



HAL
open science

Étude de composés à structure TTB en couches minces et multicouches

Billal Allouche

► **To cite this version:**

Billal Allouche. Étude de composés à structure TTB en couches minces et multicouches. Autre [cond-mat.other]. Université de Picardie Jules Verne, 2015. Français. NNT : 2015AMIE0007 . tel-03654125

HAL Id: tel-03654125

<https://theses.hal.science/tel-03654125>

Submitted on 28 Apr 2022

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 de doctorat
Spécialité Sciences des Matériaux

présentée à

L'Université de Picardie Jules Verne

par

ALLOUCHE Billal

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Picardie Jules Verne

Étude de composés à structure TTB en couches minces et multicouches

Soutenue le 28 mai 2015, après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

M. Christophe MULLER,	Professeur des Universités	Rapporteur
M. Philippe SCIAU,	Directeur de Recherches CNRS	Rapporteur
M. Mimoun EL MARSSI,	Professeur des Universités	Examineur
M. Patrice BOURSON,	Professeur des Universités	Examineur
M. Pierre SAINT-GREGOIRE,	Professeur des Universités	Examineur
M. Yaovi GAGOU,	Maître de Conférences, HDR	Examineur
M. Fabien ALIBART,	Chargé de Recherches CNRS	Examineur

A la mémoire de mes chers parents

Remerciements

LE PRÉSENT document résume les travaux de recherche que j'ai effectués au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) de l'Université UPJV (de 2011 à 2015). Le financement de ces travaux a été assuré par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche ; qu'il reçoive ici mes remerciements les meilleurs.

Cette thèse a été effectuée sous la direction de Professeur M. EL MARSSI Mimoun et de M. GAGOU Yaovi (MCU-HDR) ; je leur présente ici mes remerciements les plus sincères et chaleureux.

Je voudrais ici exprimer ma gratitude à Mme Marie-Angèle FREMY, MCU à l'Université du Sud Toulon-Var et à Aimad BELBOUKHARI, de l'Université de Marrakech, pour nous avoir fourni les cibles ayant servi pour le dépôt par ablation laser. Je tiens à remercier également tous les membres du

LPMC pour leur collaboration sur tous les plans. Mes gratitudes s'adressent aussi aux membres de la plateforme de microscopies et du Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS) pour leur contribution diverses.

Je remercie tous les membres du jury de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner mon travail de thèse. Merci au Professeur Pierre Saint-Grégoire d'avoir

“J'aimerais rendre un hommage aux scientifiques célèbres qui sont à l'origine des concepts scientifiques, visions théoriques et expérimentales évoqués dans ce manuscrit”

accepté de présider le jury et surtout pour ses remarques pertinentes. Mes remerciements particuliers et ma reconnaissance vont également au Professeur Christophe Muller d'avoir

rapporté ce travail et faire évoluer la réflexion sur le sujet. Merci à Monsieur Philippe SCIAU, Directeur de Recherche CNRS, d'avoir rapporté ce travail. Merci au Professeur Patrice BOURSON et à Fabien ALIBART, Chargé de Recherche CNRS, d'avoir participer au jury. J'ai eu l'occa-

sion de visiter l'Institut d'Électronique de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) de Lille pour rencontrer M. ALIBART, je le remercie de m'avoir fait partager ses compétences en basculement de résistance et pour ses précieux conseils.

Les mesures de diffraction de rayons X, en fonction de la température sur le Bruker Discover D8 quatre cercles ainsi que les mesures AFM ont été effectuées en collaboration avec Françoise LE MARREC, MCU au LPMC, qu'elle reçoive ici mes remerciements les meilleurs.

Je remercie Andreas Zeinert, Professeur au LPMC, pour les mesures optiques sur les couches minces de GKN et PKN à température ambiante.

Je voudrais également présenter toutes mes gratitudes aux enseignants et chercheurs au LPMC de m'avoir accueilli dans leur bureau, sans compter le temps, pour de fructueuses discussions et mises aux points.

Durant la dernière année de ma thèse j'ai occupé un poste d'Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche (ATER). Je voudrais ici remercier tous les membres du département de physique, de l'UFR de

Sciences et du Laboratoire de Physique des Systèmes Complexes (PSC) avec qui j'ai passé des moments agréables d'échanges.

Une pensée aux membres de l'École Doctorale Science et Santé pour leur bonne humeur et leur disponibilité pour les démarches administratives. La gestion d'un grand nombre de doctorants s'est toujours déroulée dans les meilleures conditions.

Ce manuscrit contient 68 352 mots, y compris les tableaux, les bibliographies, les notes de bas de pages et les annexes, sans compter les images, figures et diagrammes. Pour faciliter la lecture de ce document un index général ainsi qu'un index des auteurs sont à la disposition du lecteur. Le document est doté de signets, ainsi que d'hyperliens vers les références (bibliographies, table des matières, figures, tableaux, sections, équations, index, URL...), pour faciliter la navigation dans le fichier électronique. Le lecteur est prié de communiquer à : allouche.bilal@hotmail.fr tout type d'erreur constaté lors de la lecture. Des graphiques et images en couleurs ou contenant des animations peuvent également être demandées.

Une grande pensée et ma gratitude aux personnes bénévoles travaillant de longues nuits pour le développement des logiciels libres, je pense notamment aux éditeurs de Lyx, LaTeX, JabRef, Python et Linux.

Enfin, je remercie toute ma famille pour son soutien et son aide durant toutes mes études.

Table des matières

Introduction	1
1. Bibliographie sur les oxydes ferroélectriques	3
1.1. Introduction	3
1.2. Matériau diélectrique	4
1.3. Ferroélectricité	6
1.3.1. Classification des ferroélectriques	8
1.3.2. Champs de dépolarisation	8
1.3.3. Polarisation et permittivité diélectrique	9
1.3.4. Champ local	14
1.3.5. Pertes diélectriques	15
1.3.6. Relaxation diélectrique	16
1.3.7. Transition de phase	20
1.3.8. Applications des ferroélectriques	27
1.4. Les oxydes de structure TTB	28
1.4.1. Couplage ferroélectrique-ferroélastique	30
1.4.2. Transition de phase dans les composés de structure TTB	31
1.4.3. Application des composés de structure TTB	32
1.5. Couches minces	34
1.5.1. Couche mince polycristalline	34
1.5.2. Couche mince texturée	34
1.5.3. Couche mince épitaxiée	35
1.5.4. Modes de croissance des couches minces	35
1.5.5. Paramètres influençant les propriétés physiques des couches minces	37
1.6. Objectifs poursuivis dans ce travail de thèse	42
Bibliographie	45

2. Dépôt et caractérisation d'électrodes	53
2.1. Introduction	53
2.2. Croissance de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ sur les substrats STO et MgO	54
2.2.1. Croissance sur le substrat SrTiO_3	55
2.2.2. Croissance sur le substrat (001)MgO	59
2.3. Croissance de SrRuO_3 sur les substrats de STO et MgO	62
2.3.1. Croissance sur le substrat (001) SrTiO_3	62
2.3.2. Croissance sur le substrat (001)MgO	64
2.4. Croissance du platine (Pt) sur les substrats STO, MgO et GG	67
2.4.1. Croissance sur le substrat (001)STO	68
2.4.2. Croissance sur le substrat (111)STO	70
2.4.3. Croissance sur le substrat MgO	71
2.4.4. Croissance sur le substrat $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GG)	75
2.5. Résumé du chapitre 2	78
Bibliographie	79
3. Couches minces d'oxydes à structure TTB	81
3.1. Études antérieures	81
3.2. Le composé $\text{GdK}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	82
3.2.1. Ferroélectricité dans GKN	88
3.2.2. Croissance de GKN sur le substrat de MgO	89
3.2.3. Croissance de GKN sur le substrat de SrTiO_3	104
3.2.4. Transition de phases de la couche de GKN	112
3.3. Le composé $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ (PKN)	116
3.3.1. Croissance de PKN	119
3.3.2. Texture d'une couche de PKN déposée sur GG	130
3.3.3. Cartographies du réseau réciproque	133
3.4. Le composé $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	134
3.4.1. Croissance de KLN sur le substrat MgO	136
3.4.2. Croissance sur le substrat STO	139
3.5. Résumé du chapitre 3	141
Bibliographie	143
4. Propriétés électriques et optiques des couches à structure TTB déposées	147
4.1. Mesures diélectriques sur les couches minces de GKN et KLN	147
4.1.1. Étude par spectroscopie d'impédance	148
4.1.2. Cycles d'hystérésis P-E	151
4.1.3. Caractéristiques C-V	152

4.2. Effets de commutation résistive	153
4.2.1. Introduction	153
4.2.2. Basculement de résistance	154
4.2.3. Mécanismes physiques du basculement de résistance	156
4.2.4. Effet de commutation de résistance dans la couche de GKN	161
4.3. Mesures optiques	177
4.3.1. Mesure de transmittance et modélisation	178
4.3.2. Indice de réfraction	179
4.3.3. Coefficient d'absorption	180
4.3.4. Détermination du gap	181
4.4. Résumé du chapitre 4	183
Bibliographie	185
5. Multicouches et superréseaux	191
5.1. Bicouche GKN/BT	192
5.2. Superréseaux	195
5.2.1. Superréseaux $[\text{GKN}]_{\Lambda/2}/[\text{BT}]_{\Lambda/2}$	195
5.2.2. Superréseaux $[\text{GKN}]_{(1-x)\Lambda}/[\text{BT}]_{x\Lambda}$	199
5.2.3. Texture des superréseaux	205
5.2.4. Cartographies du réseau réciproque	206
5.3. Simulation des diagrammes de diffraction de rayons X	208
5.4. Réponse ferroélectrique	209
5.5. Résumé du chapitre 5	211
Bibliographie	213
Conclusion	215
Annexe A. Techniques expérimentales	219
A.1. Technique d'élaboration de couches minces par ablation laser	219
A.1.1. Ablation par laser pulsé	220
A.1.2. Paramètres influençant la croissance par ablation laser	225
A.1.3. Préparations avant le dépôt	229
A.2. Caractérisation par diffraction d'électrons et de rayons X	229
A.2.1. Diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED)	
.	230
A.2.2. Diffraction des rayons X	233
A.3. Détermination des épaisseurs	236
A.3.1. Oscillations de Laüe	236
A.3.2. Profilomètre	237

A.4. Spectroscopie d'impédance	237
A.4.1. Avantages et inconvénients	241
A.4.2. Appareils utilisés	241
Annexe B. Analyse de données et autres résultats	243
B.1. Bibliographie sur les composés à structure TTB	243
B.2. Diagrammes DRX	245
B.3. Simulation des diffractogrammes des superréseaux	248
Annexe Bibliographie	253
Index	257
Index des auteurs	259
Liste des symboles	261
Liste des tableaux	263
Liste des figures	265
Résumé	279

Introduction

LES COMPOSÉS À STRUCTURE DE TYPE BRONZE OXYGÉNÉ DE tungstène quadratique (TTB : Tetragonal Tungsten Bronze) représentent la seconde famille d'oxydes ferro-électriques à structure bâtie sur des octaèdres d'oxygène, après celle des structures de type perovskite. Ces dernières sont les plus étudiées, de par leur structure (ABO_3) plus simple et aussi, pour leurs propriétés physiques et leurs applications diverses. Les composés à structure TTB présentent, quant à eux, une structure plus complexe tolérant une large flexibilité de substitutions par différents cations ce qui permet de moduler leurs propriétés physiques. Les oxydes à structure type TTB, de formule générale $A_2BC_2M_5O_{15}$, ont fait l'objet de plusieurs études sous forme de poudre, céramique et monocristal. La structure en canaux présente trois types de sections carrée, pentagonale et triangulaire qui lui assure ainsi une plus large possibilité de substitution que les perovskite.

Nos premières études sur ces composés ont été effectuées sur des céramiques de la solution solide $Pb_{2(1-x)}K_{1+x}Gd_xNb_{10}O_{30}$ (PKGK), dont nous avons pu déterminer le diagramme de phase complet.

L'objectif de cette thèse est d'étudier sous forme de couches minces deux compositions de cette famille ($x = 0$ et $x = 1$) et un autre composé de même structure ($K_3Li_2Nb_5O_{15}$) pour des applications microélectroniques. Le choix de ces matériaux est justifié par le fait que le premier composé (PKN, $x = 0$) présente une polarisation dans le plan cristallographique (a, b) tandis que le deuxième composé (GKN, $x = 1$) présente une polarisation selon la direction c . À ce titre, le but de cette étude est de les associer en superréseau pour une meilleure performance des propriétés ferroélectriques.

Au début de cette thèse nous disposions de très peu d'informations sur les couches minces de composés à structure TTB. Par conséquent, l'un des grands défis de ce travail est d'obtenir des couches minces, par la technique d'ablation laser, orientées, de très bonne qualité cristalline. Pour cela, une grande partie de ce travail a été dédiée à la croissance épitaxiale de couches minces des trois matériaux, en testant différents substrats monocristallins et en réalisant des hétérostructures épitaxiées qui intègrent différents types d'électrodes inférieures.

Ce manuscrit apporte une réponse aux difficultés liées au choix des conditions expérimentales pour obtenir des couches minces monocristallines et résout les difficultés rencontrées lors de l'élaboration de ces trois matériaux de structure TTB, notamment dans le choix des substrats et des paramètres thermodynamiques lors de l'élaboration. Plusieurs résultats sont ensuite donnés par plusieurs caractérisations de ces couches ainsi élaborées. Ce manuscrit s'articule donc autour de cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux généralités concernant les oxydes ferroélectriques sous forme de couches minces et leurs principales applications, ainsi qu'aux matériaux étudiés pendant ce travail, à savoir les oxydes ferroélectriques à structures TTB. Les résultats concernant les couches minces servant de tampon ou d'électrodes sont exposés dans le *deuxième chapitre*. Il s'agit de trois matériaux différents (Pt, LSCO, SRO), ayant différentes orientations et déposés sur différents substrats. Le *troisième chapitre* présente l'optimisation des conditions de dépôt des couches minces des trois matériaux à structure TTB étudiés dans ce travail. Leurs caractérisations structurale et morphologique y seront également présentées. Le *quatrième chapitre* est consacré aux propriétés électriques et optiques des couches déposées. Ce chapitre reprend en détail l'état de l'art concernant le phénomène de commutation résistive. Y seront également présentés les résultats obtenus sur une couche mince de GKN. Le *dernier chapitre* présente une étude de multicouches et de superréseaux, à base de GKN ayant la structure type TTB et du titanate de baryum (BT) ayant une structure pérovskite.

A l'issue de cette étude, nous avons pu établir les conditions de dépôt de chacun de ces trois matériaux et leur association en superréseaux avec BT. Nous avons pu déterminer leurs paramètres cristallographiques, leurs propriétés électriques et de commutation résistive, avec une analyse comparative de ces résultats.

Une annexe en fin de ce manuscrit présente les techniques expérimentales utilisées pendant ce travail. Un intérêt plus particulier est porté à la technique de dépôt par ablation laser et à la simulation des diffractogrammes de superréseaux.

