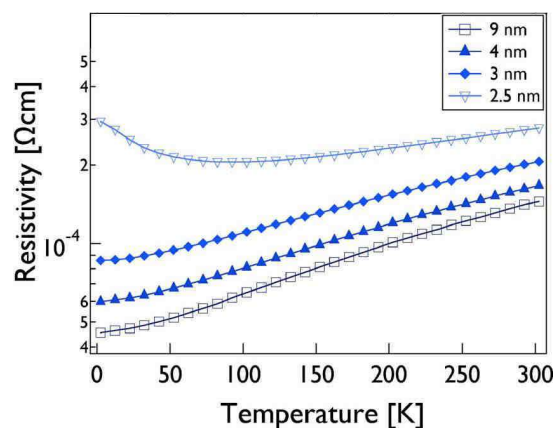


Figure IV-40 : Evolution de la résistivité d'une couche mince de LNO déposée sur un substrat de LaAlO_3 en fonction de la température et pour différentes épaisseurs, adapté de [45].

Les différentes équipes de recherche s'accordent à dire que pour les couches ultraminces (2 à 10 nm), augmenter la température de 0 à 40 K provoque une diminution de

ρ , alors qu'au-dessus de 40 K, ρ augmente. Pour des couches minces d'épaisseur plus importantes [139], ρ augmente de manière continue sur toute la gamme de température.

Substrate	Lattice parameter (nm)	Lattice mismatch with LaNiO_3 (%)	Measured out-of-plane film lattice parameter (nm)	$\rho_{0 2-80\text{ K}}$ ($\mu\Omega\text{ cm}$)
LaAlO_3	0.375	-1.32	0.3854	46
LSAT	0.387	0.78	0.3818	60
DyScO_3	0.394	2.54	0.3779	298

Tableau IV-7 : Valeurs de la résistivité d'un film mince de LNO en fonction du substrat, adapté de [45].

Ce comportement est cohérent avec la relation de Matthiessen. En effet, cette dernière considère le rôle de l'agitation thermique du milieu qui favorise l'augmentation de ρ . On voit également, dans l'étude de S. Junwoo et al. [45], que faire varier la différence de paramètre de maille entre la couche mince et le substrat influence la résistivité du film épitaxié. En effet, plus la couche se trouve en tension par rapport au substrat, plus cette dernière verra sa résistivité augmenter. A l'inverse, plus les paramètres sont proches, plus la résistivité diminue. De plus, une couche en compression aura une résistivité plus faible que pour une couche en tension pour un même taux de déformation.

Nous avons effectué des mesures de résistivité des couches minces de LNO déposées sur différents substrats. Des contacts électriques ont été réalisés et la résistivité du film, en fonction du champ électrique appliqué au substrat, a été mesurée. La résistance a été mesurée tous les 20 V nous en avons alors déduit la valeur de ρ . La figure IV-41 montre le comportement de la résistivité de la couche mince sous l'influence de contraintes créées par le substrat.

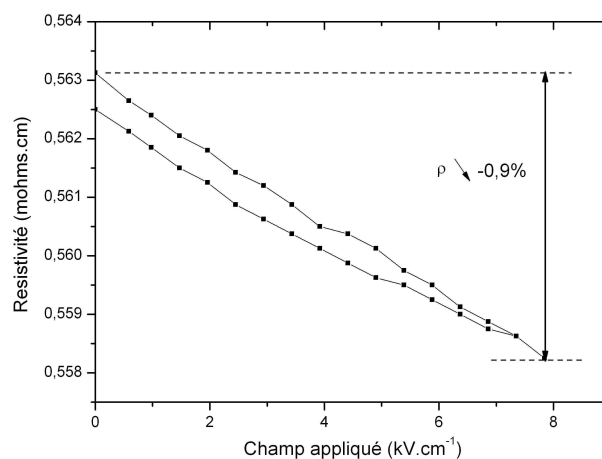


Figure IV-41 : Evolution de la résistivité d'un film de LNO en fonction du champ électrique appliqué au substrat de PMN-PT

On observe une diminution de 0,9 % avec l'augmentation du champ pour une tension de 7,8 kV, ce qui représente une variation de $0,11 \text{ \%} \cdot \text{kV}^{-1}$. Afin de vérifier que l'évolution de la résistivité est provoquée par la déformation du substrat, nous avons également mesuré la résistivité de couches minces de LNO déposées sur des substrats de MgO.

La figure IV-42 présente l'évolution de la résistivité du LNO déposé sur un substrat de PMN-PT et un substrat de MgO. D'un point de vue général, les valeurs de résistivité obtenues sont cohérentes avec celles données par la littérature. On observe que la valeur de ρ obtenue pour le substrat de MgO est inférieure à celle obtenue pour le substrat PMN-PT. Cette différence peut-être due à la microstructure du film. Cependant, l'ordre de grandeur est respecté et correspond à celui donné par la littérature [146].

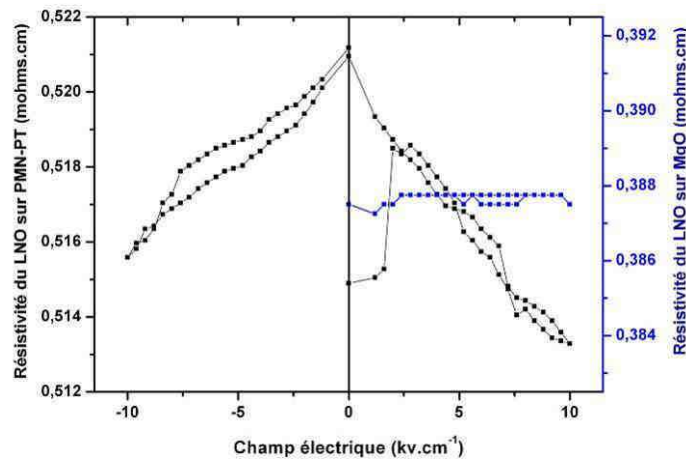


Figure IV-42 : Courbes de l'évolution de la résistivité en fonction du champ électrique d'un film mince de LaNiO_3 déposé sur un substrat de PMN-PT et un substrat de MgO.

Comme précédemment, on observe que la résistivité de la couche diminue avec l'application du champ \vec{E} sur le substrat de PMN-PT. Pour un champ appliqué de $10 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$, la baisse est de 1,52 % pour un champ positif et 1,08 % pour un champ négatif, ce qui représente une évolution respectivement de $0,15\% \cdot \text{kV}^{-1}$ et $0,1\% \cdot \text{kV}^{-1}$. Les valeurs sont cohérentes avec celles observées précédemment. Lors de l'application d'un champ, la maille se déforme, le paramètre hors plan augmente et celui dans le plan diminue. La rotation des octaèdres modifie l'angle α de la liaison Ni-O-Ni qui diminue avec l'augmentation du champ. La structure se rapproche alors d'une plus grande symétrie. Le comportement de la valeur de la résistivité observé est logique. Le film déposé sur un substrat de MgO ne montre aucune variation de résistivité avec celle du champ appliqué.

La Figure IV-43 présente l'évolution de la résistivité d'une couche de LNO déposée sur un substrat de PMN-PT composé de 26 % de titane et soumis à deux cycles de champ électrique. On observe un saut pour un champ de $4 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ présent sur les deux cycles qui sont identiques.

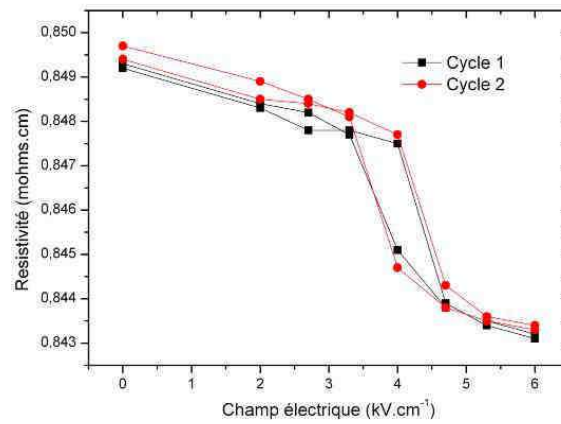


Figure IV-43 : Evolution de la résistivité d'une couche mince de LNO soumise à deux cycles sous champ électrique.

Ce saut peut être interprété comme une transition de phase du substrat. De par sa composition, le PMN-PT mis en œuvre est dans sa phase rhomboédrique. Au moment de l'application du champ, il transite dans sa phase morphotropique et le film mince qui subit une forte déformation fait apparaître ce saut. Ce phénomène est observé sur des substrats orientés selon $\langle 110 \rangle$ (Figure IV-44). Il est donc possible que la zone de mesure faisant apparaître ce comportement soit orientée selon cette direction.

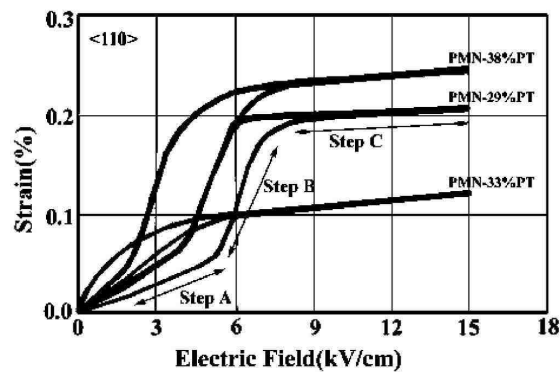


Figure IV-44 : Pourcentage de déformation pour deux cristaux de PMN-PT en fonction du champ appliqué selon $\langle 110 \rangle$, de [106].

Conclusion de chapitre

Lors de ce chapitre, nous avons caractérisé des films minces de LaNiO_3 en conditions normales, mais également soumis à une température et à un champ électrique. Les couches synthétisées montrent une bonne qualité d'épitaxie, avec pour les épaisseurs les plus faibles (entre 100 et 200 nm), uniquement les pics orientés (h00). La morphologie de la surface observée montre une répartition uniforme des grains avec une distribution importante de leur taille importante.