Chapitre 1

Bibliographie sur les oxydes ferroélectriques

CE PREMIER CHAPITRE DÉCRIT LES propriétés physiques essentielles des oxydes ferroélectriques et leurs principales applications. Il présente un exemple illustrant une transition de phase paraélectrique - ferroélectrique selon la théorie de Landau [1]. Il décrit ensuite, la structure Bronze de Tungstène Quadratique ou « Tetragonal Tungsten Bronze » (TTB), en donnant quelques exemples de composés de cette famille. Il détaille pour finir, les paramètres influençant les propriétés physiques de ces oxydes ferroélectriques élaborés sous forme de couches minces.

1.1. Introduction

La matière peut exister sous 3 différentes formes : gazeuse, liquide ou solide. Les forces d'interaction entre les atomes formant la matière sont à l'origine de l'état dans lequel elle se trouve.

Dans un solide, la position moyenne d'un atome est fixe dans l'espace ; ce qui permet de le décrire sous deux formes :

- Cristalline
 - possède un ordre à longue distance,
 - ses propriétés physiques sont souvent anisotropes,
 - sa température de fusion est fixe.
- Amorphe
 - possède seulement un ordre à courte distance,
 - ses propriétés physiques sont isotropes,

– sa température de fusion n'est pas fixe.

En effet, dans un cristal, la fonction représentant la probabilité de trouver un atome ou molécule à une distance x selon une direction donnée est périodique¹.

En cristallographie, si on regroupe toutes les symétries possibles, on obtient sept systèmes cristallins. Bravais avait montré que quatorze réseaux peuvent exister dans ces sept systèmes cristallins. Les quatorze réseaux de Bravais entraînent 230 groupes d'espace, répartis dans 32 classes cristallines.

Un cristal peut avoir plusieurs éléments de symétrie formant son groupe ponctuel. La combinaison d'un réseau de Bravais et d'un groupe ponctuel de symétrie permet d'obtenir le « *groupe d'espace* ». Par ailleurs, puisqu'un cristal est anisotrope, il n'y a pas de raison que ses propriétés ne le soient pas. Il est donc fondamental de connaître le groupe d'espace quand on veut étudier un matériau cristallin, car ses propriétés physiques en dépendent fortement.

« Lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les effets. »

De même, « lorsque certains effets révèlent une certaine symétrie, cette symétrie doit se retrouver dans les causes qui lui ont donné naissance »

principe énoncé par Marie-Pierre et Jaques Curie en 1894, identique à celui de Frank Neumann énoncé en 1833.

Parmi les 32 classes cristallines, 11 possèdent un centre de symétrie, et n'ont donc aucune propriété polaire. Parmi les 21 autres classes, non-centrosymétriques, 20 présentent un moment dipolaire quand elles sont soumises à une contrainte mécanique ; les piézoélectriques. Parmi les 20 classes de cristaux piézoélectriques, 10 possèdent un axe polaire intrinsèque, donnant naissance à la polarisation spontanée ; les pyroélectriques. [2]. Lorsque cette polarisation est renversable par un champ électrique externe, ils sont dits ferroélectriques.

1.2. Matériau diélectrique

Un diélectrique parfait ne contient pas de charges libres susceptibles de se déplacer de façon macroscopique et bénéficie par conséquent, d'une très grande résistance électrique. L'application d'un champ électrostatique \vec{E} aux bornes d'un matériau diélectrique déplace légèrement les charges positives dans un sens et les charges négatives dans le sens opposé, créant ainsi un ensemble de dipôles électriques orientés parallèlement au champ appliqué, ceux-ci laissent apparaître à leur tour un champ électrique de dépolarisation $\vec{E}_{\text{dép}}$ dirigé dans le sens opposé

1. Dans le cas des cristaux liquides cette fonction est périodique selon une direction et non périodique selon les autres directions .

à \vec{E} . Ces déplacements locaux de charges provoqués par la force électrique (équation 1.1) augmentent la susceptibilité électrique du matériau.

$$\vec{F}_e = q \cdot \vec{E} \quad (1.1)$$

Pour certains matériaux diélectriques la polarisation moyenne dans une maille cristalline est nulle. Ce n'est pas le cas des ferroélectriques qui possèdent une polarisation permanente qui disparaît au-dessus d'une température critique, appelée température de Curie (T_C).

Toutefois l'application d'une contrainte extérieure sur un matériau diélectrique peut permettre l'apparition d'une polarisation. En effet, la déformation de la maille peut se produire de différentes manières ; tout dépend de sa symétrie initiale. Si la contrainte est mécanique, le matériau est appelé piézoélectrique². Si la contrainte est thermique (ex : chaleur), le matériau est dit pyroélectrique. Dans certains cas, la polarisation induite sous champ appliqué est très faible comme dans le cas des matériaux antipolaires.

Quant aux matériaux paraélectriques, ce sont des matériaux polarisables, c'est-à-dire que l'application d'un champ électrique externe permet de déplacer les charges contenues dans le matériau de telle sorte que des dipôles électriques³ apparaissent, donnant lieu à une polarisation ; mais contrairement aux ferroélectriques, la suppression du champ électrique provoque le retour des charges à leurs positions d'équilibre et par conséquent la disparition de la polarisation.

Parmi les diélectriques, il existe aussi les antiferroélectriques qui présentent un arrangement antiparallèle de dipôles d'amplitudes différentes. La théorie de l'antiferroélectricité a été développée par C. Kittel [3] qui a tout simplement étendue la théorie de Ginzbourg et Devonchire, à cet ordre dipolaire. Le schéma de la figure 1.2 décrit l'arrangement des charges dans le cas d'un matériau pyroélectrique (a), ferroélectrique (b), antipolaire (c) et antiferroélectrique (d) en présence ou non du champ électrique et dans une gamme de températures donnée.

2. Piézo ; du grec signifiant « pression ».

3. Un dipôle électrique est un couple de charges électriques de signes opposés, séparées par une petite distance.

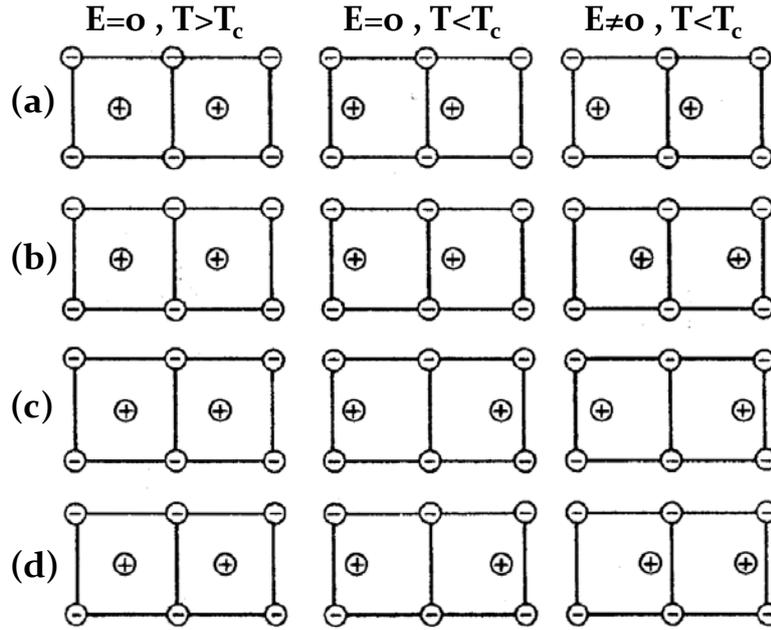


Figure 1.1. – Arrangement des moments dipolaires dans le réseau cristallin des différents types de matériaux diélectriques. (a) : *Matériau pyroélectrique* (b) : *Matériau ferroélectrique* (c) : *Matériau antipolaire* (d) : *Matériau antiferroélectrique*.

Le signe (+) ou (-) fait référence à un atome ou groupe d'atomes chargés. Les deux systèmes pyroélectrique et antipolaire peuvent être ferroélectriques ou antiferroélectriques, voir les pages 13 et 14 de l'ouvrage [5].

1.3. Ferroélectricité

Un matériau est qualifié de ferroélectrique s'il possède deux ou plusieurs états d'orientation en l'absence du champ électrique, et peut être basculé d'un état à l'autre par l'application d'un champ électrique [4]. Deux des états orientationnels sont identiques dans la structure cristalline et ne diffèrent que par la polarisation électrique à champ nul [5]. Les matériaux ferroélectriques sont des matériaux qui subissent la plupart du temps une transition de phase⁴. Dans sa phase de haute température, le ferroélectrique se comporte comme un diélectrique ordinaire (polarisation nulle hors champ), on dit qu'il est dans sa phase paraélectrique. En dessous de la température de Curie, ce matériau présente une polarisation spontanée, dont la direction peut être renversée par l'application d'un champ électrique [4].

Un ferroélectrique est caractérisé par la présence d'un cycle d'hystérésis $\mathbf{P} = f(\mathbf{E})$, réponse non linéaire liée au renversement de la polarisation sous champ électrique alternatif appliqué, indiquant le phénomène de relaxation dipolaire dans le matériau (voir [figure 1.2](#)).

Ce cycle d'hystérésis permet de définir certaines grandeurs physiques :

4. Certains matériaux ferroélectriques n'ont pas de T_c car ils fondent avant de transiter ($T_f < T_C$).

- La *polarisation rémanente* (P_r) ; celle qui persiste à champ nul.
- La *polarisation à saturation* (P_s) ; la polarisation maximale que le ferroélectrique peut avoir ; cela correspond à l'état où tous les dipôles présents dans le matériau sont orientés selon la direction du champ appliqué.
- Le *champ coercitif* (E_c) ; champ unique permettant de supprimer la polarisation. Si sa valeur est élevée, on parle de « ferroélectrique dur ».

Sur la [figure 1.2](#), le schéma (a) illustre les configurations d'orientations de la polarisation du matériau ferroélectrique durant l'évolution du champ électrique appliqué et la modification des domaines. Le schéma (b) illustre la réponse non linéaire d'un matériau ferroélectrique à fortes pertes. Le schéma (c) illustre l'état paraélectrique du matériau et le schéma (d) représente le cycle d'hystérésis typique d'un matériau antiferroélectrique.

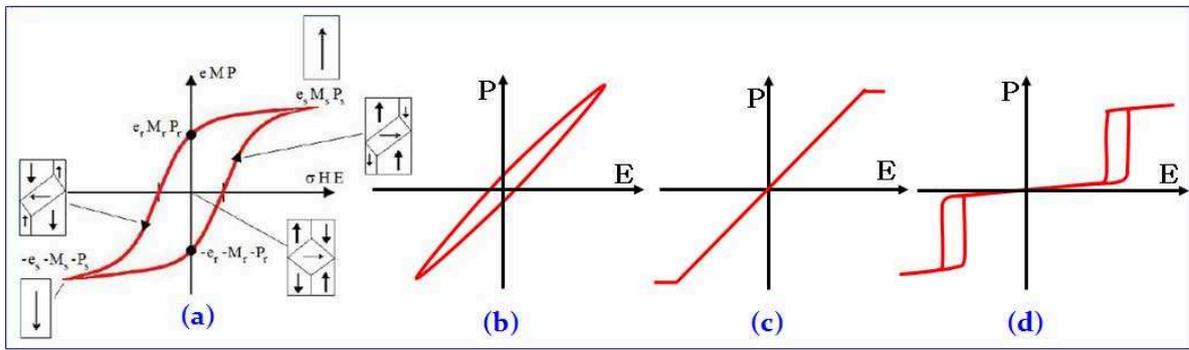


Figure 1.2. – Réponses de différents matériaux diélectriques sous champ appliqué.

(a) : *Cycle d'hystérésis d'un milieu ferroïque ($P = f(E)$ ferroélectrique, $M = f(H)$ ferromagnétique, $e = f(\sigma)$ ferroélastique) d'après Bibes [7], (b) : $P = f(E)$ réponse d'un matériau diélectrique présentant des pertes (ex : peau d'une banane [8]), (c) : $P = f(E)$ réponse linéaire avec saturation (ex : milieu paraélectrique), (d) : *Cycle d'hystérésis réponse d'un matériau antiferroélectrique (analogue à celui d'un antiferromagnétique, ..). Un cycle très similaire a été mesuré pour un cristal de $PbZrO_3$ dans la phase non centrosymétrique [6].**

Dans le but de minimiser son énergie pour être stable, un matériau ferroélectrique est constitué d'au moins deux régions uniformément polarisées, appelées *domaines ferroélectriques*, séparés par des barrières énergétiques se traduisant physiquement par des *parois de domaines*⁵. Deux domaines voisins sont caractérisés par leurs polarisations orientées dans des directions et/ou sens différents. Dans une symétrie quadratique on peut distinguer des domaines à 90° et/ou à 180°. La minimisation de l'énergie correspondant au champ de dépolarisation nécessite des domaines à 180° (polarisations antiparallèles), alors que la relaxation de l'énergie élastique du système provoque la création des domaines à 90°. Lors de l'application d'un champ électrostatique, les domaines dont la polarisation est de même sens que le champ

5. Ces interfaces n'interrompent pas le réseau cristallin.

vont croître au détriment des autres domaines.

1.3.1. Classification des ferroélectriques

Il existe plusieurs façons de classer les ferroélectriques. Jona et Shirane [9] ont proposé que les matériaux ferroélectriques soient classés en quatre grands groupes :

- selon leur composition chimique.
- selon le nombre de directions autorisées à la polarisation spontanée.
- selon l'existence ou non du centre de symétrie dans le groupe ponctuel de la phase non polaire du cristal.
- selon la nature du changement de phase à la température de Curie.

Une classification courante est celle du caractère « classique ou relaxeur » d'un ferroélectrique. Cette appellation est basée sur le comportement de la permittivité diélectrique en fonction de la température et de la fréquence de la source excitatrice.

La permittivité diélectrique d'un ferroélectrique classique présente un maximum à la température de transition T_c et cette température est indépendante de la fréquence. Pour un ferroélectrique relaxeur, le maximum de la permittivité diminue et se décale vers les hautes températures en fonction de la fréquence de mesure et à mesure que la fréquence de mesure augmente. La transition de phase dans ce cas, présente un caractère diffus.

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les ferroélectriques relaxeurs. Ces modèles ne sont pas détaillés dans le présent manuscrit et sont consultables dans le premier chapitre de la thèse de Bouyanfif [24].

1.3.2. Champs de dépolarisation

Quand un matériau diélectrique est polarisé, un champ de dépolarisation apparaît pour assurer la neutralité du système. Le champ de dépolarisation devient plus fort lorsque l'épaisseur du matériau diélectrique est réduite [4]. Ce phénomène joue un rôle important dans l'étude des couches minces et des matériaux nanostructurés.

L'utilisation d'électrodes peut avoir de réelles conséquences sur le champ de dépolarisation. Comme le montre la [figure 1.3](#), l'absence d'électrodes aux bornes d'un ferroélectrique implique l'établissement d'un champ de dépolarisation dont l'expression est donnée par l'[équation 1.3](#).

$$\vec{E}_{dépo} = -\overline{\overline{N}} \cdot \vec{P} \quad (1.2)$$

où $\overline{\overline{N}}$ est le tenseur de dépolarisation.

Dans le cas des milieux isotropes, $\overline{\overline{N}}$ se réduit à un scalaire et le champ de dépolarisation

s'écrit simplement sous la forme :

$$\vec{E}_{d\acute{e}po} = \frac{\vec{P}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (1.3)$$

où \vec{P} est la polarisation du ferroélectrique, ε_0 et ε_r sont respectivement la permittivité du vide et la permittivité relative du ferroélectrique.

Dans le cas où des électrodes sont utilisées, les charges de polarisation se compensent avec celles des électrodes (ceci dépend de la nature métallique de l'électrode), ce qui conduit à la diminution, voire la suppression du champ de dépolariation (figure 1.3). Pour ces raisons, les propriétés diélectriques (du ferroélectrique) peuvent être fonction de la nature des électrodes utilisées. Il est donc judicieux de s'interroger sur la nature de l'électrode à utiliser en fonction du matériau étudié.

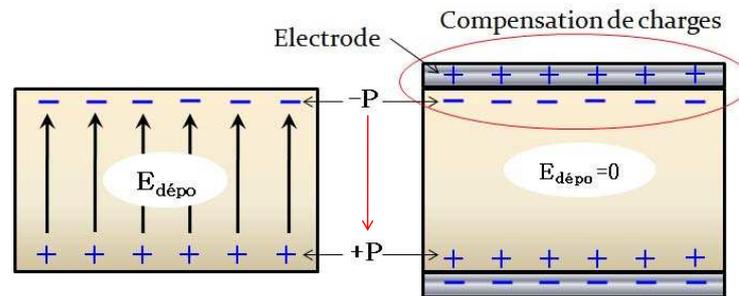


Figure 1.3. – Schéma illustrant le champ de dépolariation.

1.3.3. Polarisation et permittivité diélectrique

Dans ce travail nous exploitons une large gamme de fréquences parmi celles indiquées sur la figure 1.4. Les basses fréquences $1 \leq f \leq 10^7$ Hz sont exploitées grâce à des mesures de spectroscopie d'impédance (sec. A.4), en utilisant des signaux électriques de différentes formes : sinusoïdale, rectangulaire et triangulaire. Les hautes fréquences $f \geq 10^7$ Hz sont exploitées par des mesures optiques.

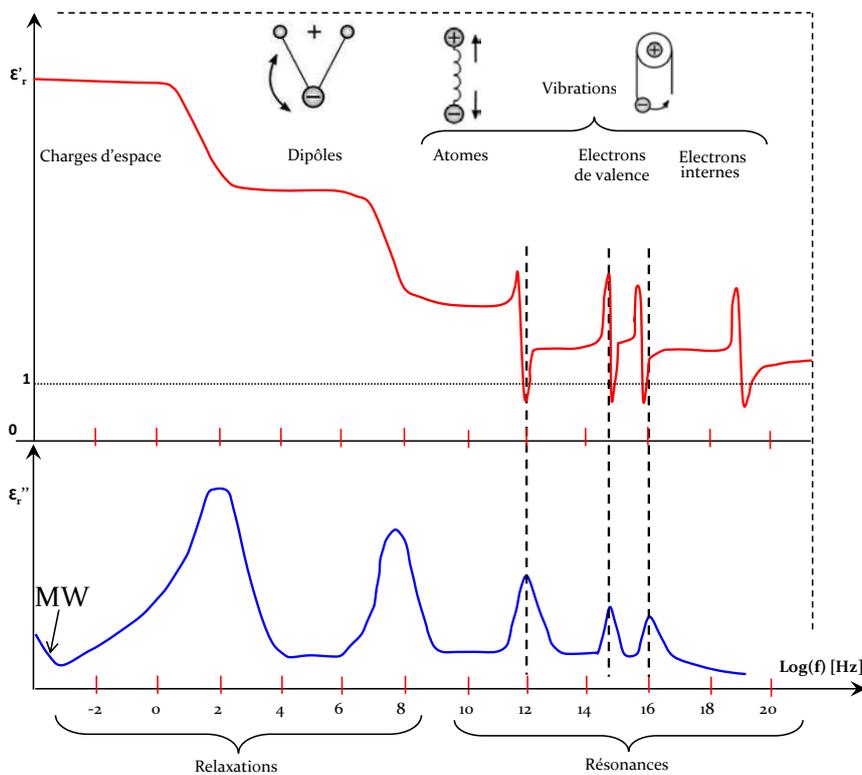
En effet, cette gamme de fréquences est le siège de résonance de différentes espèces vibrationnelles (électrons, ions, ...). Les méthodes de spectroscopie vibrationnelle sont les plus répandues pour sonder ces mécanismes de vibrations, en fonction des sollicitations du matériau (température, pression, champ, ...). Nous disposons actuellement au LPMC, de la spectroscopie Raman fonctionnant à des fréquences $1,5 \times 10^{12} \text{ Hz} \leq f \leq 3 \times 10^{14} \text{ Hz}$ et de la spectrométrie UV-visible fonctionnant à des fréquences $1,5 \times 10^{14} \text{ Hz} \leq f \leq 1,5 \times 10^{15} \text{ Hz}$. Dans cette gamme de fréquences optiques aucune contribution par orientation dipolaire n'est considérée, étant donné que les dipôles électriques n'ont pas suffisamment de temps pour s'aligner avec le champ électrique appliqué. Les résultats issus de la spectroscopie d'impédance et ceux issus des mesures optiques ne peuvent qu'être complémentaires.

La polarisation est le résultat d'une part, de la nature des atomes et d'autre part, de leur disposition dans l'espace (symétrie du cristal).

Les charges dans un diélectrique sont fortement liées, l'application d'un champ électrique externe les déplace localement, ces petits déplacements⁶ augmentent la polarisabilité du matériau et laisse apparaître plusieurs types de polarisation en fonction de la fréquence du champ appliqué. Donc, la polarisation globale dans le matériau, peut s'écrire sous la forme :

$$\vec{P} = \vec{P}_e + \vec{P}_a + \vec{P}_d + \vec{P}_c \quad (1.4)$$

où \vec{P}_e est la polarisation électronique, \vec{P}_a est la polarisation atomique (ionique), \vec{P}_d est la polarisation dipolaire, \vec{P}_c est la polarisation des charges d'espace.



Résonance :

Quand la fréquence d'excitation est égale à la fréquence de vibration (des ions, électrons, ...) il y a résonance; l'amplitude de vibration est maximale, l'énergie de la source excitatrice est transmise complètement à l'oscillateur.

Figure 1.4. – Dispersion en fréquence de la permittivité diélectrique ($\epsilon_r', \epsilon_r''$).

Il y a dissipation d'énergie à chaque fréquence de relaxation ou de résonance. Lorsque f augmente, on observe une diminution de la permittivité et du nombre de contributions à la polarisation.

La polarisation électronique est due au déplacement du nuage électronique par rapport au noyau sous l'effet d'un champ électrique externe. Elle est observable dans tous les diélectriques, sans exception. Compte tenu de la faible masse des électrons, cette polarisation est

6. Déplacement des électrons, des atomes, des ions, des grains et joints des grains, ...

prédominante dans le domaine des fréquences optiques ($10^{14} \leq f \text{ (Hz)} \leq 10^{16}$), où la relation de Maxwell $n = \sqrt{\varepsilon_r}$ est vérifiée ($\mu_r = 1$). C'est la composante mise en jeu lors de l'interaction avec une onde électromagnétique (figure 1.4).

La *polarisation atomique* (ou ionique) est relative aux déplacements des ions les uns par rapport aux autres. Sous l'action du champ électrique les charges positives vont dans le même sens que celui-ci, alors que les charges négatives vont dans le sens inverse, créant ainsi une polarisation dipolaire. La vibration du réseau atomique (phonons) quant à elle, rentre en résonance aux fréquences des phonons⁷ $f \sim 10^{13} \text{ Hz}$ (fréquences IR : beaucoup plus faibles par rapport à celles de la polarisation électronique).

Les électrons et les atomes se comportent comme des oscillateurs harmoniques : dès la suppression du champ électrique les charges rejoignent leurs positions d'équilibre et retrouvent petit à petit leur amplitude de vibration initiale.

La *Polarisation dipolaire* (ou par orientation) connue aussi sous le nom de polarisation de Debye [10], est la polarisation qui concerne les systèmes constitués d'entités ayant des moments dipolaires permanents, c'est-à-dire les systèmes asymétriques dont le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. Notons que la température est un facteur pouvant détruire cette orientation⁸, c'est le cas des matériaux ferroélectrique au-dessus de la température de Curie. Le temps de réponse à un champ électrique dépend beaucoup de la nature des interactions entre ces entités. Cette contribution s'observe généralement dans le domaine des fréquences radio.

Mathématiquement, la polarisation dipolaire peut être exprimée par la fonction de Langevin :

$$P_d = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad \text{avec} \quad x = \frac{pE}{k_B T} \quad (1.5)$$

où p est la norme du moment dipolaire microscopique, E la norme du champ appliqué, k_B la constante de Boltzman, T la température en Kelvin.

La polarisation par orientation, d'après l'équation 1.5 varie dans le même sens que la fonction \coth , donc a la même croissance que le champ électrique E et présente une saturation à partir d'une certaine valeur de E . Il est à noter également que sa valeur varie inversement avec la température.

La *polarisation des charges d'espace* est due aux charges s'accumulant aux interfaces entre deux milieux différents, elle apparaît quand la distribution de charges libres n'est pas homogène ; aussi connue sous le nom de polarisation de Maxwell-Wagner [16]. Le cas le plus courant est la jonction $p - n$, induisant à l'interface une zone dite de déplétion⁹. L'interface métal-diélectrique est également le siège d'une zone de charge d'espace (ZCE), comme

7. Quasi particule, quantum d'énergie $h\nu$.

8. Une agitation thermique amplifie les vibrations et fait coïncider les centres de gravité des charges.

9. Zone où a lieu la recombinaison électron-trou.

les joints de grains dans une céramique ou les parois de domaines dans les ferroélectriques. Ces effets d'interfaces peuvent apparaître dans la réponse diélectrique d'un matériau, en superposition avec sa réponse pure et dans la gamme de très faibles fréquences.

Quand le champ appliqué au bord d'un ferroélectrique est alternatif $\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \exp(i\omega t)$, l'orientation des dipôles va suivre le changement de la polarité du champ mais cela, avec un certain temps caractéristique dit, de relaxation. Notons que dans un matériau il peut y avoir plusieurs temps de relaxations (figure 1.4) ; chacun des temps de relaxation est propre à une espèce polarisable présente dans le matériau. La réponse diélectrique n'est donc pas instantanée.

Considérons un milieu diélectrique homogène linéaire et isotrope, dont la loi de Gauss ou la troisième équation de Maxwell non relativiste s'écrit :

$$\text{div } \vec{D} = \rho \quad (1.6)$$

où \vec{D} est le champ déplacement électrique, et ρ la densité volumique de charges électriques. L'équation 1.6 montre tout simplement que la densité de charges dans le matériau influence directement l'induction diélectrique. En effet, les zones de déplétion¹⁰, interfaces ou autre peuvent influencer considérablement le champ déplacement diélectrique \vec{D} .

On sait que :

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.7)$$

où ε est la permittivité diélectrique du milieu, $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ est la permittivité du vide et $\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ est la permittivité relative du matériau (sans unité). Pour un diélectrique de haute pureté, la polarisation est approximativement donnée par :

$$\vec{P} = \chi \varepsilon_0 \vec{E} \quad (1.8)$$

où χ est la susceptibilité électrique du milieu. Ici, χ est un scalaire en raison de l'isotropie du milieu, mais généralement, ces grandeurs sont toutes des tenseurs. L'équation 1.7 s'écrit :

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \chi \varepsilon_0 \vec{E} = \varepsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} \quad (1.9)$$

On en déduit la relation :

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + \chi \quad (1.10)$$

En introduisant l'expression complexe du champ électrique E dans l'équation 1.8, on a :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} = \vec{P}_0 \exp j(\omega t - \delta) = \varepsilon(t) \cdot \vec{E} \quad (1.11)$$

10. zone désertée; le siège des charges d'espace.

Cette équation (équation 1.11) introduit un déphasage entre le champ appliqué et la polarisation. En effet, la polarisation dépend du temps de relaxation qui sera prise en compte dans l'expression de $\varepsilon(t)$ pour rendre compte de la réponse du matériau. L'expression en fréquence de $\varepsilon(t)$ n'est que sa transformée de Fourier qui sera notée $\varepsilon(\omega)$ qui est une grandeur complexe.

Mathématiquement, la permittivité relative complexe peut s'écrire sous la forme :

$$\varepsilon_r(\omega) = \int_0^{\infty} \varepsilon_r(t) \cdot \exp(-j\omega t) \cdot dt = \varepsilon_r'(\omega) + j\varepsilon_r''(\omega) \quad (1.12)$$

ε_r' est la partie réelle de la permittivité relative, elle exprime le caractère isolant du matériau. Notons que selon la figure 1.4 ε_r' diminue globalement en fonction et à mesure que la fréquence augmente. ε_r'' est la partie imaginaire de la permittivité diélectrique. Elle représente le terme qui traduit le côté imparfait d'un diélectrique (les pertes diélectriques), s'opposant au caractère isolant du diélectrique. Elle exprime la conduction électrique dans le diélectrique et la dissipation d'énergie ou son absorption. Les pertes diélectriques se traduisent également par la variation de déphasage angulaire δ entre les deux permittivités qui s'exprime à l'aide de l'équation 1.13 :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (1.13)$$

Le facteur de pertes est exprimé généralement en %.

La permittivité diélectrique étant une grandeur physique intrinsèque au matériau, elle peut dans le cas de certains matériaux, être contrôlée par un champ électrique externe. On définit alors une fonction n (souvent non linéaire), appelée accordabilité du matériau [11]. Elle est définie par le rapport entre la permittivité à champ nul et celle à champ \vec{E} (figure 1.5) :

$$n = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\mathbf{E})} \quad (1.14)$$

$$n_r = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\mathbf{E})}{\varepsilon(0)} = 1 - \frac{1}{n} \quad (1.15)$$

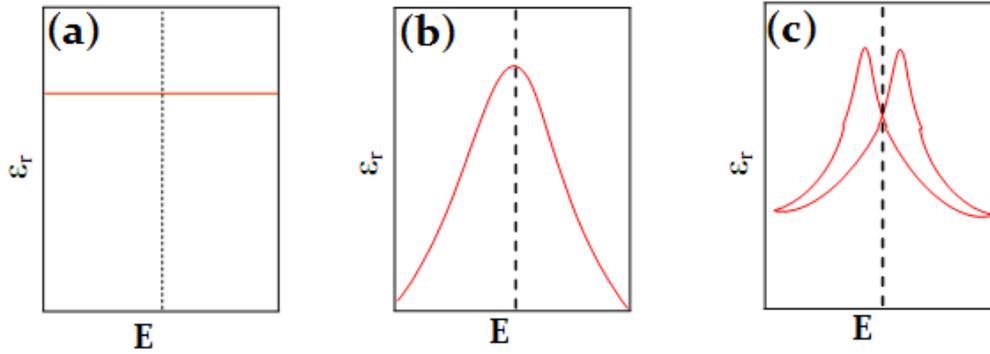


Figure 1.5. – Évolution de la permittivité relative en fonction du champ électrique appliqué.

Cas d'un : (a) diélectrique normal, $n = 1$ (b) diélectrique accordable $n > 1$, (c) : ferroélectrique ($n > 1 + \text{hystérésis}$).