Les études réalisées en température sur les couches minces synthétisées sur silicium nous ont permis de mettre au point des courbes Raman référence du composé. Elles ont également permis de mettre au point par extrapolation de résultats expérimentaux une possible température de transition du composé pour 1780 K, donnée qui n'avait, jusqu'à ce jour, été déterminée que par le calcul. Une étude basée sur des calculs a depuis confirmé cette extrapolation [123].

Les caractérisations structurales sous champ ont révélé qu'une tension imposée au substrat permet de contrôler les propriétés physiques d'une couche mince de LNO épitaxiée. Ainsi, la déformation de la couche ainsi que sa résistivité peuvent être pilotées par l'intermédiaire d'un champ électrique imposé au substrat.

Bibliographie du chapitre IV

3. M.L.Medarde, *J Phys Cond Matter*, 1997. **9**: p. 1679-1707.
4. R.H.Mitchell. *Perovskites. Modern and ancient*, ed., ed. AlmazPress. 2002.
34. Girardot.C, Weiss.F., and Pignard.S. 2009, Thesis, INP Grenoble: Grenoble.
35. James M. Rondinelli, N.A.S., *Condensed Matter > Materials Science*, 2011. **23(30)**: p. 3363-81.
37. R. Scherwitzl, P.Zubko, C.Lichtensteiger and J-M.Triscone, *Applied Physics Letters*, 2009. **95**(222114).
45. Junwoo Son, Pouya Moetakef, James M. LeBeau, Daniel Ouellette, Leon Balents, S. James Allen, and Susanne Stemmer,, *Applied Physics Letters*, 2010. **96**(062114).
87. Zheng.R.K., Wang.Yu, Chan Helen L.W, Choy Chung-loong, Luo Haosu, *Applied Physics Letters*, 2008. **92**(082908).
105. Wongmaneerung R.; Rittidech A.; Khamman O.; Yimnirun R.; Ananta S., *Ceramics International*, 2009. **35**(1): p. 125-129.
106. Zuyong Feng, Tianhou He, Haiqing Xu, Haosu Luo, Zhiwen Yin, *Solid State Communications*, 2004. **130**(8): p. 557-562.
107. M.Shanthi and L.C.Lim, *Applied Physics Letters*, 2009. **95**(102901).
115. J.B.Torrance, Philippe Lacorro, *Journal of Solid State Chemistry*, 1991. **90**(1): p. 168-172.
116. Gérard Demazeau, Alain Marbeuf, Michel Pouchard, Paul Hagenmuller, *Journal of Solid State Chemistry*, 1971. **3**(4): p. 582-589.
117. A.Wold, B.Post, and E.Banks, *Journal of the American Chemical Society*, 1957. **79**(18): p. 4911-4913.
118. Hu and Guangda, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2002. **41**: p. 6877-6881.
119. Feng Hou, Yongning Qin, Tingxian Xu and Mingxia Xu, *Journal of Electroceramics*, 2002. **8**(3): p. 243-247.
120. A.Tiwari and K.P.Rajeev, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1999. **16**(3291).
121. Yogesh Kumar, R. J. Choudhary, Abhinav Pratap Singh, G. Anjum and Ravi Kumar, *Journal of Applied Physics*, 2010. **108**(083706).
122. M.T.Escote, F.M.Pontes, and E.R.Leite, *Thin Solid Films*, 2003. **445**(1): p. 54-58.
123. G. Gou, I. Grinberg, A. M. Rappe, and J. M. Rondinelli, *phys. Rev. B.*, 2011. **84**(144101): p. 1-13.
124. Yung-Ching.Liang and Yuan-Chang.Liang, *Journal of Crystal Growth*, 2005. **285**(3): p. 345-351.
125. C. Girardot, S. Pignard, F. Weiss, and J. Kreisel, *Applied physics letters*, 2011. **98**(241903).
126. J.L.García-Muñoz, J.Rodríguez-Carvajal, P.Lacorre, J. B. Torrance, *Physical Review B*, 1992. **46**(4414).
127. J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzal, E. J. Ansaldo, Ch. Niedermayer *Physical Review B*, 1992. **45**(8209).
128. G.Catalan, *Phase Transitions*, 2008. **81**(7-8): p. 729-749.
129. W.E.Sawyer and A.Man, 1880. **U.S. Patent No. 229,335**.
130. Detavernier, Christophe, Rossnagel S., Noyan C., Guha S., Cabral C., and Lavoie C. , *Journal of Applied Physics*,, 2003. **94**(5): p. 2874-2881.
131. C.V.Thompson, *Annual Review of Materials Science*, 2000. **30** (1): p. 159-190.
132. M. V. Abrashev, A. P. Litvinchuk, M. N. Iliev, R. L. Meng, V. N. Popov, V. G. Ivanov, R. A. Chakalov, and C. Thomsen, *Phys. Rev. B* 1999. **59**(6): p. 4146-4153.
133. J.F.Scott, *Physical Review*, 1969. **183**(823).

134. N. Chaban, M. Weber, S. Pignard, and J. Kreisel, *Applied Physics Letters*, 2010. **97**(031915).
135. M. N. Iliev, M. V. Abrashev, J. Laverdière, S. Jandl, M. M. Gospodinov, Y.-Q. Wang, and Y.-Y. Sun, *Physical Review B*, 2006. **73**(064302).
136. M.Reedyk, D.A.Crandles, M.Cardona, J. D. Garrett and J. E. Greedan, *Physical Review B*, 1997. **55**(1442).
137. O.Chaix-Pluchery and J.Kreisel, *Phase Transitions*, 2011. **84**(5-6): p. 542-554.
138. L.D.Landau and E.M.Lifshitz, edited book - *Physique statistique*, 1967, ed. Mir.
139. S. J. May, J-W.K., J. M. Rondinelli, E. Karapetrova, N. A. Spaldin, A. Bhattacharya, P. J. Ryan, *Condensed Matter Materials Science*, 2010, 82(014110).
140. M. D. Biegalski, K. Dörr, D. H. Kim, and H. M. Christen, *Applied Physics Letters*, 2010. **96**(151905).
141. M. D. Biegalski, D. H. Kim, S. Choudhury, L. Q. Chen, H. M. Christen, and K. Dörr, *Applied Physics Letters*, 2011. **98**(142902).
142. M.T.Escote and R.F.Jardim, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001. **226-230**(Part 1): p. 249-251.
143. L.S.J.Peng, B.H.Moeckly, and S.P.Alpay, 2003. **83**(22): p. 4592-4594.
144. S.Yu and L.Yu, *Microsystem Technologies*, 2009. **15**(1): p. 33-38.
145. A. Yu. Dobin, K. R. Nikolaev, I. N. Krivorotov, R. M. Wentzcovitch, E. Dan ahlberg, and A. M. Goldman, *Physical Review B*, 2003. **68**(113408).
146. X. Q. Xu, J. L. Peng, Z. Y. Li, H. L. Ju, and R. L. Greene, *Physical Review B*, 1993. **48**(2): p. 1112-1118J.B.Torrance, et al., *Journal of Solid State Chemistry*, 1991. **90**(1): p. 168-172.

Conclusion générale

L'étude d'oxydes fonctionnels en couches minces est un domaine aujourd'hui très actif dans la communauté scientifique. La diversité de propriétés physiques qu'ils proposent, notamment électriques et magnétiques est variée et génère de nombreuses études. Cette thèse a été principalement motivée par l'idée de pouvoir piloter les propriétés physiques de couches minces épitaxiées. L'idée centrale a donc été de synthétiser des films minces sur des substrats piézoélectriques. Ces substrats, quand ils sont soumis à un champ électrique, transmettent des contraintes mécaniques au film.

Le composé choisi en tant que couche mince dans cette étude est le LaNiO_3 (LNO). Il appartient à la famille des oxydes fonctionnels qui proposent une, voire plusieurs propriétés physiques intéressantes. Le LNO qui cristallise dans une structure pérovskite fait figure d'exception parmi les nickelates de terres rares. C'est en effet le seul qui n'admet pas de transition métal-isolant. Il présente un comportement métallique quelle que soit la température. Sa structure est rhomboédrique et peut être décrite dans une maille hexagonale.

Des étapes préliminaires ont été nécessaires avant de pouvoir observer les effets de la transmission de contraintes d'un substrat vers un film mince. En premier lieu, les substrats piézoélectriques utilisés au cours de cette étude ont été caractérisés. Le PMN-PT a été choisi. C'est ce composé qui présente aujourd'hui les coefficients de couplage électromécaniques les plus importants. En fonction du taux de substitution en titane, sa structure cristallographique peut adopter, à température ambiante, trois formes : rhomboédrique, morphotropique ou hexagonale. Ainsi, ses propriétés physiques et notamment sa capacité à se déformer seront considérablement modifiées.

L'étude réalisée a permis d'établir qu'il existe une différence plus ou moins importante en fonction de la société qui les synthétise, entre la composition annoncée et celle réelle. Ainsi, tous les échantillons utilisés pour la transmission de contraintes au film mince dans cette étude ont concerné les substrats fournis par la société Morgan. Ceux provenant de la société Sinoceramics présentent en effet des écarts de composition de l'ordre de 6 %, et leur manipulation s'avère être plus délicate. Leur fragilité peut être signe de la présence de défauts cristallographiques. De plus, par diffraction des rayons X, nous avons mis en avant l'importance de la qualité du polissage. Les échantillons observés après un polissage soigné ne montrent plus aucune phase d'impureté. Finalement, nous avons pu voir que, si la mesure de microsonde représente un outil qui permet de déterminer très précisément une composition, la spectroscopie Raman offre une estimation intéressante au pourcent près.

Les films minces que nous avons synthétisés ont été réalisés par déposition chimique en phase vapeur à partir de précurseurs de lanthane et de nickel sous forme de poudres. Le

LMGP possède un savoir-faire de longue date concernant ce type de synthèse et, plus particulièrement, les dépôts d'oxydes sous forme de couches minces. Des dépôts sur différents substrats ont été réalisés, ils ont été ensuite caractérisés.

Les différentes analyses de diffraction des rayons X en mode $\theta/2\theta$ et en figures de pôles ont permis d'établir que l'ensemble des couches minces obtenues présente une forte texture. De plus, pour une épaisseur inférieure à 160 nm, les couches minces montrent uniquement des plans appartenant à des cristallites orientées selon $h00$. Les observations MEB mettent en avant l'influence de l'épaisseur du film sur la taille moyenne des grains. En effet, cette dernière augmente avec l'épaisseur. La spectroscopie Raman nous a permis de constater l'influence du substrat sur la position des modes. En effet, en fonction de sa nature, le mode Raman E_g de la couche marque un déplacement qui est dépendant du paramètre de maille du substrat et qui traduit directement l'état de contrainte du film. De la même manière, pour un substrat identique, une couche plus épaisse sera plus relaxée. Le mode se déplacera alors vers les plus bas nombres d'onde.

Les modifications structurales du LNO déposé sur différents substrats et soumis à deux paramètres extérieurs ont été observées. D'une part, une étude en température caractérisée par spectroscopie Raman sur une gamme de 83 K à 873 K a été menée pour des couches minces déposées sur silicium. D'autre part, l'influence de la transmission de contraintes au film par un substrat piézoélectrique soumis à un fort champ a été caractérisée par mesure de résistivité et par spectroscopie Raman.

Les spectres du LNO synthétisé sur silicium et soumis à une forte température ont montré un déplacement significatif des différents modes Raman. Leur évolution souligne une modification structurale de la couche mince. L'observation du mode A_{1g} situé à 220 cm^{-1} met en avant un déplacement vers les plus bas nombres d'ondes avec l'augmentation de la température. Ce comportement traduit une diminution continue de l'angle de l'octaèdre NiO_6 de la couche mince. Dans le cas du composé LaAlO_3 , qui a une structure très proche de notre étude, cette évolution traduit la modification structurale à l'approche de sa transition rhomboédrique-cubique. Nous avons alors extrapolé la courbe de la variation de la position du mode A_{1G} (c'est celui qui montre le déplacement le plus important). Nous avons obtenu une température de transition expérimentale du LaNiO_3 de 1780 K. Une étude basée sur le calcul a depuis confirmée cette valeur [123].

L'influence de la transmission de contraintes au film mince par le substrat piézoélectrique a été étudiée. Soumis à des cycles sous champ électrique, le substrat piézoélectrique déforme la couche mince et sa structure cristallographique. Nous avons alors observé, sur les graphiques de l'évolution de la position du mode E_g situé à 400 cm^{-1} , un déplacement, donc une déformation réversible et symétrique du film mince. Au moment de l'application du champ, la couche mince voit, de la même manière que pour la température, l'angle des octaèdres varier. On a donc bien une transmission des contraintes générées par le substrat. Il est intéressant de noter que, sur les différents échantillons caractérisés, l'historique

de l'échantillon analysé a une importance. En effet, les différents cycles marquent une différence de comportement entre le premier cycle imposé (qui révèle une forme de courbe plus large) au substrat et les suivants. Différents phénomènes physiques peuvent justifier cette observation, comme la polarisation du substrat ainsi que sa modification en domaines, au moment de l'application du champ. Ces résultats traduisent l'effet de déformation de la couche mince. Sa valeur est dépendante du champ imposé. On peut donc, à travers l'application d'un champ électrique, piloter la déformation de la couche mince déposée dessus.

Finalement, des mesures de résistivité sous champ électrique ont été réalisées. En comparant des couches minces synthétisées sur des substrats de nature différente, nous avons mis en évidence que la déformation du film a un impact direct sur l'évolution de sa résistivité. La résistivité d'un film déposé sur un substrat de MgO soumis à un champ électrique restera constante malgré l'augmentation du champ. Concernant le substrat de PMN-PT, la déformation provoquée par le substrat amène, avec l'augmentation du champ, une diminution de la résistivité du film. On a observé une variation de 1,52 % de sa valeur avec un champ imposé de 10 kV.cm^{-1} . De ce fait, comme nous avons pu le voir dans les cas des caractérisations en spectroscopie Raman, la résistivité d'un film mince peut être pilotée par l'intermédiaire d'un substrat piézoélectrique soumis à un champ.

Comme souligné au cours des caractérisations de la résistivité des films, certaines courbes montrent des sauts qui pourraient être dus à l'orientation du substrat. Il serait intéressant de réaliser une étude plus poussée, afin de connaître l'influence exacte de l'orientation, car la possibilité de faire varier brusquement la résistivité d'une couche mince serait un outil supplémentaire dans le pilotage des propriétés physiques d'un film mince d'oxyde. De plus, même si les caractérisations en spectroscopie Raman et en résistivité ont été toutes deux menées, il serait intéressant de les réaliser simultanément, afin de pouvoir comparer l'évolution simultanée de ces propriétés physiques. Enfin une voie d'étude évoquée, mais non abordée, concerne les multicouches. Après avoir synthétisée le LNO pour son rôle d'électrode sur le substrat piézoélectrique, une deuxième couche mince, appartenant à la famille des nickelates de terres rares et ayant un paramètre de maille compatible, peut être déposée. Ainsi, il serait possible d'étudier l'influence du champ électrique sur les propriétés physiques de différents films.

Annexes

Annexe 1 : Fiche cristallographique JCPDS n° 04-006-7137 du LaNiO₃ décrit dans une maille hexagonale :

Pattern : 04-006-7137		Radiation = 1.540598		Quality : High		
<p>LaNiO₃</p> <p>Lanthanum Nickel Oxide Also called: lanthanum nickel(III) oxide</p>		2θ <td>I</td> <td>h</td> <td>k</td> <td>l</td>	I	h	k	l
		23.161	312	0	1	2
		32.795	999	1	1	0
		33.175	999	1	0	4
		38.848	14	1	1	3
		40.534	248	2	0	2
		41.167	87	0	0	6
		47.342	589	0	2	4
		51.594	4	2	1	1
		53.085	69	1	2	2
		53.600	61	1	1	5
		58.544	180	3	0	0
		58.787	336	2	1	4
		59.509	152	0	1	8
		62.843	1	1	2	5
		69.749	131	2	2	0
		69.834	133	2	0	8
		72.395	3	1	3	1
		73.044	1	2	1	7
		73.629	24	3	1	2
		74.059	31	0	3	5
		74.918	12	1	0	10
		78.495	109	1	3	4
		79.128	113	1	2	8
		82.088	2	3	1	5
		82.966	18	0	4	2
		83.382	38	2	2	6
		84.214	20	0	2	10
		87.704	54	4	0	4
		89.358	19	0	0	12
		90.935	1	3	2	1
		91.555	1	1	3	7
		92.116	19	2	3	2
		93.358	15	2	1	10
		96.645	67	4	1	0
		96.853	77	3	2	8
		97.479	61	3	1	8
		98.522	59	1	1	12
		100.225	1	1	4	3
		100.435	1	2	3	5
		101.172	1	2	2	9
		101.699	1	1	2	11
		106.830	34	0	4	8
		110.238	1	3	2	7
		110.836	9	5	0	2
		111.279	28	1	4	6
		112.169	11	1	3	10
		113.516	6	0	1	14
		115.752	23	3	3	0
		115.992	30	0	5	4
		116.674	52	2	3	8
		117.837	49	3	0	12
		119.754	1	3	3	3
		119.754	1	2	4	1
		121.083	17	4	2	2
		121.436	9	3	1	11
		122.462	9	4	0	10
		123.945	11	2	0	14
		126.689	53	2	4	4
		128.782	58	2	2	12
		130.834	1	5	1	1
		131.245	1	4	2	5
		132.413	11	1	5	2
		132.975	14	3	3	6
		134.117	14	3	2	10
		134.781	7	1	1	15
		135.871	12	1	2	14
		139.189	40	5	1	4
		140.147	29	5	0	8
		144.194	21	1	0	5
		144.951	11	1	5	5
		147.174	1	2	5	11
		148.337	1	1	5	13
<p>Lattice : Rhombohedral S.G. : R-3c (167)</p> <p>a = 5.45730 c = 13.14620</p> <p>Z = 6</p>		<p>Mol. weight = 245.60 Volume [CC] = 339.07</p> <p>Dx = 7.217 I/cor = 6.22</p>				
<p>ANX: ABX3. Color: brown black. LPF Collection Code: S59442. Sample Preparation: Compound Preparation: solid-state reaction. Temperature of Data Collection: 293 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Calculated from LPF using POWD-12++ Garcia Muñoz J.L., Rodríguez Carvajal J., Lacombe P., Torrance J.B., Phys. Rev. B: Condens. Matter, volume 46, page 4414 (1992)</p>						
<p>Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F30-1000(0.0007,32)</p>		<p>Filter : d-sp : Calculated spacings</p>				

Annexe 2 : Fiche cristallographique calculée du LaNiO₃ décrit dans une maille pseudo cubique :

LaNiO ₃ - Maille pseudo cubique – paramètre de maille : 3,8372 Å			
2θ	h	k	l
23,161	1	0	0
32,795	1	0	-1
33,175	1	1	0
38,848	3	1	-1
40,534	1	1	-1
41,167	1	1	1
47,342	2	0	0
51,594	3	1	3
53,085	2	0	-1
53,601	2	1	0
58,544	1	1	-2
58,787	2	1	-1
59,509	2	1	1
62,843	5	1	-1
68,749	2	0	-2
69,634	2	2	0
73,395	5	-1	-3
73,044	5	3	-1
73,629	2	1	-2
74,060	3	0	0

Annexe 3 : Fiche cristallographique JCPDS n° 04-007-2676 du LaAlO₃ décrit dans une maille rhomboédrique :