L'équation 1.8 exprime la proportionnalité entre la polarisation macroscopique et le champ électrique global. Pour un ferroélectrique, la polarisation peut aussi être exprimée en fonction de ses propriétés microscopiques (atomiques). En effet, la polarisation macroscopique n'est qu'une somme des moments dipolaires individuels sur le volume entier du matériau. Sous un champ électrique appliqué \vec{E} le moment dipolaire \vec{p}_i d'une particule¹¹ polarisable i est induit par le champ local \vec{E}_{loc} , subi par celle-ci :

$$\vec{p}_i = \bar{\alpha}_i \vec{E}_{loc} \quad (1.16)$$

où $\bar{\alpha}_i$ est la polarisabilité de la particule i .

Soit N_i le nombre de dipôles élémentaires de type i par unité de volume. La polarisation macroscopique peut être alors écrite sous la forme :

$$\vec{P} = \sum_i N_i \bar{\alpha}_i \vec{E}_{loc} \quad (1.17)$$

1.3.4. Champ local

Pour expliciter l'équation 1.17 il ne reste qu'à déterminer le champ local en un point donné dans le diélectrique. Pour cela, nous suivrons la même démarche utilisée par le physicien néerlandais H. A. Lorentz. En effet, il suffit d'imaginer une cavité sphérique centrée sur un point, là où on souhaite calculer le champ local ; cette cavité sphérique fictive contient un grand nombre de dipôles et est supposée suffisamment petite de telle sorte qu'on puisse considérer que la polarisation et le champ macroscopique y sont uniformes. Le reste du matériau est polarisé uniformément et est soumis au champ extérieur \vec{E}_{ext} (figure 1.6).

11. Un espace polarisable à l'échelle atomique.

Comme le montre la [figure 1.6](#), le champ local auquel est soumis un dipôle s'écrit :

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_{ext} + \vec{E}_{dépo} + \vec{E}_2 + \vec{E}_3 \quad (1.18)$$

\vec{E}_2 est le champ de Lorentz dans la cavité sphérique, \vec{E}_3 est le champ dû aux dipôles se trouvant à l'intérieur de la cavité de Lorentz.

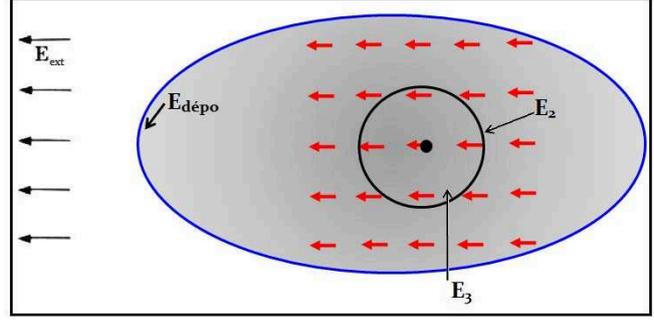


Figure 1.6. – Différents champs s'exerçant sur un dipôle dans un matériau polarisé [13].

$$\vec{E}_2 = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (1.19)$$

On peut montrer que pour une symétrie cubique le champ \vec{E}_3 est nul. Dans ce cas le champ local s'écrit :

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_{macr} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (1.20)$$

$\vec{E}_{macr} = \vec{E} = \vec{E}_{ext} + \vec{E}_{dépo}$ est le champ macroscopique qui apparaît dans l'équation 1.8. En introduisant l'expression du champ local dans l'équation 1.17 et dans hypothèse d'un milieu isotrope, on obtient :

$$\vec{P} = \sum_i N_i \alpha_i \left(\vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \right) \quad (1.21)$$

Remplaçons maintenant \vec{P} par $\epsilon_0(\epsilon_r - 1)\vec{E}$;

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i N_i \alpha_i \quad (1.22)$$

$$\Leftrightarrow \epsilon_r = \frac{1 + \frac{2}{3\epsilon_0} \sum_i N_i \alpha_i}{1 - \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i N_i \alpha_i} \quad (1.23)$$

L'équation 1.22 est la formule de Clausius-Mossotti qui fait le lien entre l'échelle macroscopique (ϵ_r) et l'échelle microscopique, représentée ici par la polarisabilité atomique ou moléculaire α_i . Rappelons que cette polarisabilité est une fonction de la fréquence ([figure 1.4](#)), seule la polarisabilité électronique sera considérée aux fréquences optiques.

1.3.5. Pertes diélectriques

Comme évoqué ci-dessus, les pertes diélectriques se caractérisent par un pic d'absorption (absorption d'énergie) dans la partie imaginaire de la permittivité diélectrique. Ces pertes diélectriques peuvent avoir plusieurs origines, et varient en fonction de plusieurs paramètres telle que la température, la fréquence, l'intensité du champ, les défauts, la taille des grains,

... etc.

Elles sont divisées en deux catégories :

- celles intrinsèques au matériau, dues à la composition chimique du matériau, et exprimant la façon dont se fait l'interaction entre une onde électromagnétique et les phonons présents dans le matériau. Elles s'opèrent donc aux hautes fréquences et correspondent en pratique au processus de Stokes, qui est une annihilation d'un quantum $\hbar\omega$.
- les autres facteurs (défauts, charges d'espace, ...) constituent les pertes extrinsèques [11]. Dans la phase paraélectrique celles-ci deviennent beaucoup plus prononcées, et cela perturbe parfois les mesures de la permittivité diélectrique en fonction de la température. La phase paraélectrique est généralement plus conductrice que la phase ferroélectrique, cela est dû à la présence de nano-régions polaires dans le matériau, comme il a été montré par Petzelt *et al.* pour les céramiques de SrTiO₃ [12]. Les pertes extrinsèques sont maximales lors d'une relaxation ou d'une résonance (figure 1.4) et sont celles déjà exprimées par l'équation 1.13.

1.3.6. Relaxation diélectrique

Lorsque qu'on impose à un diélectrique, un échelon de tension, la polarisation $\vec{P}(t)$ qui en résulte obéit à l'équation différentielle :

$$\frac{d\vec{P}(t)}{dt} = \alpha(\vec{P}_{equi} - \vec{P}(t)) \quad (1.24)$$

où \vec{P}_{equi} est la polarisation à l'équilibre.

L'inverse de la constante de proportionnalité α a la dimension d'un temps et représente le temps dit « de relaxation » noté $\tau = \frac{1}{\alpha}$.

1.3.6.1. Loi de Debye

Nous avons vu (figure 1.4) que chaque type de polarisation est actif dans un domaine de fréquence qui lui est propre. En plus de cela, chaque contribution est caractérisée par une fréquence critique f_0 à laquelle ϵ_r'' est maximale. Au-delà de cette fréquence, le déphasage entre le champ appliqué \vec{E} et la polarisation \vec{P} est très important, l'orientation des dipôles n'est plus sensible au champ, et devient aléatoire. Debye considère que seules deux espèces polarisables constituent le diélectrique (ex : grains et joints de grains). Avec un temps de

relaxation unique et sans aucune interaction dipolaire, la permittivité complexe peut s'exprimer d'après Debye sous la forme [20] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'_\infty + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (1.25)$$

ε'_s est la permittivité statique (aux très faibles fréquences), ε'_∞ est la permittivité aux très hautes fréquences.

Séparons les parties réelle et imaginaire dans l'équation 1.25 :

$$\varepsilon'_r(\omega) = \varepsilon'_\infty + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.26)$$

$$\varepsilon''_r(\omega) = \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau \quad (1.27)$$

La figure 1.7 montre l'évolution de la partie réelle figure 1.7-(a) et imaginaire figure 1.7-(b). Le diagramme d'Argand correspondant $\varepsilon_r'' = f(\varepsilon_r')$ est présenté sur la figure 1.7-(c). Dans le cas d'un matériau présentant une conduction de type Maxwell-Wagner, le diagramme montre une perturbation aux basses fréquences comme le montre la figure 1.7-(d).

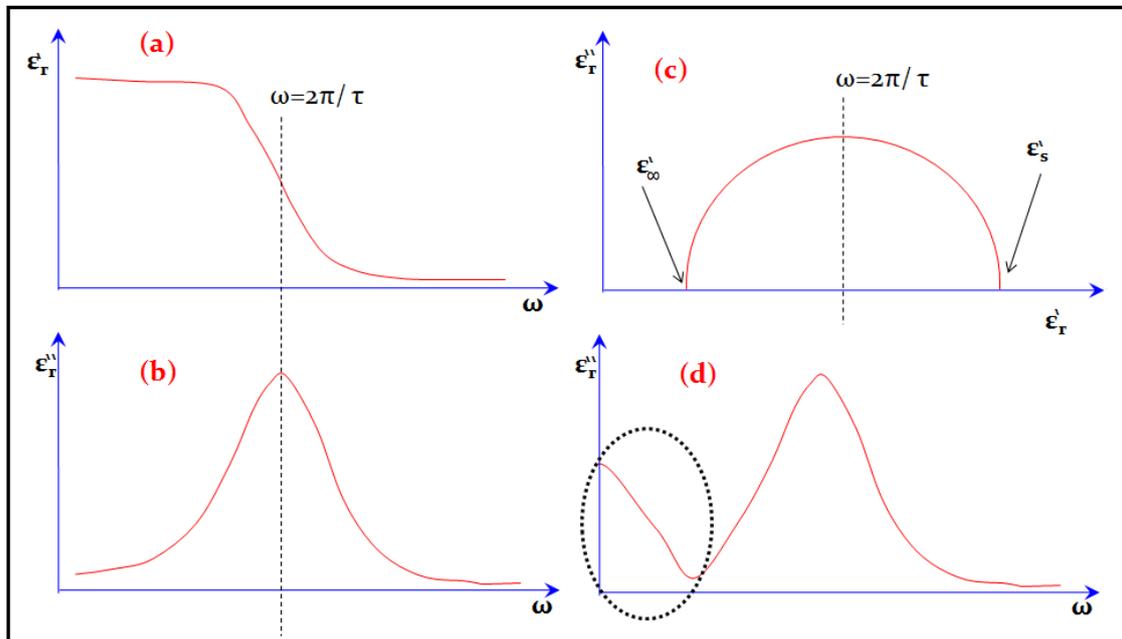


Figure 1.7. – Loi de Debye (a, b et c) pour un matériau diélectrique normal.

Mise en évidence de la conduction de type Maxwell-Wagner (d). Figures adaptées de [16].

La figure 1.7 montre que dans le cas d'une relaxation purement de type Debye la permittivité imaginaire tend vers zéro quand la fréquence tend vers zéro. En revanche, dans le cas de

conduction de type Maxwell-Wagner, la permittivité imaginaire¹² tend vers l'infini quand la fréquence tend vers zéro (**d** dans [figure 1.7](#)). Ce type de conduction est dû à l'inhomogénéité du champ au niveau des interfaces ; joints de grains, parois de domaines, électrodes ... *etc.* Cet effet a été observé dans un superréseau de $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3/\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{TiO}_3$ par O'Neil *et al.* [17] qui ont attribué l'origine de cet effet aux nombreuses interfaces dans le superréseau. Dans le même superréseau, aux fréquences plus élevées, une permittivité diélectrique géante (420 000) a été mesurée par Erbil *et al.* [18], attribuée aux mouvements de parois des domaines.

La [figure 1.8](#) montre des résultats expérimentaux observés par Maglione [19] qui a attribué cet effet aux charges d'espace localisées au niveau de différentes interfaces. Selon lui la conductivité dans les diélectriques est plus importante aux basses fréquences et peut être écrite sous la forme :

$$\sigma(\omega) = \sigma'(\omega) - j\sigma''(\omega) \quad (1.28)$$

Il inclut cette conductivité dans l'expression de la permittivité diélectrique pour obtenir :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\sigma'}{\omega^s} + j\frac{\sigma''}{\omega^s} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (1.29)$$

Il utilise ensuite ce modèle pour ajuster de façon satisfaisante les courbes expérimentales comme le montre la [figure 1.8](#).

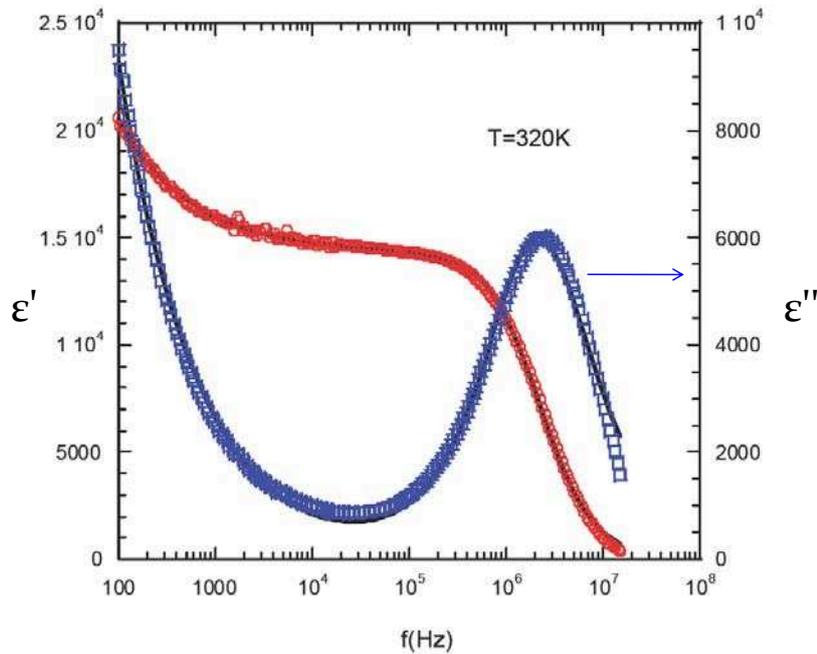


Figure 1.8. – Mesure et ajustement de $\varepsilon = f(\omega)$ sur des céramiques $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, extrait de [19].

12. La permittivité réelle est la même dans les deux cas de Debye et de Maxwell-Wagner.

1.3.6.2. Loi de Cole-Cole et de Davidson-Cole

La conduction de type Maxwell-Wagner n'est pas la seule expliquant la déviation à la loi de Debye. En effet, dans la pratique très peu de systèmes obéissent à cette loi, car celle-ci ne prend pas en compte les interactions réelles existant entre les dipôles [15, 14].

K. S. Cole et R. H. Cole [21] avaient proposé un modèle rectifiant la loi de Debye, en supposant cette fois-ci, une interaction dipôle-dipôle. Cette loi dite de Cole-Cole s'écrit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'_\infty + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (1.30)$$

avec $0 \leq \alpha \leq 1$ un paramètre qui représente la distribution des temps de relaxation des différentes contributions.

Notons que pour $\alpha = 0$ nous retrouvons le modèle de Debye. Le diagramme d'Argand dans le cas de loi de Cole-Cole est un arc de cercle centré en dessous de l'axe des abscisses [figure 1.9\(a\)](#).

Un autre modèle fut proposé par Davidson et Cole pour décrire au mieux les systèmes dont la relaxation n'est pas de type Debye. Cette loi est une autre façon de généraliser la loi de Debye. Elle s'écrit [22] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'_\infty + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty}{(1 + i\omega\tau)^\beta} \quad (1.31)$$

τ est le centre de la distribution des temps de relaxation, et $0 < \beta \leq 1$ est l'indicateur de variance statistique de cette distribution. Le diagramme d'Argand correspondant est représenté sur la [figure 1.9\(b\)](#).