Pattern : 04-007-2676		Radiation = 1.540598		Quality : High		
LaAlO ₃		2 θ	I	h	k	l
Lanthanum Aluminum Oxide		23.447	663	0	1	2
		33.426	999	1	0	4
		*33.426	999	1	1	0
		39.377	13	1	1	3
		41.189	364	2	0	2
		41.279	312	0	0	6
		47.955	377	0	2	4
		52.529	3	2	1	1
		54.010	136	1	2	2
		54.082	137	1	1	6
		59.681	276	2	1	4
		*59.681	276	3	0	0
		59.783	198	0	1	8
		63.724	1	1	2	5
		70.096	88	2	2	0
		70.222	102	2	0	8
		73.824	2	1	3	1
		*73.824	2	2	2	3
		73.916	1	2	1	7
		73.978	2	1	1	9
		75.056	53	0	3	6
		*75.056	53	3	1	2
		75.240	36	1	0	10
		79.918	75	1	3	4
		80.009	80	1	2	8
		83.516	1	3	1	5
		84.724	51	0	4	2
		*84.724	51	2	2	6
		84.843	31	0	2	10
		89.418	32	4	0	4
		89.654	24	0	0	12
		93.023	1	1	3	7
		*93.023	1	3	2	1
		94.123	21	2	3	2
		94.301	19	2	1	10
		98.901	77	3	1	8
		*98.901	77	3	2	4
		99.141	52	1	1	12
		102.494	1	2	3	5
		*102.494	1	4	1	3
		102.706	1	1	2	11
		108.733	19	0	4	8
		112.490	1	3	2	7
		113.747	30	4	1	6
		114.071	17	0	1	14
		119.081	37	2	3	8
		*119.081	37	0	5	4
		119.251	32	3	0	12
		123.101	1	3	3	3
		*123.101	1	2	4	1
		123.348	1	3	1	11
		*123.348	1	2	1	13
		124.511	16	4	2	2
		124.727	11	4	0	10
		124.943	13	2	0	14
		130.496	29	2	4	4
		130.808	33	2	2	12
		135.295	1	4	2	5
		*135.295	1	5	1	1
		135.606	1	4	1	9
		135.887	1	1	1	15
		137.008	17	3	3	6
		*137.008	17	1	5	2
		137.269	16	3	2	10
		137.531	13	1	2	14
		144.516	24	5	0	8
		*144.516	24	5	1	4
		145.288	17	1	0	
Lattice : Rhombohedral		Mol. weight = 213.89				
S.G. : R-3c (167)		Volume [C0] = 326.90				
a = 5.36550	Z = 6	Dx = 6.519				
c = 13.11200		Mcor = 4.78				
ANX: ABX3. LPF Collection Code: 1252572. Polymorphism/Phase Transition: ft. Sample Preparation: STARTING MATERIALS-La2O3,Al2O3. Compound Preparation: heated at 1923 K for 72 h. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.						
Calculated from LPF using POWD-12++ Lennert H., Boysen H., Dreier P., Yu Y., Z. Kristallogr., volume 215, page 145 (2000)						
Radiation : CuK α 1		Filter :				
Lambda : 1.54050		d-sp : Calculated spacings				
SS/FOM : F30= 91(0.0080,36)						

Annexe 4 : Fiche cristallographique JCPDS n° 00-035-0734 du SrTiO₃ décrit dans une maille cubique :

Pattern : 00-035-0734		Radiation = 1.540598		Quality : High		
SrTiO ₃		2θ	I	h	k	l
Strontium Titanium Oxide Tausonite, syn		22.783	12	1	0	0
		32.424	100	1	1	0
		39.985	30	1	1	1
		46.485	50	2	0	0
		52.358	3	2	1	0
		57.796	40	2	1	1
		67.805	25	2	2	0
		72.545	1	3	0	0
		77.177	15	3	1	0
		81.724	5	3	1	1
		86.206	8	2	2	2
		95.131	16	3	2	1
		104.154	3	4	0	0
		113.613	10	4	1	1
		118.589	3	3	3	1
		123.832	10	4	2	0
		135.422	6	3	3	2
		150.146	9	4	2	2
Lattice : Cubic S.G. : Pm-3m (221)	Mol. weight = 183.52 Volume [C0] = 59.55 Dx = 5.118 Z = 1 Mcor = 6.22					
a = 3.90500						
Additional Patterns: To replace 00-005-0634 and 00-040-1500. Analysis: Spectrographic analysis: <0.01% Al, Ba, Ca, Sr, <0.001% Cu, Mg. Sample Source or Locality: Sample from Nat. Lead Co. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K. Data collection flag: Ambient.						
Swanson, H., Fuyat., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume 3, page 44 (1954)						
Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54050 SS/FOM : F16- 47(0.0180,21)	Filter : Beta d-sp : Diffractometer					

Annexe 5 : Fiche cristallographique JCPDS n° 00-035-0734 du MgO décrit dans une maille cubique faces centrées :

Pattern : 04-010-4039		Radiation = 1.540598		Quality : High		
<p>MgO</p> <p>Magnesium Oxide Periclase, syn</p>		2 θ	I	h	k	l
		36.916	113	1	1	1
		42.888	999	2	0	0
		62.266	483	-2	2	0
		74.639	68	3	1	1
		78.576	126	2	2	2
		93.971	51	4	0	0
		105.649	21	3	3	1
		109.668	139	4	2	0
		127.148	114	4	2	2
		143.548	18	5	1	1
<p>Lattice : Face-centered cubic</p> <p>S.G. : Fm-3m (225)</p> <p>a = 4.21400</p>		<p>Mol. weight = 40.30</p> <p>Volume [C0] = 74.83</p> <p>Dx = 3.577</p>		<p>Z = 4</p> <p>I/cor = 3.28</p>		
<p>ANX: AX LPF Collection Code: 1110749. Unit Cell Data Source: Single Crystal. Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Calculated from LPF using POWD-12++ Tsvetsov, V.G., Avilov, A.S., Abramov, Y.A., Belokoneva, E.L., Kitaneh, R., Fell, D., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, volume 54, page 8,17 (1998)</p>						
<p>Radiation : CuKα1</p> <p>Lambda : 1.54060</p> <p>SS/FOM : F10=1000(0.0000,10)</p>		<p>Filter :</p> <p>d-sp : Calculated spacings</p>				

Annexe 6 : Fiche cristallographique JCPDS n° 00-027-1402 du silicium décrit dans une maille cubique faces centrées :

Pattern : 00-027-1402		Radiation = 1.540598		Quality : High		
Si		2 θ	I	h	k	l
Silicon		28.443	100	1	1	1
Silicon, syn		47.303	55	2	2	0
		56.122	30	3	1	1
		69.132	6	4	0	0
		76.379	11	3	3	1
		88.029	12	4	2	2
		94.951	6	5	1	1
		106.719	3	4	4	0
		114.092	7	5	3	1
		127.547	8	6	2	0
		136.897	3	5	3	3
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 28.09				
S.G. : Fd-3m (227)		Volume [C0] = 160.18				
a = 5.43088		Dx = 2.329				
	Z = 8	Mcor = 4.70				
Additional Patterns: To replace 00-005-0565 and 00-026-1481. Color: Gray. General Comments: Reflections calculated from precision measurement of a0. a0 uncorrected for refraction. Sample Source or Locality: This sample is NBS Standard Reference Material No. 640. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298(1) K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.						
Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 13, page 35 (1976) CAS Number: 7440-21-3						
Radiation : CuK α 1		Filter : Monochromator crystal				
Lambda : 1.54060		d-sp : Diffractometer				
SSPDM : F11-443(0.0016,13)						

Annexe 7 : Fiche cristallographique JCPDS n° 00-076-8770 du $0,77\text{PMN}-0,23\text{PT}$ décrit dans une maille rhomboédrique :

Pattern : 01-076-8770		Radiation = 1.540598		Quality : High		
$\text{Pb}_{0.99}(\text{Mg}_{0.333}\text{Nb}_{0.667}\text{Ti}_{0.23})\text{O}_3$ Lead Magnesium Titanium Niobium Oxide		2 θ	I	h	k	l
		22.074	314	1	0	1
		31.396	999	0	1	2
		*31.396	999	1	1	0
		38.713	156	0	2	1
		38.783	133	0	0	3
		45.025	275	2	0	2
		50.720	100	2	1	1
		*50.720	100	1	1	3
		55.918	289	1	2	2
		*55.918	289	3	0	0
		55.997	162	1	2	4
		65.521	72	2	2	0
		65.617	78	0	2	4
		70.059	40	1	3	1
		*70.059	40	3	0	3
		70.198	25	0	1	5
		74.480	94	2	1	4
		*74.480	94	3	1	2
		78.821	26	2	2	3
		*78.821	26	4	0	1
		78.910	19	2	0	5
		83.041	26	0	4	2
		83.217	16	0	0	6
		87.235	11	3	2	1
		87.367	15	1	2	5
		91.513	75	2	3	2
		*91.513	75	1	3	4
		91.622	45	1	1	6
		99.952	13	4	0	4
		104.293	19	3	1	5
		*104.293	19	1	4	3
		104.428	8	1	0	7
		108.616	36	5	0	2
		*108.616	36	3	2	4
		108.732	27	3	0	6
		113.017	6	2	4	1
		113.159	6	0	4	5
		113.302	7	0	2	7
		117.677	21	4	2	2
		117.875	21	2	2	6
		122.559	14	2	3	5
		*122.559	14	3	3	3
		122.819	9	2	1	7
		127.655	25	0	5	4
		*127.655	25	1	5	2
		128.070	9	0	1	8
		139.329	20	6	0	0
		*139.329	20	2	4	4
		139.733	9	2	0	9
		146.123	5	4	3	1
		146.597	9	5	0	5
		*146.597	9	1	3	7
Lattice : Rhombohedral S.G. : R3m (160)		Mol. weight = 318.09				
a = 5.59400 c = 5.96010		Volume [C0] = 195.43				
Z = 3		Dx = 8.108				
		Mcor = 9.76				
ANX: ABX3. Analysis: Mg0.25641 Nb0.51359 O3 Pb0.99 Ti0.23. Formula from original source: Pb0.99 (Mg0.333 Nb0.667)0.77 Ti0.23) O3. ICSD Collection Code: 161668. FIZ161668. Calculated Pattern Original Remarks: Hot pressed sample. Wyckoff Sequence: b a2 (R3MH). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.						
Calculated from ICSD using POWD-12++ Belous, A.G., Yanchevskii, O.Z., V'yunov, O.I. (Vyunov, O.I.), Mazhara, N.V., Kovalenko, L.L., Inorg. Mater., volume 44, page 482 (2008) Belous, A.G., Yanchevskii, O.Z., V'yunov, O.I. (Vyunov, O.I.), Mazhara, N.V., Kovalenko, L.L., Inorg. Mater. (Engl. Transl.), volume 44, page 414 (2008)						
Radiation : CuK α 1 Lambda : 1.54060 SSFDM : F30- 54(0.0133,42)		Filter : d-sp : Calculated spacings				

Liste des figures

Figure I-1 : Représentation d'une structure pérovskite idéale de symétrie cubique $Pm\bar{3}m$	10
Figure I-2 : Distorsions possibles observées au sein d'une structure.....	10
Figure I-3 : Représentation schématique de la maille élémentaire du composé La_2CuO_4	11
Figure I-4 : Evolution de la résistivité de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en fonction de la température [7].....	12
Figure I-5 : Représentation planaire de la déformation des paramètres d'une maille dans le cas de l'effet piézoélectrique inverse.....	13
Figure I-6 : Représentation de l'organisation des dipôles diélectriques dans les domaines.....	13
Figure I-7 : Représentation de deux géométries possibles pour le calcul des coefficients piézoélectriques.....	14
Figure I-8 : Représentation schématique du principe de la méthode Berlincourt permettant la mesure du coefficient piézoélectrique d_{33}	15
Figure I-9 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique.....	15
Figure I-10 : Evolution de la permittivité relative du $BaTiO_3$ en fonction de la température [11].	16
Figure I-11 : Représentation de la structure pérovskite du $PbTiO_3$	16
Figure I-12 : Hiérarchisation des classes cristallines	17
Figure I-13 : Evolution de la magnétorésistivité de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ en fonction de la température.....	18
Figure I-14 : Diagramme de phase du système $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ établi par Schiffer et al.[23].....	19
Figure I-15 : Couplage de deux propriétés physiques d'un oxyde [27]	20
Figure I-16 : Echelle représentative de la valeur du paramètre de maille de différents oxydes a structure pérovskite.....	21
Figure I-17 : Représentation du couplage film/substrat et de leur structure pérovskite.	22
Figure I-18 : Représentation schématique de l'accommodation du paramètre de maille de la couche mince (a_c) déposée sur un substrat (a_s).	22
Figure I-19 : (a) Courbes des énergies présentes à l'interface substrat/couche mince, si l'énergie élastique dépasse celle de dislocations, il se crée des misfits (b).....	23
Figure I-20 : Relaxation dans les îlots (a) couche mince contrainte biaxialement (b) Le paramètre de maille peut se relaxer partiellement sur les surfaces libres constituant les flancs des îlots.....	23
Figure I-21 : Représentation schématique des familles principales d'hétérostructures.....	25
Figure I-22 : Variation du pourcentage de déformation en fonction du champ électrique appliqué pour différentes céramiques [61].	26
Figure I-23 : Evolution des paramètres de maille a (in-plane) et c (out-of-plane) du composé $BaTiO_3$ non contraint et déposé sur deux substrats	27
Figure I-24 : cycle d'hystérésis de couches minces de $BaTiO_3$ synthétisés par PLD [62].	27
Figure I-25 : Evolution de la permittivité ϵ_{33} du $BaTiO_3$ en fonction du pourcentage de déformation du film mince.....	28
Figure I-26 : Variation des propriétés physiques du composé $SrTiO_3$. [64].	29
Figure I-27 : (a) Evolution de la valeur du paramètre de maille et de la T_c (indiqué par l'anomalie de la courbe) de $PbTiO_3$ déposé sur $SrTiO_3$ pour différentes épaisseurs de films [34]. (b) Variation de la valeur de la T_c de $PbTiO_3$ déposé sur $SrTiO_3$ en fonction de la température [68].	30
Figure I-28 : Evolution de caractéristiques physiques du film de PZT déposé sur un substrat de $SrTiO_3$ en fonction de son épaisseur [70].....	30
Figure I-29 : Evolution des propriétés de multicouches de LAO/STO. [71].	32
Figure I-30 : Variations des propriétés physiques de multicouches de PLT/PZT/PLT et PT/PZT/PT comparées à une couche de PZT seule.	33
Figure I-31 : Evolution des propriétés physiques d'un film mince de LSMO épitaxié sur un substrat de PMN-PT et soumis à un champ électrique. [83].	34

Figure I-32 : Evolution de propriétés d'un film mince de LBMO épitaxié sur un substrat de PMN-PT [84].	35
Figure II-1 : Types de diffusion de la lumière par la matière.	43
Figure II-2 : Représentation des nombres d'onde pour les différents types de diffusion.	44
Figure II-3 : Photographie du dispositif expérimental utilisé pour les analyses.	46
Figure II-4 : Photographies des cellules d'acquisitions Raman.	46
Figure II-5 : Configuration des électrodes pour la mesure de résistivité.	47
Figure II-6 : Schéma de la mesure de résistivité en configuration aligné.	49
Figure II-7 : Schéma de la mesure de résistivité en configuration carré.	49
Figure II-8 : Schéma du dispositif de mesure de résistivité pour une configuration deux pointes (a) et quatre pointes (b).	50
Figure II-9 : Représentation des conditions de Bragg dans un cristal.	50
Figure II-10 : Principe de la XRD en configuration de mesure $\vartheta/2\vartheta$.	51
Figure II-11 : Déplacement des pics de diffraction en fonction de la contrainte de l'échantillon.	51
Figure II-12 : Représentation d'un goniomètre de texture et des différents angles de mesure.	52
Figure II-13 : Projection stéréographique d'un point P en un pôle P'.	53
Figure II-14 : Types de figures de pôles selon l'organisation cristalline de l'échantillon.	53
Figure II-15 : Photographies des appareils de diffraction X utilisés pour les analyses.	54
Figure II-16 : [87] a) représentation des trois indices de réfraction n_α , n_β et n_γ . Le vecteur d'onde k qui représente le faisceau de lumière est décrit par sa double réfraction $n_2 - n_1$ (b) orientation de l'indice ou angle d'extinction φ .	55
Figure II-17 : Système de mesure de biréfringence.	56
Figure II-18 : Exemple d'un échantillon de gypse composé d'un gradient d'épaisseur [87].	56
Figure II-19 : Représentation schématique d'une microsonde de Castaing.	57
Figure II-20 : Génération d'électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b) suite à l'interaction entre un faisceau électronique incident et la matière.	59
Figure III-1 : Diagramme de phase du composé PMN-PT construit à partir de données structurales [96].	63
Figure III-2 : Diagramme de phase du PMN-PT en solution solide. [97].	64
Figure III-3 : Représentation schématique des structures cristallographiques pouvant être adoptées par le PMN-PT avec (a) structure rhomboédrique (b) structure monoclinique (c) structure tétragonale.	64
Figure III-4 : Evolution du comportement du PMN-PT pour différentes compositions [102].	65
Figure III-5 : Variation de la déformation du PMN-PT soumis à un champ électrique pour différentes compositions [104].	66
Figure III-6 : Image de l'orientation φ pour l'échantillon n° 1. Les deux carrés rouges représentent les deux zones d'analyses. Les deux traits fins traversant sont des rayures suite au polissage de l'échantillon.	69
Figure III-7 : Evolution des caractéristiques de biréfringence de l'échantillon n° 1 en fonction de la température pour une montée puis une redescente en température.	69
Figure III-8 : Evolution de l'intensité transmise, résultat obtenu avec l'analyse de S_1 .	70
Figure III-9 : Images de l'orientation et évolution des courbes de l'orientation de l'indice φ .	71
Figure III-10 : Evolution de l'intensité transmise pour les échantillons (a) n° 2 (b) n° 3 (c) n° 4.	72
Figure III-11 : Diagrammes de poudres du PMN-PT en fonction du pourcentage en PT [105].	73
Figure III-12 : Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons n° 1 à n° 4.	74
Figure III-13 : Diagrammes de diffraction des rayons X de l'échantillon n° 2.	75
Figure III-14 : Evolution de la forme du spectre Raman du PMN-PT et des ses différents modes en fonction de la concentration en titane du composé [110].	76
Figure III-15 : Analyse du mode Raman à 780 cm^{-1} .	77
Figure III-16 : Courbes des analyses en diffusion Raman obtenues pour les échantillons n° 1 à n° 4. Les courbes sont présentées dans l'ordre croissant de la concentration en titane obtenue par analyse microsonde.	77
Figure III-17 : Exemple de décomposition du mode Raman situé à 780 cm^{-1} .	78