Par ailleurs, Havriliak et Negami [23] ont proposé une autre expression combinant les expressions de Cole-Cole et de Davidson-Cole, sous la forme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}\}^\beta} \quad (1.32)$$

On retrouve l'équation 1.30 si $\beta = 1$ et l'équation 1.31 si $\alpha = 0$. Ce modèle empirique permet de décrire beaucoup de résultats expérimentaux sur les diélectriques en ajustant les paramètres α et β . Cependant, il est difficile de trouver une origine physique aux paramètres α et β .

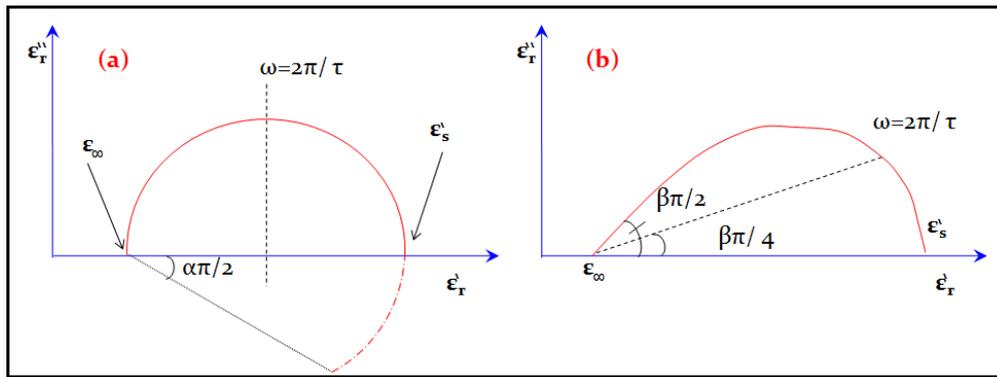


Figure 1.9. – Diagrammes d’Argand dans le cas de la loi de (a) Cole-Cole et (b) Davidson-Cole. Schémas adaptés de [20].

Le comportement de certains diélectriques présentant une forte conductivité électrique ou des effets aux électrodes liés aux charges d’espace montre une demi-droite dans le diagramme d’Argand aux basses fréquences (voir [figure 1.10](#)), non pris en compte dans les modèles énoncés précédemment.

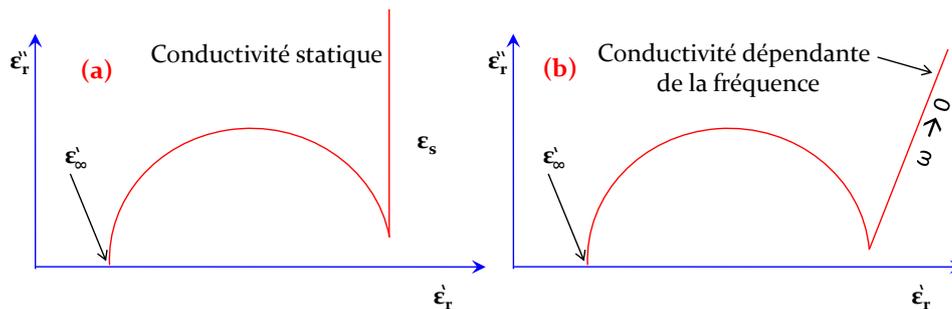


Figure 1.10. – Influence de la conductivité électrique dans le diélectrique. Schémas adaptés de [20].

1.3.7. Transition de phase

Nous avons précédemment décrit la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence et du champ électrique externe. La permittivité diélectrique peut aussi être affectée par des grandeurs thermodynamiques (température ou pression). En effet, les propriétés ferroélectriques ne peuvent être exploitées que dans une gamme de température où la structure cristalline est non-centrosymétrique et stable. Cette structure peut évoluer à partir d’une température critique T_C ¹³ (supposons que $T_c < T_{fusion}$) vers une autre structure stable qui est centrosymétrique : on parle alors de transition de phase ferroélectrique-paraélectrique (FE-PE). Lors d’une telle transition la permittivité diélectrique présente un maximum à T_C ([équation 1.23](#)).

13. Certains ferroélectriques n’ont pas de T_C car ils fondent avant cette température.

La transition de phase ferroélectrique peut être mise en évidence par les méthodes spectroscopiques Raman, les méthodes calorimétriques (DSC), diffraction de neutrons ou de rayons X, ou par des mesures diélectriques (évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température). Une transition de phase FE-PE peut être de type ordre-désordre ou displacif, elle peut être du premier ou du second ordre.

Malgré l'analogie¹⁴ qui existe entre le ferromagnétisme et la ferroélectricité, celle-ci s'avère limitée en ce qui concerne le mécanisme de transition de phase : une modification de la maille cristalline accompagne systématiquement la transition ferroélectrique. L'origine microscopique de la transition de phase ferroélectrique reste toujours méconnue dans certains matériaux. Parmi les nombreuses théories qui ont été développées pour décrire le mécanisme de transition de phase, on retrouve la théorie de Ginzburg-Anderson-Cochran où la transition de phase ferroélectrique est relative à la dynamique du réseau. Ces auteurs postulèrent sur l'existence d'un mode mou¹⁵ (phonon de très basse fréquence) fortement dépendant de la température et dont la fréquence tend vers zéro à T_C [25, 29, 26, 27, 28]. Cette théorie a été complétée dans la théorie de Landau-Ginzburg-Devonshire (LGD) , par une approche thermodynamique. Basée sur l'utilisation d'un paramètre d'ordre, cette dernière théorie permet d'expliquer différentes transitions de phases (en supraconductivité et en magnétisme). Dans la théorie LGD, on considère le développement en série des puissances du paramètre d'ordre η , qui représente un paramètre non nul dans la phase basse température ($T < T_C$), et nul dans la phase haute température ($T > T_C$). Ici, nous nous intéressons à un matériau ferroélectrique et donc ce paramètre d'ordre est la polarisation $\eta = P$.

L'énergie libre de Helmholtz d'un matériau est par définition :

$$\mathcal{F} = \mathcal{U} - T S \quad (1.33)$$

où \mathcal{U} est l'énergie interne, T la température et S l'entropie.

Supposons que la pression soit constante durant l'évolution de la température du matériau, considérons l'enthalpie libre (potentiel de Gibbs) G plutôt que l'énergie libre F , ce qui peut être écrit au voisinage de T_c , selon la théorie LGD, sous forme de développement de Taylor en série de la polarisation P [13] :

$$G(P, E, T) = -\vec{P} \cdot \vec{E} + g_0 + \frac{1}{2}g_2P^2 + \frac{1}{4}g_4P^4 + \frac{1}{6}g_6P^6 + \dots \quad (1.34)$$

où \vec{P} est la polarisation, \vec{E} le champ électrique appliqué¹⁶, T la température, g_0 , g_2 , g_4 et g_6 sont des coefficients dépendant de la température. Dans cette théorie phénoménologique,

14. Cette analogie est limitée au nom et à la manière dont s'orientent les dipôles.

15. Mode à nombre d'onde très faible qui disparaît à la température de transition.

16. Notons qu'un ferroélectrique est beaucoup plus stable sous l'application d'un champ électrique. En effet, l'équation 1.34 montre que l'énergie du système est abaissée par l'application d'un champ électrique.

il faut modifier ces paramètres pour ajuster les résultats expérimentaux.

Pour avoir une transition de phase, il faut que le terme en P^2 s'annule à la température de transition (T_C). Pour satisfaire à cette condition, Landau écrit le coefficient g_2 sous la forme suivante :

$$g_2 = \gamma(T - T_C) \quad (1.35)$$

où γ est une constante positive. Notons que de faibles valeurs de g_2 indiquent l'instabilité du système : si $g_2 > 0$ la maille cristalline est dite « molle », si $g_2 < 0$ la phase est non polaire et instable [13].

Soit un système ferroélectrique caractérisé par $T_C = 120^\circ\text{C}$. Prenons des valeurs arbitraires de sa polarisation P comprises entre -3 et 3; ce qui s'écrit sous le calculateur *MatLab* sous la forme d'un vecteur de points $P = [-3 : 0.001 : 3]$ (unités arbitraires). Le champ externe nécessaire pour avoir ces valeurs de polarisation peut être déduit de l'équation 1.8. Nous allons simuler alors, la transition de phase dans ce système. Traçons la fonction $G = f(P)$ pour des valeurs de g_4 positives (figure 1.12), puis négatives (figure 1.11). Les constantes $g_0 = 1$, $\gamma = 1$, $\frac{g_6}{6} = 0.8$ ont été choisies au hasard¹⁷ et sont maintenues fixes. Le signe de g_4 est le paramètre le plus sensible pour l'étude de cette fonction. Nous avons choisi $\frac{g_4}{4} = -1$ puis $\frac{g_4}{4} = 1$ pour avoir respectivement le terme P^4 négatif ou positif respectivement.

Dans les cas traités ci-dessous, le potentiel de Gibbs dépend de la température (figure 1.11) :

- Dans le cas $g_4 < 0$:
 - lorsque $T \gg T_C$: la fonction de Gibbs admet un seul minimum et celui-ci correspond à une polarisation nulle, c'est la phase paraélectrique.
 - $T \ll T_C$: la fonction de Gibbs admet deux minima, ces deux états d'équilibre correspondant à la même valeur de polarisation avec des signes opposés; pourraient correspondre dans la réalité à une polarisation orientée dans un sens ou dans l'autre par rapport à un axe cristallographique de référence.
 - $T \sim T_C$: la fonction de Gibbs admet trois minima comme cela est illustré par l'agrandissement du graphique pour $T=121^\circ\text{C}$ (figure 1.11). On peut distinguer alors trois cas :
 - * $T = T_C$: Trois positions d'équilibre sont possibles et sont équiprobables, les deux phases ferroélectrique et paraélectrique coexistent.
 - * $T = T_C + \Delta T$: Les trois positions d'équilibre n'ont pas la même énergie (potentiel G), les niveaux d'énergie sont proches mais ne sont pas tout à fait équiprobables (deux états méta-stables et un état stable), l'état le moins énergétique est celui correspondant à une polarisation nulle, les deux autres états peuvent tout de même exister en minorité. Nous sommes dans le cas d'éventuelle existence partielle de la phase ferroélectrique ($P \neq 0$) alors qu'on est au-dessus de T_c (nano-domaines polarisés dans la phase ferroélectrique).

17. Générées par la fonction *rand* de *MatLab*.

- * $T = T_C - \Delta T$: Même scénario que le cas précédent, mais l'état le plus favorable énergétiquement a lieu à une polarisation nulle, ici on montre la disparition partielle de la polarisation alors que théoriquement on est encore en dessous de T_C .

Quand une telle situation se produit, la transition est dite de premier ordre, ce type de transition a été observé expérimentalement dans le système BaTiO_3 .

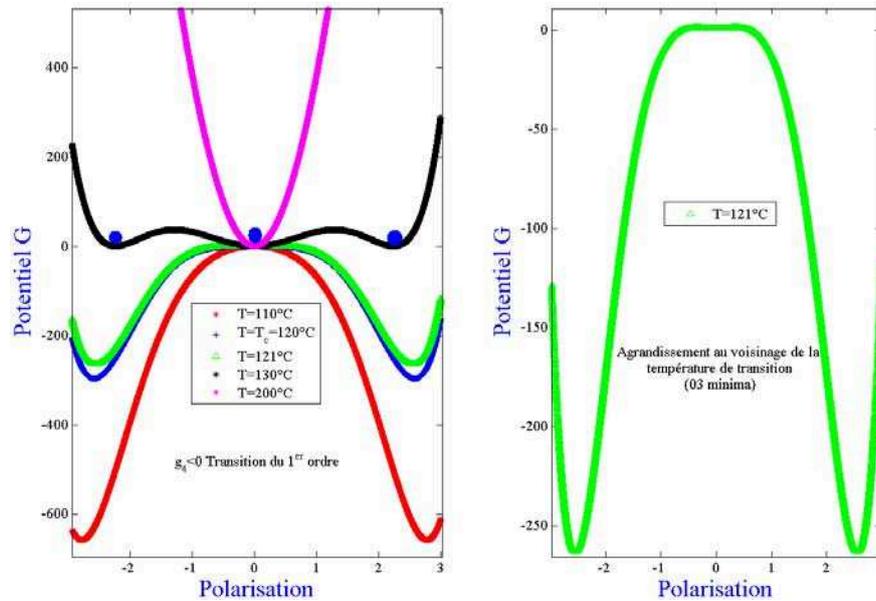


Figure 1.11. – Potentiel de Gibbs en fonction de la polarisation pour différentes températures (transition de premier ordre ($g_4 < 0$)).

- Dans le cas $g_4 > 0$:
 - Pour $T > T_c$: La fonction G présente un seul minimum, une seule position d'équilibre est alors possible mais celle-ci a lieu pour $P = 0$, ce qui pourrait correspondre à la phase paraélectrique.
 - Pour $T < T_c$ la fonction G présente deux minima, les deux positions d'équilibre sont équiprobables (même valeur d'énergie), et correspondent à la même valeur de polarisation mais de signes opposés; cela pourrait donc correspondre à la phase ferroélectrique ayant une polarisation orientée dans un sens ou dans l'autre (voir les flèches sur la [figure 1.12](#)). La [figure 1.12](#) (à droite) est un agrandissement du potentiel G à une température très proche ($T = 121^\circ\text{C}$) de la température de transition $T_c = 120^\circ\text{C}$, mais l'allure de la fonction G est la même à cette température ($T = 121^\circ\text{C}$) qu'à $T \gg T_c$ (ex : 200°C), c'est-à-dire une seule position d'équilibre correspondant à $P = 0$ est possible (dans tout le domaine de température correspondant à $T \geq T_c$). Cela signifie la disparition brusque de la polarisation quand on passe de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique, ce type de transition est appelé transition du deuxième ordre, tel qu'elle a été observée dans le système LaTiO_3 .

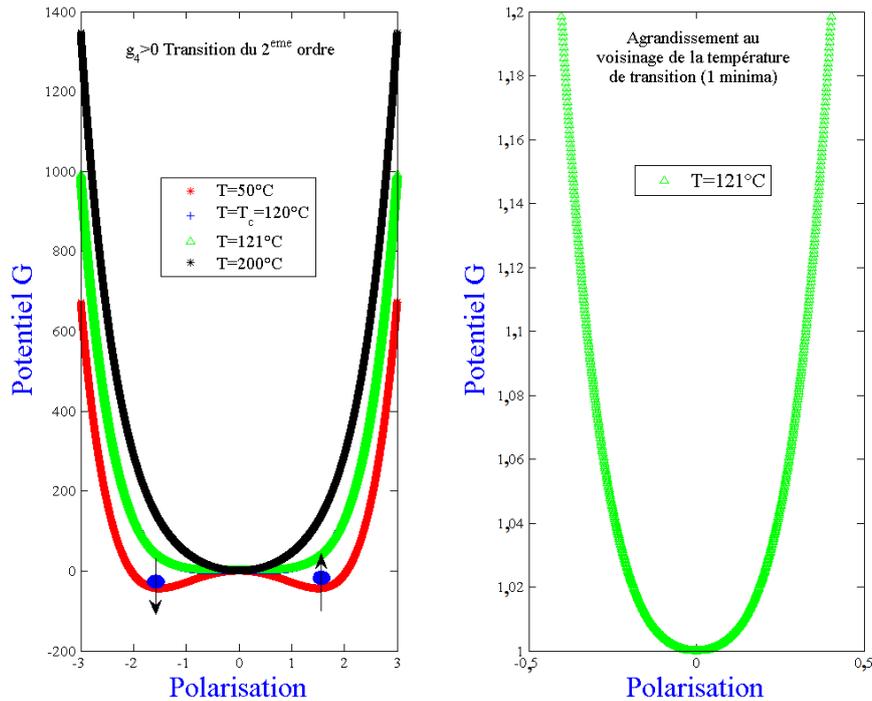


Figure 1.12. – Potentiel de Gibbs en fonction de la polarisation pour différentes températures (transition de deuxième ordre ($g_4 > 0$)).