Figure III-18 : Evolution obtenue du rapport des surfaces du mode décomposé pour quatre compositions de PMN-PT.	78
Figure III-19 : Agrandissement de la zone du diagramme de phase du PMN-PT adapté de [97] entre 25 % et 40 % de PT et à T_{amb} . Les points rouges représentent la position des quatre échantillons étudiés dans ce chapitre	79
Figure IV-1 : Structure cristallographique rhomboédrique R-3c du LaNiO_3 [121].	82
Figure IV-2 : Représentation de la maille rhomboédrique simple (une maille en noir) décrite dans une maille hexagonale multiple (trois mailles en gris) du LNO.....	82
Figure IV-3 : Evolution de la résistance de nickelates de terres rares en fonction de la température [112].	83
Figure IV-4 : (a) Courbes de l'évolution de la distance moyenne de la liaison Ni-O avec la température et (b) diagramme de phase de pérovskites type RNiO_3 [112].	84
Figure IV-5 : (a) Schéma de la modification structurale lors d'une transition M-I et de la variation de l'angle α Ni-O-Ni [112]. (b) schéma de l'évolution du recouvrement des orbitals des O et du Ni et de la modification structurale possible au moment de l'application d'une contrainte. Adapté de [126].	85
Figure IV-6 : Illustration des différentes étapes du procédé de synthèse par MOCVD.....	86
Figure IV-7 : Schéma de l'enceinte de dépôt MOCVD mis en œuvre lors de la synthèse des films minces [32]. ...	87
Figure IV-8 : Représentation des différentes parties du système d'injection du dispositif expérimental [32].....	87
Figure IV-9 : Evolution du rapport atomique La/Ni du film mince synthétisé en fonction du rapport La/Ni défini dans la solution mère.	90
Figure IV-10 : Représentation schématique du composé MgO.	91
Figure IV-11 : diagrammes de diffraction des rayons X de couches minces de LNO déposées sur différents substrats.....	92
Figure IV-12 : Diagramme de diffraction des rayons X pour 2θ compris entre 31° et 35°	94
Figure IV-13 : Superposition des diagrammes de diffraction des rayons X pour les couches minces déposées sur différents substrats	95
Figure IV-14 : Courbes de diffraction de deux films minces de LaNiO_3 déposé sur PMN-PT (a) film d'épaisseur 230 nm (b) film d'épaisseur 140 nm.....	96
Figure IV-15 : Figures de pôles de la famille de plan 110 d'un film mince de LNO d'épaisseur 230 nm synthétisés sur différents substrats avec : (a) substrat de Si (b) substrat de STO (c) substrat de MgO et (d) substrat de PMN-PT.	97
Figure IV-16 : Figures de pôles échantillon de LNO d'épaisseur 160 nm synthétisé sur un substrat monocristallin de PMN-PT réalisées sur (a) la raie 110 et (b) la raie 200.	98
Figure IV-17 : Observation par microscopie électronique à balayage de la tranche et de la surface de couches minces de LNO déposées sur différents substrats	100
Figure IV-18 : Image agrandie d'une zone présentant des grains (désignés par les flèches rouges) dont la croissance a été stoppée, issus d'un échantillon de LNO d'épaisseur 300 nm déposé sur PMN-PT.....	100
Figure IV-19 : (a) Evolution de l'arrangement des grains donnant lieu à un mode de croissance en V puis colonnaire à partir d'une certaine épaisseur. (b) Illustration du modèle de croissance de Van der Drift par une anisotropie des vitesses de croissance. Les lignes continues représentent la surface à trois instants différents [129].	101
Figure IV-20 : Courbes de la répartition de la taille moyenne des grains en fonction de la fraction d'aire analysée pour deux épaisseurs de couche mince.	101
Figure IV-21 : Spectre Raman (a) polarisé et (b) dépolarisé du film mince de LNO déposé sur un substrat de Si.	102
Figure IV-22 : Evolution des deux modes mous du composé LaAlO_3 avec la température. Leur position diminue avec l'augmentation de T jusqu'à une température de 800 K [131].	103
Figure IV-23 : Illustration des déplacements cationiques et des rotations octaédriques des modes Raman de la structure R-3c du LNO. On observe les 4 modes E_g et le mode A_g . Les nombres d'onde indiqués entre parenthèses sont donnés par rapport aux calculs effectués par l'équipe de recherche [121].	104

Figure IV-24 : Spectres Raman du LNO synthétisé sur différents substrats.....	105
Figure IV-25 : Spectres Raman de trois couches minces de LNO d'épaisseurs différentes déposée sur un substrat de PMN-PT.	106
Figure IV-26 : Courbes superposées des deux couches minces de LNO d'épaisseur 120nm et 150nm présentées sur la figure IV-25. La position des deux modes met en avant un décalage en nombre d'onde de 5 cm^{-1}	106
Figure IV-27 : Evolution du spectre Raman d'une couche mince de LNO synthétisé sur un substrat de silicium en fonction de la température comprise entre 83 K et 873 K. Le pas est de 50 K.	108
Figure IV-28 : Evolution de la position en nombre d'onde des différents modes du LNO en fonction de la température.	108
Figure IV-29 : Schéma de montage d'une couche mince de LNO déposée sur un substrat de PMN-PT et soumise à un champ électrique.....	109
Figure IV-30 : Images de l'observation à la binoculaire d'un échantillon après application d'un champ trop important	110
Figure IV-31 : Ajustement d'un spectre Raman d'une couche de LNO épitaxiée sur un substrat de PMN-PT (100). Les fits des pics obtenus nous donnent la position en nombre d'onde.	112
Figure IV-32 : Spectre Raman d'un film mince de LNO déposé sur un substrat de PMN-PT pour un champ électrique de 0 kV.cm^{-1} (courbe noire) et 15 kV.cm^{-1} appliqué au substrat (courbe rouge).....	113
Figure IV-33 : (a) Evolution des spectres Raman du LNO en fonction du champ électrique pour le premier cycle appliqué à l'échantillon (b) zoom du graphique pour une échelle comprise entre 360 et 430 cm^{-1}	113
Figure IV-34 : Evolution du mode Raman du LNO situé à 400 cm^{-1} en fonction du champ électrique imposé pour le premier cycle imposé à l'échantillon. La barre d'erreur représente $0,2 \text{ cm}^{-1}$	114
Figure IV-35 : (a) Evolution des spectres Raman de l'échantillon en fonction du champ électrique pour le deuxième et le troisième cycle appliqués consécutivement (b) zoom du graphique pour une échelle comprise entre 360 et 440 cm^{-1} . La spline en pointillés souligne l'évolution de la position du mode.....	114
Figure IV-36 : Evolution du mode Raman du LNO situé à 400 cm^{-1} en fonction du champ électrique imposé pour le deuxième et troisième cycle imposé à l'échantillon. La barre d'erreur représente $0,2 \text{ cm}^{-1}$	115
Figure IV-37 : Comparaison (a) du déplacement du mode Raman situé à 400 cm^{-1} en fonction du champ électrique d'une couche mince de LNO représenté sous forme de courbe lissée et (b) de la déformation d'un $0,69\text{PMN}-0,31\text{PT}$ soumis à un champ électrique, adapté de [102].	116
Figure IV-38 : Evolution des spectres Raman du LNO en fonction du champ électrique appliqué sur un substrat de $0,75\text{PMN}-0,25\text{PT}$ pour le premier cycle appliqué à l'échantillon. La courbe en pointillés souligne l'évolution de la position du mode.....	116
Figure IV-39 : Evolution de la position de mode Raman E_g situé à 400 cm^{-1} (a) pour le premier cycle (b) pour le cinquième cycle. Les barres d'erreur représentent $0,2 \text{ cm}^{-1}$	117
Figure IV-40 : Evolution de la résistivité d'une couche mince de LNO déposée sur un substrat de LaAlO_3 en fonction de la température et pour différentes épaisseurs, adapté de [144].	118
Figure IV-41 : Evolution de la résistivité d'un film de LNO en fonction du champ électrique appliqué au substrat de PMN-PT	119
Figure IV-42 : Courbes de l'évolution de la résistivité en fonction du champ électrique d'un film mince de LaNiO_3 déposé sur un substrat de PMN-PT et un substrat de MgO	120
Figure IV-43 : Evolution de la résistivité d'une couche mince de LNO soumise à deux cycles sous champ électrique.	121
Figure IV-44 : Pourcentage de déformation pour deux cristaux de PMN-PT en fonction du champ appliqué selon $\langle 110 \rangle$, de [103].	121

Bibliographie générale

1. C. Thiele, K. Dörr, L. Schultz, E. Beyreuther, and W.-M. Lin, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 2005. **87**, 162512.
2. Duncan.W.Bruce,D.O.H.,RichardI.Walton, *Functionnal oxydes Vol.1 de Inorganic Material series*, ed. 2010, John Wiley & Sons, Ltd.
3. M.L.Medarde, *J Phys Cond Matter*, 1997. **9**: p. 1679-1707.
4. R.H.Mitchell.Pervskites.Modern.and.ancient, ed., ed. AlmazPress. 2002.
5. A.M.Glazer, *Acta Crystallographica Section B*, 1972. **28**(11): p. 3384-3392.
6. P.M.Woodward, *Acta Crystallogr. B*, 1997. **53**(1): p. 32-43.
7. P.M.Woodward, *Acta Crystallogr. B*, 1997. **53** (1): p. 44-66.
8. H.A.Jahn and E.Teller, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 1937. **161**(905): p. 220-235.
9. J.G.Bednorz and K.A.Müller, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 1986. **64**(2): p. 189-193.
10. G. B. Pascua, A.V.C., R.V. Sarmago. in *SPP*. 2003. Paris.
11. Schilling, A.; Cantoni, M.; Guo, J. D.; Ott, H. R., *Nature*, 1993. **363**(6424): p. 56-58.
12. M.Brissaud, edited book - *Matériaux piézoélectriques: caractérisation, modélisation et vibration*, ed. Presses.Polytechniques.et.universitaires.Romandes. 2007, INSA Lyon: Lyon.
13. D.Courjon and C.Bainier, edited book - *Le champ proche optique théorie et applications*, 2001, Springer: Besancon.
14. Jin-Gul Hyun, Sangyong Lee, Sung-Dong, Cho Kyung-Wook Paik in *Electronic Components and Technology Conference. Proceedings. 55th*. 2005.
15. F.Jona and G.Shirane., edited book, *Ferroelectric crystals*, 1962, Pergamon Press.
16. V.Nepochatenko, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2010. **74**(9): p. 1209-1211.
17. M.Wang, G.L.Tan, and Q.Zhang, *Journal of the American Ceramic Society*, 2010. **93**(8): p. 2151-2154.
18. M. Chabin, M. Malki, E. Husson et A. Morell, *J. Phys. III France*, 1994. **4**(7): p. 1151-1163.
19. P. Bonneau, P. Garnier, G. Calvarin, *Journal of Solid State Chemistry*, 1991. **91**(2): p. 350-361.
20. Smolenskii.G.A, A.I.Agranovskaya., *Sov.Phys.Tech.Phys.*, 1958, **3**(1380).
21. G.H.Jonker, J.H.V.S., *Physical Review*, 1950. **16**, 337.
22. I.T. Gomes, B.G. Almeida, A.M.L. Lopes, J.P. Araújo, J. Barbosa, J.A. Mendes, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2010. **322**(9-12): p. 1174-1177.
23. J-M Liu, G L Yuan, Q Huang, J Li, C K Ong, Z G Liu and Y W Du, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001. **13**(1): p. 11.
24. Guo-Qiang Gong, Chadwick Canedy, Gang Xiao, Jonathan Z. Sun, Arunava Gupta, and William J. Gallagher, *Applied Physics Letters*, 1995. **67**(12): p. 1783-1785.
25. P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S-W. Cheong, *Physical Review Letters*, 1995. **75**(18): p. 3336-3339.
26. H.Schmid, *Bulletin of Materials Science*, 1994. **17**(7): p. 1411-1414.
27. Fiebig M., *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2005. **38**(8): p. R123.
28. N.A.Spaldin and M.Fiebig, *Science*, 2005. **309**(5733): p. 391-392.
29. Khomskii, D., *Physics*, 2009. **2.20**.