1.3.7.1. Ordre de la transition de phase para-ferroélectrique

Les prévisions théoriques observées dans le paragraphe précédent se traduisent lors de l'évolution du paramètre d'ordre (ici la polarisation) en fonction de la température, et de la permittivité réelle du matériau. Sur la [figure 1.13](#) nous représentons l'allure de $P = f(T)$ et $1/\varepsilon_r = f(T)$ pour décrire les deux types de transitions (1^{er} et 2^{ème} ordre).

P. Ehrenfest fut le premier à essayer de classer les transitions de phase en se basant sur le potentiel thermodynamique. Selon lui :

- Les transitions du premier ordre sont celles pour lesquelles la dérivée première de l'énergie libre par rapport à l'une des variables thermodynamiques est discontinue (présence d'un saut dans cette dérivée) ;
- Les transitions du second ordre sont celles pour lesquelles la dérivée première de l'énergie libre par rapport à l'une des variables thermodynamiques est continue mais la dérivée seconde présente une discontinuité.

Cette classification de P. Ehrenfest est aujourd'hui abandonnée car elle n'explique pas la divergence de la dérivée de l'énergie libre. D'autres explications supposent que les transitions du premier ordre sont celles qui impliquent une enthalpie de transition de phase (ou enthalpie de changement d'état : chaleur latente). Au cours de ces transitions, le système absorbe ou fournit une quantité d'énergie fixe. Comme l'énergie ne peut pas être transférée instantanément entre le système et son environnement, les transitions du premier ordre ont

lieu dans des phases étendues dans lesquelles toutes les parties ne subissent pas la transition au même moment : ces systèmes sont hétérogènes.

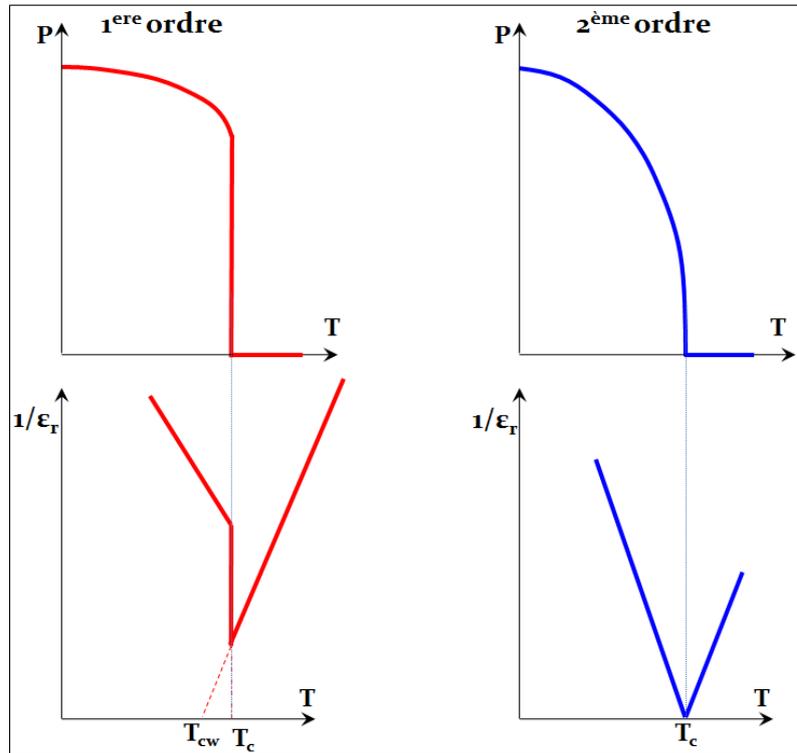


Figure 1.13. – P et $1/\epsilon_r$ en fonction de la température. Divergence de ϵ_r dans le cas du 1^{er} ordre, un passage continu d'une phase à l'autre dans le cas du 2^{ème} ordre.

Par ailleurs, ces courbes (figure 1.13) montrent que dans la phase paraélectrique l'inverse de la permittivité diélectrique (susceptibilité χ) suit une loi linéaire en fonction de la température, la relation suivante est connue sous le nom de la loi de Curie-Weiss :

$$\chi^{-1} = \frac{1}{1 + \epsilon_r} = \frac{T - T_0}{C} \quad (1.36)$$

C , T_0 sont respectivement la constante de Curie et la température de Curie-Weiss. T_0 est égale à T_c dans le cas d'une transition du deuxième ordre (figure 1.13), elle est inférieure à T_c dans le cas d'une transition du premier ordre où les deux phases paraélectrique et ferroélectrique coexistent au voisinage de T_c .

La constante de Curie est aussi liée au mécanisme de transition de phase, elle est de valeur élevée, de l'ordre de 10^4 à 10^5 K, pour une transition displacive. Elle est de valeur plutôt faible dans le cas d'une transition ordre-désordre (de l'ordre de 10^3 K) [5, 9, p136].

1.3.7.2. Applications du modèle de Landau

La théorie de Landau est phénoménologique, et permet d'expliquer une transition de phase mais pas de la prédire. On doit s'appuyer sur des résultats expérimentaux pour déterminer les différents paramètres qui apparaissent dans l'expression de l'énergie libre (équation 1.34). Mathématiquement, il peut y avoir plusieurs paramètres satisfaisant la minimisation de l'énergie libre.

Par ailleurs, un tel développement (équation 1.34) ne serait pas valable au voisinage de T_C où des perturbations et fluctuations prennent davantage d'ampleur (ex : fluctuation du paramètre d'ordre : polarisation).

La théorie de Landau considère un champ moyen homogène à travers le matériau, elle ne tient pas compte du champ local, de l'état microstructural du matériau ni de sa composition chimique. Elle considère en plus un cristal infini (massif), et n'est donc pas applicable dans le cas des couches minces.

La théorie de Landau ne peut par exemple pas expliquer la différence entre les températures de transition de deux matériaux isostructuraux ($T_C(\text{PbTiO}_3) = 490^\circ\text{C}$, $T_C(\text{BaTiO}_3) = 120^\circ\text{C}$).

Enfin, la théorie de Landau ne peut pas expliquer pourquoi la transition de phase est du premier ordre pour un matériau et du second ordre pour un autre.

Pour un matériau ferroélectrique donné, la théorie de Landau ne peut rien prédire : aucun paramètre ne peut être calculé, et l'existence même d'une transition de phase ne peut être préalablement prédite. Il faut donc faire l'expérience et si le matériau transite à une température donnée, on peut alors avoir recours à la théorie de Landau pour ajuster les différents paramètres.

1.3.7.3. Transition ordre-désordre et transition displacive

Cette classification repose sur la façon selon laquelle s'effectue la transition PE-FE, d'où les noms ordre-désordre et displacive. En effet, l'abaissement de la symétrie (passage de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique) s'accompagne de l'apparition d'une polarisation. Cette non-centrosymétrie nécessite soit un désordre local soit un déplacement des atomes.

Étant donné que la polarisation macroscopique est nulle dans la phase paraélectrique, deux cas de figure sont possibles :

- la phase paraélectrique ne contient pas de dipôles électriques : dans ce cas, la transition est dite displacive. Pour que des dipôles se créent il faut des faibles déplacements des positions atomiques. Ce type de transition de phase est supporté par un « mode mou », ceci n'est pas détaillé ici, et peut être consulté dans la thèse de Castel [30].
- la phase paraélectrique contient des dipôles électriques : dans ce cas, la transition est dite ordre-désordre. Les dipôles sont orientés de telle façon que la polarisation moyenne dans le volume du matériau soit nulle. Les dipôles sont désordonnés si bien que le matériau présente une énergie minimale.

Ces deux mécanismes de transition de phase « displacif » et « ordre-désordre » sont des cas idéaux. En effet, dans la pratique, il se peut que la transition de phase ne soit ni totalement displacive, ni totalement ordre-désordre, et il est parfois difficile de trancher. Ce type de question est toujours débattu lors de l'étude de transitions de phases dans les composés à structure TTB [32].

1.3.7.4. Hystérésis thermique

Ce phénomène est défini par la différence de comportement d'une propriété physique entre le chauffage et refroidissement. Par exemple, la permittivité d'un diélectrique lors du chauffage, peut parfois être différente de sa valeur lors du refroidissement¹⁸. La courbe de $\varepsilon = f(T)$ laisse apparaître une hystérèse : cela signifie que la permittivité dépend de l'histoire thermique du matériau.

Une hystérèse thermique géante a été observée en 2010 dans le composé $\text{Ba}_4\text{R}_2\text{Ti}_4\text{Nb}_6\text{O}_{30}$ (R : Sm, Eu) cristallisant dans la structure TTB [31]. Ce phénomène a été attribué à deux facteurs : d'abord la complexité de la structure TTB, la ferroélectricité dans ce composé étant liée aux deux cations Nb^{5+} et Ti^{4+} ferroélectriquement actifs¹⁹, et que ces derniers pourraient être à l'origine de la formation de deux types de régions polaires ; le deuxième facteur était l'hypothèse d'une sur-structure incommensurable qui devient commensurable en refroidissant le matériau. Quant à GKN massif, une hystérèse d'environ 70 °C a été mesurée par Gagou *et al.* [33].

1.3.8. Applications des ferroélectriques

Pour qu'un matériau ferroélectrique trouve une application il faut qu'il témoigne d'une bonne stabilité chimique, mécanique et thermique. Dans le cas où la stabilité est présente, les applications des ferroélectriques sont multiples (Tableau 1.1). Ces applications sont exploités

18. Même plage de température.

19. Forte polarisabilité

Table 1.1. – Quelques applications des ferroélectriques. ν : la fréquence, Γ : contrainte mécanique.

	Propriétés exploitées	Applications
ε	Grande permittivité	Condensateur de forte capacité, condensateur miniaturisé sous forme de multicouches
	Contact bloquant	Condensateur de très forte capacité
$\varepsilon = f(T)$	pyroélectricité	Thermomètre, détecteur infrarouge
	Stabilité thermique et faibles pertes diélectriques	Composant microelectronique, résonateur
$\varepsilon = f(\nu)$ (figure 1.4)	Absorption de fréquences électromagnétiques	Revêtement antiradar (équipement militaire), peinture absorbante de four micro-ondes, filtre de fréquence
	Emission/Réception d'ondes	Antenne (téléphone mobile, Satellite, ...)
	Réflexion de fréquences électromagnétiques	Lignes de propagation, déphaseur, cavité résonante hyperfréquence
$\varepsilon = f(\Gamma)$	Effet piézoélectrique direct	Capteur de mouvement, de pression, d'humidité, transducteur
$\varepsilon = f(E)$	Effet piézoélectrique inverse	Micromoteur, MEMS
	Polarisation rémanente	Mémoire FeRAM
	Accordabilité	Condensateur accordable, résonateur et filtre accordables,

dans des équipements sophistiqués (par exemple transducteur, dans les équipements biomédicaux).

1.4. Les oxydes de structure TTB

Les bronzes oxygénés de tungstène quadratiques sont commodément notés TTB²⁰. Le mot « bronze » est attribué à leur éclat métallique.

C'est en 1949 que la structure TTB a été découverte pour la première fois, par Magneli en insérant du potassium dans l'oxyde WO_3 (K_xWO_3) [56, 57].

La maille de la structure TTB est constituée de dix octaèdres MO_6 , où M est un métal de transition (Nb, Ta, W, ...), les dix octaèdres étant connectés entre eux par leurs sommets dans les trois directions de l'espace. Cette organisation fait apparaître selon l'axe \vec{c} , trois types de tunnels [5] de section : *pentagonale* ; le site A_2 dans la figure 1.14, caractérisé par une coordinence égale à 15, *carrée* ; le site A_1 dans la figure 1.14, caractérisé par une coordinence égale à 12 et *triangulaire* ; il s'agit du site noté C dans la figure 1.14, caractérisé par une coordinence de 9 et un petit volume. Ce type de cavité ne peut être occupé que par des ions

20. TTB pour : « *Tetragonal Tungstene Bronze* ».

de petite taille, tels que : Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} [58]. Il peut également rester vide, comme dans le cas du GKN.

Les chaînes d'atomes d'oxygène selon l'axe \vec{c} sont très similaires à celles dans la structure pérovskite [5].

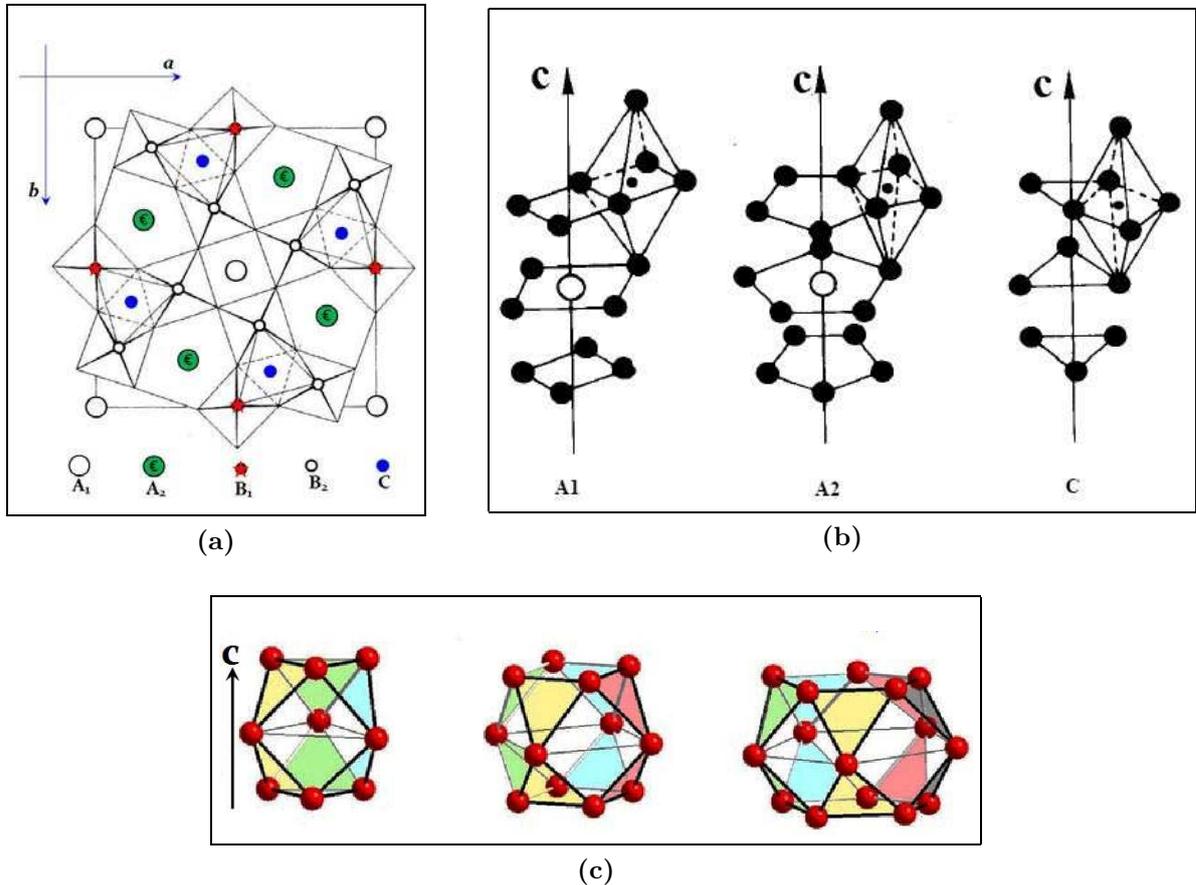


Figure 1.14. – Schémas décrivant la structure TTB. (a) : *Projection selon l'axe c de la maille conventionnelle TTB.* (b) : *Connexion selon l'axe c des cavités de différentes sections.* (c) : *Volume des cavités ayant, de gauche à droite, une section triangulaire, carrée et pentagonale* [30].

La maille TTB correspond à un motif de formule générale :



et est généralement décrite par le groupe d'espace²¹ $P4/mbm$ (N° 127) dans la phase de haute température. Le paramètre de maille selon la direction \vec{c} est égale à la hauteur d'un octaèdre, soit $c \approx 4 \text{ \AA}$. Les paramètres a et b avoisinent $12,5 \text{ \AA}$, ce qui correspond à environ trois fois la diagonale équatoriale d'un octaèdre MO_6 .

21. $P\bar{4}b2$ (N° 117) décrit aussi la phase quadratique de haute température.

Goodman [5] découvre en 1953 la ferroélectricité dans le composé de formule PbNb_2O_6 cristallisant dans une structure TTB légèrement distordue, le Plomb étant logé dans les sites A_1 et A_2 . Ce matériau devient de symétrie quadratique à $T_c=575^\circ\text{C}$.

Smolenskii et Agranovskaya avaient déterminé en 1954 la structure de l'oxyde PbTa_2O_6 : il s'agit aussi d'une structure TTB-distordue qui persiste dans la phase paraélectrique. À cette époque on démontrait que le remplacement du Nb par le Ta permet également de baisser la température de transition paraélectrique-ferroélectrique T_C [5, 59].

Dans la structure TTB, diverses distorsions peuvent faire disparaître l'axe d'ordre²² 4 avec une transition vers une symétrie orthorhombique dont les nouveaux paramètres de maille correspondent à une déformation de la maille quadratique :

$$a_{\text{orthorombique}} \sim b_{\text{orthorombique}} \simeq \sqrt{2}a_{\text{quadratique}} \quad \text{et} \quad c_{\text{orthorombique}} \simeq c_{\text{quadratique}}$$

ou en conservant les paramètres de maille a et b dans la phase quadratique en doublant le paramètre c .

En 1957, Goodman affirmait que le comportement ferroélectrique de ces composés peut être considérablement modifié si le Pb était partiellement substitué par le Mg, Sr, Ba, Ca, ... etc. Cette découverte a permis l'étude d'une grande variété de matériaux de structure-type TTB [5].

L'apparition de la polarisation électrique dans les composés TTB peut être justifiée par la disparition du miroir perpendiculaire à l'axe d'ordre 4. La polarisation électrique dans la plupart des matériaux TTB est dirigée selon l'axe c . Exception faite du composé à base de plomb PbNb_2O_6 dont la polarisation est perpendiculaire à l'axe c [91, P58]. Cela est attribué à l'activité stéréochimique du doublet $6s^2$ de l'ion Pb^{2+} .

À partir des années 1960 un intérêt particulier a été porté sur les composés de structure TTB ferroélectriques, notamment en raison de leurs propriétés en optique non linéaire. L'importance des TTB se résume d'une part par leur polarisabilité importante et non linéaire, et d'autre part, par leur richesse de composition ; de nombreuses substitutions pouvant être réalisées. Cependant, la croissance des monocristaux de TTB s'est souvent avérée difficile [61] et de nombreuses études se sont réalisées sur ces matériaux, sous forme de céramiques.

1.4.1. Couplage ferroélectrique-ferroélastique

La ferroélasticité est caractérisée par la présence d'un cycle d'hystérésis $e = f(\sigma)$, où e désigne la déformation et σ la contrainte mécanique appliquée. En effet, la déformation (e) suit

²². L'axe d'ordre 4 est associé à une structure de symétrie quadratique, $a = b$, $\alpha = \beta = 90^\circ$.

une loi non linéaire en fonction de la contrainte cyclique appliquée (σ). Lors de la suppression de contrainte, une déformation « rémanente » persiste (analogie avec la ferroélectricité). Dans le cas où la contrainte mécanique est susceptible d'être remplacée par un champ électrique, on dit que les deux ordres « ferroélastique et ferroélectrique » sont couplés.

Les composés ferroélectriques à structure TTB présentent généralement des propriétés ferroélastiques découplées de celles de la ferroélectricité [65]. Toutefois, Elouadi et Ravez avaient montré que l'introduction de l'ion Pb^{2+} entraîne un couplage ferroélastique-ferroélectrique partiel : une symétrie orthorhombique provenant d'une légère distorsion de la maille élémentaire quadratique apparaît. L'axe polaire s'oriente selon b et le passage d'un état ferroélastique stable à l'autre s'effectue par rotation de la polarisation de 90° dans le plan (a, b) par application d'un champ électrique externe [65].

Quant aux composés TTB quadratiques, le couplage ferroélectrique-ferroélastique a été étudié pour le composé $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ « banana » par Tolédano *et al.* [67]. Ce matériau présente une phase incommensurable qu'on peut observer lors du passage de la phase ferroélectrique vers la phase paraélectrique.

Les matériaux qui présentent simultanément les deux propriétés, qu'elles soient couplées ou non, sont qualifiés de « multiferroïques », car ils présentent au moins deux ordres ferroïques²³.

1.4.2. Transition de phase dans les composés de structure TTB

Deux règles empiriques ont été proposées par Abrahams à propos de la transition de phase dans les composés ferroélectriques à structure TTB, en reliant le déplacement Δz de l'ion au centre de l'octaèdre à la température de Curie T_C d'une part, et à la polarisation spontanée P_S d'autre part [60] :

$$T_c(\text{K}) = 1000 \times [2,00 \pm 0,09](\Delta z)^2 \quad (1.38)$$

$$P_s(\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}) = [260 \pm 10]\Delta z \quad (1.39)$$

Ces relations ne sont pas valables pour les composés dont la polarisation n'est pas dirigée selon l'axe c (composé $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ [68] par exemple).

Selon l'équation 1.38, pour le même volume d'octaèdre, un cation de petite taille favoriserait la ferroélectricité : le composé $\text{SrK}_2\text{MoNb}_4\text{O}_{15}$ dans lequel le rayon atomique de l'ion Mo^{6+} est égal à $0,600 \text{ \AA}$, présente une $T_C = 37^\circ\text{C}$ [62] et le composé $\text{SrK}_2\text{WNb}_4\text{O}_{15}$ dans lequel le rayon atomique de l'ion W^{6+} est égal à $0,580 \text{ \AA}$, présente une $T_C = 65^\circ\text{C}$ [63].

23. ferromagnétique, ferroélectrique, ferroélastique,

La structure de basse température des composés TTB est encore peu connue. Les matériaux possédant une structure à tunnels ou lamellaires au sein de laquelle les ions peuvent se déplacer facilement, présentent généralement une forte conductivité ionique. C'est le cas des oxydes à structure TTB, dont la conductivité peut augmenter en fonction de la température et en particulier, dans les couches minces. Deux mécanismes de conduction sont possibles : le mécanisme interstitiel et le mécanisme lacunaire. La dépendance en température de la conductivité ionique est généralement donnée par la loi d'Arrhénius [64] :

$$\sigma = A. \exp(-E/k_{\beta}T) \quad (1.40)$$

A est une constante, E : l'énergie d'activation, k_{β} : la constante de Boltzman, T : la température (en K).

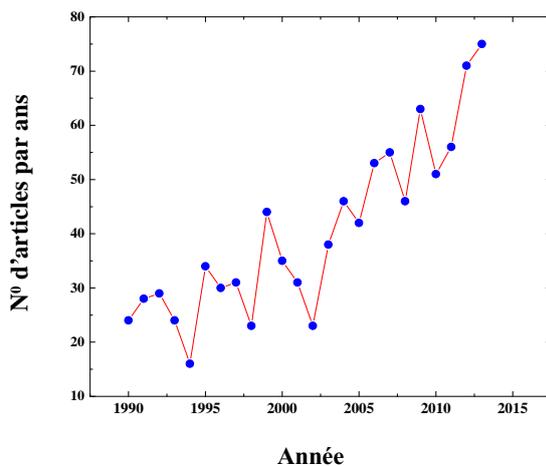
1.4.3. Application des composés de structure TTB

Les composés ferroélectriques de structure TTB constituent la deuxième grande famille après les perovskite. L'architecture des deux familles est basée sur l'arrangement d'octaèdres MO_6 . Les TTB ferroélectriques constituent la plus grande famille des niobates et tantalates. Les composés de structure TTB sont surtout connus pour leur propriétés électro-optiques, piézoélectriques et pyroélectriques. Le [Tableau 1.2](#) présente quelques applications de composés à structure TTB.

Table 1.2. – Applications possibles pour composés à structure TTB. * : Le composé $\text{Ba}_{2,14}\text{Li}_{0,71}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ détient un record de rendement harmonique, soit 250 fois celui du KDP [76].

Application	Composé	Référence
Mémoires et portes optiques	$\text{Pb}_{2,07}\text{K}_{0,56}\text{Nb}_{0,91}\text{Ta}_{4,15}\text{O}_{15}$	[65]
Piézoélectricité	$\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	[73, 74]
Pyroélectricité	$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{2,5}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	[72]
Électro-optique	$\text{Sr}_2\text{Na}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ $\text{Sr}_2\text{K}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	[58]
Multiferroïques	$(\text{Ba}_{6-2x}\text{Ln}_{2x})(\text{Nb}_{9-x}\text{Fe}_{1+x})\text{O}_{30}$ (Ln : terre rare)	[66] [75]
Optique non linéaire	$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	[69, 70, 71]
Doubleurs de fréquence	$\text{Ba}_{2,14}\text{Li}_{0,71}\text{Nb}_5\text{O}_{15}^*$	[76]
Basculement de réistance	$(\text{GdK}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	[77]

La figure 1.15 montre l'effort et la volonté internationale de mieux comprendre et maîtriser ces composés à structure TTB.



Résultat issu d'une requête de recherche avec le mot clé « tetragonal tungsten bronze » sur moteur de recherche, en prenant en compte les publications (article, revue, livre, ...) dont le titre ou le résumé contient ce mot clé. Un grand nombre de ces publications concernent les TTB à base de Fluor. Le nombre de publications sur les oxydes solides reste modeste (voir P. 243).

Figure 1.15. – Publications parues dans ScienceDirect recherchées avec le mot-clé « TTB ».

1.5. Couches minces

Les couches minces rendent possible une miniaturisation accrue de certains objets, une couche mince est anisotrope et présente souvent des propriétés différentes de celles du composé massif de référence. L'utilisation de couches minces porte aussi un intérêt économique car par exemple, une cible de quelques grammes est suffisante pour produire des centaines de couches minces par ablation laser.

Les couches minces sont utiles dans divers domaines tels que : le revêtement des surfaces (en leur conférant des propriétés spécifiques) et la microélectronique (filtrage de signaux, enregistrement de données, guide d'ondes,...).

Depuis quelques années plusieurs groupes de recherche ont essayé d'élaborer des composés de structure type TTB sous forme de couches minces qui font l'objet de notre étude. Nos recherches bibliographiques montrent que le matériau TTB le plus élaboré en raison de sa ferroélectricité sous forme de couche mince est le $\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN), et ceci depuis les années 1990. En plus, il a été élaboré par différentes techniques, notamment par voie sol-gel [78, 79], MOCVD[80, 81], par pulvérisation cathodique [82, 83], par ablation laser [84, 85, 86, 88, 87], et même par une combinaison d'ablation laser et de sol-gel [89].

Bien que les matériaux TTB soient connus depuis les années 1950, leur étude sous forme de couches minces épitaxiées sont très peu rapportées dans la littérature. Cependant, depuis une dizaine d'années, avec les avancées technologiques, le nombre de publications concernant les TTB ne cesse d'augmenter (figure 1.15), en raison de leur propriétés en électro-optique, dans le domaine des guides d'onde et doubleurs de fréquences. En revanche le nombre de publications concernant les TTB sous forme de couche mince est très modeste. Jia *et al.* [90] ont étudié l'orientation dans le plan d'une couche mince TTB élaborée par ablation laser sur un substrat de structure perovskite SrTiO_3 en mettant l'accent sur l'orientation de la maille TTB par rapport à celle du substrat.

1.5.1. Couche mince polycristalline

Les grains sont orientés aléatoirement à l'image d'une poudre, et ne présentent par conséquent pas d'orientation préférentielle avec le substrat.

1.5.2. Couche mince texturée

Si l'orientation dans le plan est aléatoire (une infinité d'orientation dans le plan) la couche est dite texturée. On peut parler de texture préférentielle quand la majorité des grains sont

orientés selon un axe cristallographique défini.

1.5.3. Couche mince épitaxiée

Une couche mince est dite épitaxiée²⁴ si elle est monocristalline et présente une orientation privilégiée avec son substrat. Une seule orientation hors plan implique une ou plusieurs orientations particulières dans le plan. Dans le cas d'une seule orientation dans le plan par rapport au substrat, la couche est purement épitaxiée. La relation entre les axes du substrat et ceux de la couche mince dans le plan du substrat est appelée relation d'épitaxie. On parle de croissance maille-par-maille, connue aussi sous le nom « cube par cube », lorsque les axes cristallographiques du substrat et ceux de la couche mince coïncident parfaitement. Ce type de croissance est obtenu lorsque les deux matériaux impliqués dans l'épitaxie sont de même nature (ex : oxyde-oxyde) et ont un très faible désaccord de paramètres de maille. On distingue une autre classification d'épitaxie basée sur la nature chimique des matériaux impliqués dans cette croissance :

- l'homoépitaxie dans laquelle le substrat utilisé est de même nature chimique que la couche à déposer (par exemple le dépôt du silicium dopé sur un substrat de silicium). Dans ce cas, la couche mince peut être de très haute qualité, sans défauts, avec un dopage différent et donc une fonction différente de celle du substrat, lui-même.
- l'hétéroépitaxie dans laquelle le substrat est de nature chimique différente de celle du matériau à déposer. Notre étude se situe dans ce cas de figure : dépôt des oxydes TTB (GKN, PKN, ...) sur des substrats de structure perovskite.

1.5.4. Modes de croissance des couches minces

Le mode de croissance d'une couche mince²⁵ sur un substrat donné, peut être décrit par un modèle thermodynamique simple. Ce modèle est basé sur l'équation de Young utilisant les énergies γ de surfaces et l'angle de contact θ , comme illustrés par la [figure 1.16](#) :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{fv} \cos \theta \quad \Longleftrightarrow \quad \cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{fs}}{\gamma_{fv}} \quad (1.41)$$

où γ_{sv} est l'énergie de surface du substrat en contact avec le vide, γ_{fs} l'énergie de surface du substrat en contact avec le film et γ_{fv} l'énergie de surface de la couche en contact avec le vide.