30. P.Singh, M. and W.Prellier, *Philosophical Magazine Letters*, 2007. **87**: **3**: p. 211 — 222.
31. R.M.Hazen, *Scientific American*, 1988. **258**(6): p. 74-81.
32. M.C.Roco, *International Journal of Engineering Education*, 2002. **18**(5).
33. Gaffet, *Actualité et dossier en santé publique* 2008. **64**: p. 18-23.
34. Girardot.C, Weiss.F., and Pignard.S. 2009, Thesis, INP Grenoble: Grenoble.
35. James M. Rondinelli, N.A.S., *Condensed Matter > Materials Science*, 2011. **23**(30): p. 3363-81.
36. Darrell G. Schlom, Long-Qing Chen, Chang-Beom Eom, Karin M. Rabe, Stephen K. Streiffer, Jean-Marc Triscone, *Annual Review of Materials Research*, 2007. **37**(1): p. 589-626.
37. R. Scherwitzl, P.Zubko, C.Lichtensteiger and J-M.Triscone, *Applied Physics Letters*, 2009. **95**(222114).
38. D. M. Kim, C. B. Eoma, V. Nagarajan, J. Ouyang, R. Ramesh, V. Vaithyanathan, and D. G. Schlom, *Applied Physics Letters*, 2006. **88**(142904).
39. S.Guha, A.Madhukar, and K.C.Rajkumar, *Applied Physics Letters*, 1990. **57**(20): p. 2110-2112.
40. H. Munekata, L.L. Chang, S.C. Woronick, Y.H. Kao, et al., *Journal of Crystal Growth*, 1987. **81**(1-4): p. 237-242.
41. T.Jackson and I.Jones, *Journal of Materials Science*, 2009. **44**(19): p. 5288-5296.
42. Y.Zheng, B.Wang, and C.H.Woo, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2007. **55**(8): p. 1661-1676.
43. J.Massies and N.Grandjean, *Physical Review Letters*, 1993. **71**(9): p. 1411-1414.
44. D.J.Eaglesham and M.Cerullo, *Physical Review Letters*, 1990. **64**(16): p. 1943-1946.
45. Junwoo Son, Pouya Moetakef, James M. LeBeau, Daniel Ouellette, Leon Balents, S. James Allen, and Susanne Stemmer, *Applied Physics Letters*, 2010. **96**(062114).
46. J.W.Matthews and A.E.Blakeslee, *Journal of Crystal Growth*, 1974. **27**: p. 118-125.
47. R.Poyato, M.Lourdes.Calzada, and Lorena.Pardo, *Applied Physics Letters*, 2005. **86**(042905).
48. A. K. Pradhan; O. Yasar; R. B. Konda; R. Mundle; M. Bahoura; F. Williams; K. Song; D. R. Sahu, *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers*, 2010. **1**(7646).
49. G.Rey, N.Karst, V.Consonni, C.Jimenez, L.Rapenne, B.Doisneau, C.Ternon, D.Bellet, in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*. 2010.
50. C.Chiamori, J.W.Brown, E.V.Adhiprakasha, E.T.Hantsoo, J.B.Straalsund, N.A.Melosh, and B.L.Pruitt, *Microelectronics journal*, 2008. **39**(2): p.228-236.
51. C. Thiele, K. Dörr, S. Fähler, L. Schultz, D. C. Meyer, A. A. Levin, and P. Paufler, *Appl. Phys. Lett.*, 2005. **87**, **262502**.
52. C.Thiele, K. Dörr, W-M.Lin, K-H.Müller, L.Schultz, *Sensors and Actuators*, 2006. **129**(1-2), **180-183**.
53. A.A.Levin, A.I.Pommrich, T.Weißbach, D.C.Meyer, and O.Bilani-Zeneli, *Journal of Applied Physics*, 2008. **103**(054102).
54. Yunti Pu, Jiliang Zhu, Xiaohong Zhu, Yuansheng Luo, Mingsong Wang, Xuhai Li, Jing Liu, Jianguo Zhu, and Dingquan Xiao, *Journal of Applied Physics*, 2011. **109**(044102).
55. G. Singh, I. Bhaumik, S. Ganesamoorthy, A. K. Karnal, V. S. Tiwari, *Crystal Research and Technology*, 2007. **42**(4): p. 378-383.
56. Du.catalogue.de.*Morgan.Electroceramics*.
57. HAUN M. J.; FURMAN E.; JANG S.J.; MCKINSTRY H. A.; CROSS L.E., *Journal of Applied Physics*, 1987. **62**(8): p. 3331-3338.

58. Kim Yong Kwan; Kim Sang Sub; Shin Hyunjung; Baik Sunggi, Applied Physics Letters, 2004. **84**(25): p. 5085-5087.
59. Elie Lefeuvre, Gaël Sebald, Daniel Guyomar, Mickaël Lallart and Claude Richard, J.Electroceram., 2009. **22**: p. 171-179.
60. X.Yuhuan, edited book - Ferroelectric Materials and Their Applications, Vol. 30 (9b, Part 1). 1991: North-Holland, Pays-Bas.
61. Du.catalogue.de.Microfine.Materials.Technologies.Ltd.
63. S.E.Parka and T.R.Shrouf, American Institute of Physics, 1997. **S0021** (8979).
64. K. J. Choi, M.B., Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L.-Q. Chen, D.G. Schlom, C.B. Eom, Science, 2004. **306**: p. 1005-1009.
65. K.J.Choi, M.Biegalski, Y.L.Li, A.Sharan, J.Schubert, R.Uecker, P.Reiche, Y.B.Chen, X.Q.Pan, V.Gopalan, L-Q.Chen, D.G.Schlom and C.B.Eom, Science, 2004. **306**: p. 1005-1009.
66. Jin-Long Tang, Jun Zhu, Wen-Feng Qin, Jie Xiong and Yan-Rong Li, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2008. **19**(5): p. 466-470.
67. J. H. Haeni, P.I., W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y. L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M. E. Hawley, B. Craigo, A. K. Tagantsev, X. Q. Pan, S. K. Streiffer, L. Q. Chen, S. W. Kirchoefer, J. Levy & D. G. Schlom, Nature, 2004. **430**: p. 758-761.
68. M.Candille and J.M.Saurel, Thin Solid Films, 1980. **65**(1): p. 11-32.
69. B.Mauvernay, in *Science et génie des matériaux*. 2007 - Thesis, Université Toulouse III - Paul Sabatier: Toulouse.
70. W H Tang, C.Y.N., C Y Yau and J Gao, Superconductor Science and Technology, 2000. **13**: p. 580-583.
71. Dillon D. Fong, G. Brian Stephenson, Stephen K. Streiffer, Jeffrey A. Eastman, Orlando Auciello, Paul H. Fuoss and Carol Thompson, Science, 2004. **304**(5677): p. 1650-1653.
72. B.Jaffe, R.S.Roth, and S.Marzullo, Journal of Applied Physics, 1954. **25**(6): p. 809-810.
73. Fujisawa H.; Nakashima S.; Shimizu M.; Niu H. in *Applications of Ferroelectrics. ISAF 98. Proceedings of the Eleventh IEEE*. 1998.
74. R.Pentcheva, M.Huijben, K.Otte, W.E.Pickett, J.E.Kleibeuker, J.Huijben, H.Boschker, D.Kockmann, W.Siemons, G.Koster, H.J.W.Zandvliet, G.Rijnders, D.H.A.Blank, H.Hilgenkamp, and A.Brinkman, Physical Review Letters, 2010. **104**(166804).
75. R Hesper, L Tjeng, A Heeres, G Sawatzky, Physical Review B, 2000. **62**(23): p. 16046-16055.
76. E.Kintisch and R.A.Kerr, Science, 2007. **318**: p. 1846.
77. Can Wang, Q.F.Fang, Z.G.Zhu, A.Q.Jiang, S.Y.Wang, B.L.Cheng, and Z.H.Chen, Applied Physics Letters, 2003. **82**(17): p. 2880-2882.
78. S.Ezhilvalavan, V.D.Samper, and J.Y.Ying, Applied Physics Letters, 2005. **87**(252907).
79. K. Doerr, C.Thiele, J-W.Kim, O.Bilani, K.Nenkov, L.Schultz, Philosophical Magazine Letters, 2007. **87**(3-4): p. 269-278.
80. C.Thiele, K.Dörr, O.Bilani, J.Rödel, and L.Schultz, Physical Review B, 2007. **75**(054408).
81. A.D.Rata, A.Herklotz, K.Nenkov, L.Schultz, and K.Dörr, Physical Review Letters, 2008. **100**(076401).
82. A.Herklotz, A.D.Rata, L.Schultz, and K.Dörr, Physical Review B, 2009. **79**(092409).

83. O Mieth, H Klumbies, V S Vidyarthi, G Gerlach, K Dörr and L M Eng, *New Journal of Physics*, 2009. **11**(023004).
84. Andreas Herklotz, Johannes D.Plumhof, Armando Rastelli, Oliver G.Schmidt, Ludwig Schultz, and Kathrin Dörr, *Journal of Applied Physics*, 2010. **108**(094101).
85. K.Dörr, O.Bilani-Zeneli, A.Herklotz, A.D.Rata, K.Boldyreva, J-W.Kim, M.C.Dekker, K.Nenkov, L.Schultz and M.Reibold, *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 2009. **71**(3): p. 361-366.
86. R. K. Zheng, J. Wang, X. Y. Zhou, Y. Wang, H. L. W. Chan, C. L. Choy, and H.S.Luo, *Journal of Applied Physics*, 2006. **99**(123714).
87. Zheng.R.K., Wang.Yu, Chan Helen L.W, Choy Chung-loong, Luo Haosu, *Applied Physics Letters*, 2008. **92**(082908).
88. Douglas A. Skoog, F.J.H., Timothy A. Nieman, edited book - *Principles of Instrumental Analysis*, Fifth Edition, ed. H.B. Company. 1998.
89. G.S.Ohm, edited book - *Die galvanische Kette mathematisch bearbeitet*, 1827.
90. MA Geday, W Kaminsky, JG Lewis, AM Glazer, *Journal of Microscopy*, 2000. **198**(1): p. 1-9.
91. I.G.Wood and A.M.Glazer, *Journal of Applied Crystallography*, 1980. **13**(3): p. 217-223.
92. Mendham Denney and Barnes Thomas, edited book - *Vogel's Quantitative Chemical Analysis*, Vol. 6th. 2000, Pearson Education Limited.
93. K.Uchino, edited book - *Ferroelectric Devices*, ed. M. Dekker. 2000: New York.
94. D.H.Suh, D.H.Lee, and N.K.Kim, *Journal of the European Ceramic Society*, 2002. **22**(2): p. 219-223.
95. H. Amorín, J. Ricote, R. Jiménez, J. Holc, M. Kosec, M. Algueró, *Scripta Materialia*, 2008. **58**(9): p. 755-758.
96. Zhiguo Xia, Lin Wang, Wenxun Yan, Qiang Li, Yiling Zhang, *Materials Research Bulletin*, 2007. **42**(9): p. 1715-1722.
97. A.S.Bhalla, R.Guo, and E.F.Alberta, *Materials Letters*, 2002. **54**: p. 264-268.
98. Jean-Michel Kiat, Yoshiaki Uesu, Brahim Dkhil, Masaaki Matsuda, Charlotte Malibert, and Gilbert Calvarin, *Physical Review B*, 2002. **65**(064106).
99. O.Noblanc. 1994 - Thesis, Ecole centrale de Paris.
100. B.Noheda, D.E.Cox, and G. Shirane, *Physical Review B*, 2002. **66**(054104).
101. Z. G. Ye, B. Noheda, M. Dong, D. Cox, and G. Shirane, *Physical Review B*, 2001. **64**(184114).
102. T. R. Shrout, Z.P.C., N. Kim, and S. Markgraf, *Ferroelectr. Lett.*, 1990. **12**(63).
103. Zhenrong Li, Zhuo Xu, Zengzhe Xi, Xiaoyong Wei, Xi Yao, *Optical Materials*, 2003. **23**(1-2): p. 429-432.
104. V.A.Shuvaeva, A.M.Glazer, and D.Zekria, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005. **37**(5709).
105. Wongmaneerung R.; Rittidech A.; Khamman O.; Yimnirun R.; Ananta S., *Ceramics International*, 2009. **35**(1): p. 125-129.
106. Zuyong Feng, Tianhou He, Haiqing Xu, Haosu Luo, Zhiwen Yin, *Solid State Communications*, 2004. **130**(8): p. 557-562.
107. M.Shanthi and L.C.Lim, *Applied Physics Letters*, 2009. **95**(102901).
108. H.W. King, S.H. Ferguson, D.F.Waechter and S.E. Prasad in *ICONS 2002*.
109. A.M. Moisin, A I. Dumitru, I. Pasuk, G. Stoian, *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 2006. **8**(2).
110. S.R.Phillpot, S.B.Sinnott, and A.Asthaagiri, *Annual Review of Materials Research*, 2007. **37**(1): p. 239-270.

111. V. Bornand, A. El Bouchikhi, P. Papet and E. Philippot, *J. Phys. III France*, 1996. **6**(1): p. 23-24.
112. E. Moses Jayasingh, K. Prabhakaran, R. Sooraj, C. Durgaprasad, S.C. Sharma, *Ceramics International*, 2009. **35**(2): p. 591-596.
113. H.Ohwa, M.Iwata, and H.Orihara, *Journal of the Physical Society of Japan*, 2001. **70**(3149).
114. J. J. Zhu, W. W. Li, G. S. Xu, K. Jiang, Z. G. Hu, M. Zhu, and J. H. Chu, *Applied Physics Letters*, 2011. **98**(091913).
115. J.B.Torrance, Philippe Lacorro, *Journal of Solid State Chemistry*, 1991. **90**(1): p. 168-172.
116. Gérard Demazeau, Alain Marbeuf, Michel Pouchard, Paul Hagenmuller, *Journal of Solid State Chemistry*, 1971. **3**(4): p. 582-589.
117. A.Wold, B.Post, and E.Banks, *Journal of the American Chemical Society*, 1957. **79**(18): p. 4911-4913.
118. Hu and Guangda, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2002. **41**: p. 6877-6881.
119. Feng Hou, Yongning Qin, Tingxian Xu and Mingxia Xu, *Journal of Electroceramics*, 2002. **8**(3): p. 243-247.
120. A.Tiwari and K.P.Rajeev, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1999. **16**(3291).
121. Yogesh Kumar, R. J. Choudhary, Abhinav Pratap Singh, G. Anjum and Ravi Kumar, *Journal of Applied Physics*, 2010. **108**(083706).
122. M.T.Escote, F.M.Pontes, and E.R.Leite, *Thin Solid Films*, 2003. **445**(1): p. 54-58.
123. G. Gou, I. Grinberg, A. M. Rappe, and J. M. Rondinelli, *phys. Rev. B.*, 2011. **84**(144101): p. 1-13.
124. Yung-Ching.Liang and Yuan-Chang.Liang, *Journal of Crystal Growth*, 2005. **285**(3): p. 345-351.
125. C. Girardot, S. Pignard, F. Weiss, and J. Kreisel, *Applied physics letters*, 2011. **98**(241903).
126. J.L.García-Muñoz, J.Rodríguez-Carvajal, P.Lacorre, J. B. Torrance, *Physical Review B*, 1992. **46**(4414).
127. J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzal, E. J. Ansaldo, Ch. Niedermayer *Physical Review B*, 1992. **45**(8209).
128. G.Catalan, *Phase Transitions*, 2008. **81**(7-8): p. 729-749.
129. W.E.Sawyer and A.Man, 1880. **U.S. Patent No. 229,335**.
130. Detavernier, Christophe, Rosnagel S., Noyan C., Guha S., Cabral C., and Lavoie C. , *Journal of Applied Physics*,, 2003. **94**(5): p. 2874-2881.
131. C.V.Thompson, *Annual Review of Materials Science*, 2000. **30** (1): p. 159-190.
132. M. V. Abrashev, A. P. Litvinchuk, M. N. Iliev, R. L. Meng, V. N. Popov, V. G. Ivanov, R. A. Chakalov, and C. Thomsen, *Phys. Rev. B* 1999. **59**(6): p. 4146-4153.
133. J.F.Scott, *Physical Review*, 1969. **183**(823).
134. N. Chaban, M. Weber, S. Pignard, and J. Kreisel, *Applied Physics Letters*, 2010. **97**(031915).
135. M. N. Iliev, M. V. Abrashev, J. Laverdière, S. Jandl, M. M. Gospodinov, Y.-Q. Wang, and Y.-Y. Sun, *Physical Review B*, 2006. **73**(064302).
136. M.Reedyk, D.A.Crandles, M.Cardona, J. D. Garrett and J. E. Greedan, *Physical Review B*, 1997. **55**(1442).
137. O.Chaix-Pluchery and J.Kreisel, *Phase Transitions*, 2011. **84**(5-6): p. 542-554.
138. L.D.Landau and E.M.Lifshitz, edited book - *Physique statistique*, 1967, ed. Mir.
139. S. J. May, J-W.K., J. M. Rondinelli, E. Karapetrova, N. A. Spaldin, A. Bhattacharya, P. J. Ryan, *Condensed Matter Materials Science*, 2010, 82(014110).

140. M. D. Biegalski, K. Dörr, D. H. Kim, and H. M. Christen, *Applied Physics Letters*, 2010. **96**(151905).
141. M. D. Biegalski, D. H. Kim, S. Choudhury, L. Q. Chen, H. M. Christen, and K. Dörr, *Applied Physics Letters*, 2011. **98**(142902).
142. M.T.Escote and R.F.Jardim, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001. **226-230**(Part 1): p. 249-251.
143. L.S.J.Peng, B.H.Moockly, and S.P.Alpay, 2003. **83**(22): p. 4592-4594.
144. S.Yu and L.Yu, *Microsystem Technologies*, 2009. **15**(1): p. 33-38.
145. A. Yu. Dobin, K. R. Nikolaev, I. N. Krivorotov, R. M. Wentzcovitch, E. Dan ahlberg, and A. M. Goldman, *Physical Review B*, 2003. **68**(113408).
146. X. Q. Xu, J. L. Peng, Z. Y. Li, H. L. Ju, and R. L. Greene, *Physical Review B*, 1993. **48**(2): p. 1112-1118.