24. épitaxie : mot grec 'épi' : sur 'taxis' : arrangement.

25. L'épaisseur de la couche est négligeable devant celle du substrat.

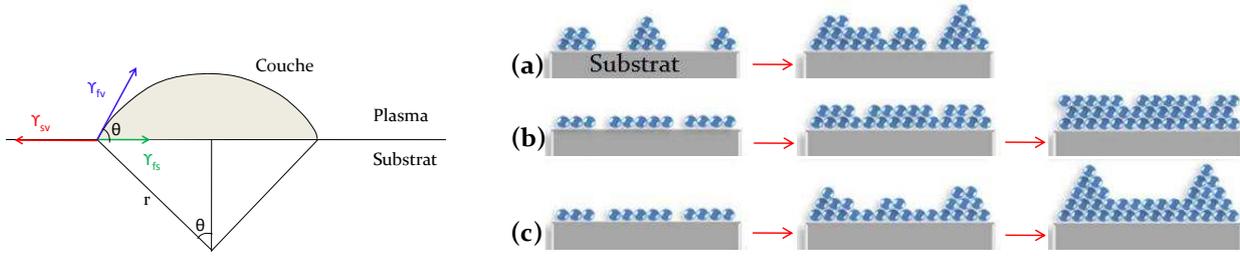


Figure 1.16. – La croissance d’un point de vue thermodynamique (à gauche).
Les trois modes de croissance (à droite) :
a) *Volmer - Weber*, b) *Frank - Van der Merwe*, c) *Stranski - Krastanov* [4].

En fonction de la valeur de l’angle de contact, on distingue alors trois principaux modes de croissance de couches minces [4] :

- (a) *Volmer - Weber* ($\theta > 0$) : c’est une croissance par ilots (3D), des petits germes de nucléation stables se formant sur le substrat et se développant ensuite dans les trois dimensions, avant le recouvrement total du substrat. Une explication simple de ce mode de croissance est que les atomes ou les molécules sont plus fortement liés les uns aux autres qu’au substrat. Ceci est souvent le cas lorsque la couche mince et le substrat sont des matériaux de natures chimiques différentes.
- (b) *Frank - Van der Merwe* ($\theta \sim 0$) : c’est une croissance couche par couche. La formation de la deuxième monocouche commence quand le substrat est complètement recouvert par la monocouche précédente. Dans ce mode de croissance, les atomes et/ou molécules ont une plus grande affinité avec le substrat. Ce mode de croissance a été mis en évidence lors de l’élaboration de superréseaux BZO/BTO dans le cadre de la thèse de J. Belhadi [34].
- (c) *Stranski - Krastanov* : Ce mode est une combinaison des deux modes précédents. Dans ce mode de croissance, après la formation d’une ou de plusieurs monocouches dans le mode couche par couche, cette dernière devient énergétiquement défavorable et des ilots commencent à se former. Ce type de croissance est assez courant et a été souvent observé dans les systèmes métal-métal et métal-semiconducteur [4].

Il convient de noter que pour $\theta \sim 0$, une croissance couche par couche est favorisée. L’homéopitaxie est un cas particulier de la croissance couche par couche ($\gamma_{fs} \sim 0$). Pour une haute qualité de croissance couche par couche on a besoin typiquement d’une faible différence des énergies de surface entre la couche et le substrat. Il est à noter que les valeurs d’énergie de surface, pour un grand nombre d’oxydes, notamment les TTB, est difficile à trouver dans la littérature, cependant, en utilisant la technique de diffraction d’électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) on arrive à faire la différence entre ces trois modes de croissance (sec. A.2.1).

1.5.5. Paramètres influençant les propriétés physiques des couches minces

La description des propriétés « ferroélectriques » présentée dans ce chapitre s'applique autant pour un matériau massif que pour les couches minces. Cependant, dans le cas des couches minces, des effets secondaires interviennent et font parfois diminuer considérablement la permittivité diélectrique et l'accordabilité, rendant ainsi la transition de phase invisible (figure 1.17). Le matériau sous forme de couche mince peut présenter une stœchiométrie différente de celle de sa forme massive, en raison des procédés et conditions d'élaboration. Par ailleurs, une couche mince dans la stœchiométrie attendue peut avoir des propriétés très différentes de celles du massif, à cause d'effets d'ordre cristallographique. Trois éléments peuvent être pris en compte :

- La présence d'une couche « morte » de faible permittivité aux interfaces avec les électrodes supérieure et inférieure.
- La formation d'une zone de charge d'espace (ZCE), du fait de la désertion de porteurs au niveau des électrodes.
- La modification des propriétés diélectriques et structurales en raison des contraintes provenant du désaccord de paramètres de maille entre le substrat et la couche mince. Cela pourrait se traduire, par exemple, par des pertes diélectriques plus importantes (courants de fuite).

La transition de phase dans les couches minces ferroélectriques est mise en évidence par la mesure de la permittivité diélectrique en fonction de la température. Toutefois cette mesure n'est pas toujours simple dans le cas des couches minces, car plusieurs complications dues probablement aux effets de surface et d'interface peuvent intervenir. Dans le cas des couches minces, un élargissement du pic de la transition a souvent été observé et il est alors difficile de déterminer la température de transition avec précision. Cela entraîne aussi une diminution du maximum de la permittivité diélectrique (figure 1.17).

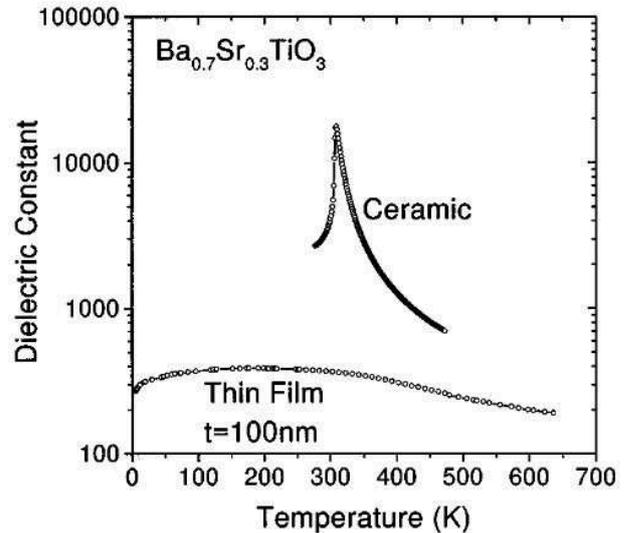


Figure 1.17. – Comparaison de la permittivité diélectrique d'un ferroélectrique en massif et sous forme de couche mince, extrait de [35].

1.5.5.1. Effets des contraintes

Un substrat de paramètre de maille différent de celui de la couche, impose à celle-ci des contraintes dans le plan de croissance. Ces contraintes peuvent être maintenues dans toute l'épaisseur de la couche mais, peuvent aussi se relaxer à partir d'une épaisseur seuil où le matériau retrouve les paramètres de la maille initiale. La [figure 1.18](#) illustre la différence entre couche contrainte (b) et couche relaxée (c) ; en réalité, l'épaisseur de la couche est négligeable devant celle du substrat.

Les contraintes peuvent être accommodées selon plusieurs mécanismes : la déformation élastique, l'apparition de dislocations, l'apparition d'une structure en domaines à 90° dans les ferroélectriques, transition de phase, diffusion interfaciale, mise en îlots . . . etc.

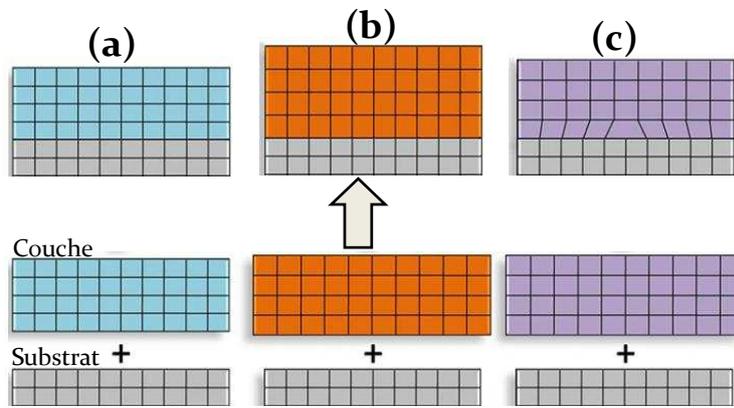


Figure 1.18. – Schémas illustrant a) l'homoépitaxie ; aucune contrainte subie par la couche b) couche contrainte c) contrainte relaxée.

Les contraintes illustrées ci-dessus sont de nature compressive et il est à noter que le cas de contraintes extensives peut se produire lorsque les paramètres de maille du substrat sont supérieurs à ceux de la couche. La plupart des derniers travaux montrent que les contraintes internes (compression, tension) peuvent constituer un moyen puissant pour modifier les propriétés physiques des couches minces d'oxydes ferroélectriques. Cependant, l'effet des contraintes internes n'est pas universel, tout dépend du mécanisme qui anime l'ordre ferroélectrique dans le matériau. Pour certains matériaux ferroélectriques tels que BaTiO_3 et PbTiO_3 , la configuration électronique²⁶ du cation Ti^{4+} joue un rôle crucial dans la stabilité de la ferroélectricité. En revanche, pour l'oxyde BiFeO_3 , où la ferroélectricité est principalement attribuée à la présence du doublet d'électrons $6s$ du cation Bi^{3+} , l'état ferroélectrique est relativement insensible aux contraintes [38].

Les contraintes peuvent être modifiées par exemple par le choix du substrat, et pourraient permettre dans certains cas :

26. Hybridation des orbitales $3d$ du Ti et $2p$ du O .

- d'améliorer la ferroélectricité, comme l'ont rapporté Choi *et al.* [37] qui ont utilisé des contraintes compressives biaxiales pour améliorer sensiblement les propriétés ferroélectriques de BaTiO₃. Ces auteurs ont montré que la polarisation rémanente pourrait être augmentée de près de 250% par rapport à BaTiO₃ sous forme monocristalline.
- de contrôler la température de transition (T_C), comme l'ont rapporté Haeni *et al.* [36] qui ont utilisé les contraintes épitaxiales pour augmenter la température de transition ferroélectrique de SrTiO₃ d'une centaine de degrés pour en faire une nouvelle phase ferroélectrique à température ambiante.
- de créer de la ferroélectricité à température ambiante dans des matériaux non ferroélectriques [4].

a) Contraintes épitaxiales

Les contraintes épitaxiales sont généralement engendrées par le désaccord de paramètres de maille qui s'exprime sous la forme :

$$\epsilon_e = \frac{2(a_c - a_s)}{a_c + a_s} \sim \frac{a_c - a_s}{a_s} \sim \frac{a_s - a_c}{a_c} \quad (1.42)$$

où a_c et a_s sont respectivement, les paramètres de maille de la couche et du substrat considérés dans le plan du substrat. Le coefficient ϵ_e est généralement exprimé en pourcentage.

Typiquement, une valeur de $\epsilon_e < 0,1$ (10 %) est une condition nécessaire pour une épitaxie. Il convient également de noter que ϵ_e peut devenir une fonction de la température, si les coefficients de dilatation thermique de la couche et du substrat sont très différents [4].

b) Contraintes thermiques

La plupart des couches minces traitées dans ce travail ont été élaborées à haute température. Dans ce cas, lors du refroidissement, la couche mince subit une déformation additionnelle liée au désaccord des coefficients de dilatation thermique entre la couche mince et le substrat. Le coefficient de désaccord thermique (ϵ_{th}) s'exprime sous la forme :

$$\epsilon_{th} = (\alpha_c - \alpha_s) \cdot \Delta T \quad (1.43)$$

où α_c et α_s sont respectivement, les coefficients de dilatation thermique de la couche et celui du substrat et ΔT la différence entre la température de dépôt et la température ambiante.

1.5.5.2. Effets de l'épaisseur

En 1999, Tybell *et al.* [40] ont démontré qu'en réduisant l'épaisseur des matériaux ferroélectriques de structure perovskite, la ferroélectricité peut exister jusqu'à seulement 10 mailles d'épaisseur restante. Cependant, des calculs théoriques suggèrent que la limite pourrait être repoussée d'avantage sans condition d'épaisseur critique dans certains matériaux [41, 42].

En 2003, Junquera et Ghosez [43] ont utilisé ces calculs pour simuler le comportement d'une couche ultra-mince de BaTiO₃ épitaxiée sur un substrat de SrTiO₃ et sollicitée entre deux électrodes de SrRuO₃. Ces calculs tiennent compte de la longueur finie des électrodes, de la chimie de l'interface, et des contraintes imposées par le substrat. Ce travail a montré que la disparition de la ferroélectricité est due au champ électrostatique de dépolarisation. Il montre aussi que les couches minces de BaTiO₃ perdraient leurs propriétés ferroélectriques en-dessous d'une épaisseur critique d'environ six mailles.

En 2004, Fong *et al.* [44] ont utilisé des techniques de diffraction de rayons X sur source synchrotron en fonction de la température pour étudier des couches minces de PbTiO₃ de différentes épaisseurs déposées sur un substrat de SrTiO₃ sans électrodes. Avec le contrôle minutieux de la croissance, l'épaisseur de la couche a été variée de une à quatre mailles. Il a été observé que des domaines ferroélectriques se forment afin de réduire l'énergie électrostatique correspondant au champ de dépolarisation. En outre, il a été signalé qu'à température ambiante, la phase ferroélectrique est stable jusqu'à des épaisseurs de seulement 3 mailles.

Quant aux couches ultra-minces en contact avec des électrodes, la suppression de la ferroélectricité a été largement observée [45]. Ceci est souvent dû aux effets d'interfaces, l'épaisseur a tellement été réduite que ces effets pouvant se développer au voisinage des électrodes, se chevauchent et peuvent nuire à l'ordre ferroélectrique. L'observation de ce phénomène aux interfaces a été réalisée en 2007 par Jia *et al.* [46], qui utilisent la microscopie électronique en transmission et haute résolution, pour observer et déterminer la structure atomique de l'interface ferroélectrique-électrode (PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ - SrRuO₃). Une réduction systématique des déplacements atomiques a été observée (formation d'une *couche « morte »*), cette étude a fourni une preuve directe du fait que les interfaces jouent un rôle dominant dans la stabilisation de la ferroélectricité dans les couches ultraminces. Ils montrent que le contrôle imparfait du champ de dépolarisation ne permet pas de déterminer l'épaisseur critique.

1.5.5.3. Effet de la taille des grains

En plus de la température, de champ électrique et de la fréquence, la permittivité diélectrique d'un ferroélectrique peut être sérieusement influencée par la microstructure des matériaux. Une couche mince peut très bien avoir une taille des grains similaire à celle dans le massif.

Dans le cas de l'oxyde BaTiO_3 massif, les études sur les effets de la microstructure sont nombreuses [47, 48, 50, 51] : la figure 1.19 montre que la permittivité et la température de transition dépendent de la taille des grains. L'influence de la taille des grains sur la température de transition de phase a été prédite au préalable par la théorie phénoménologique LGD, en considérant une contrainte interne liée à la taille des grains [49].

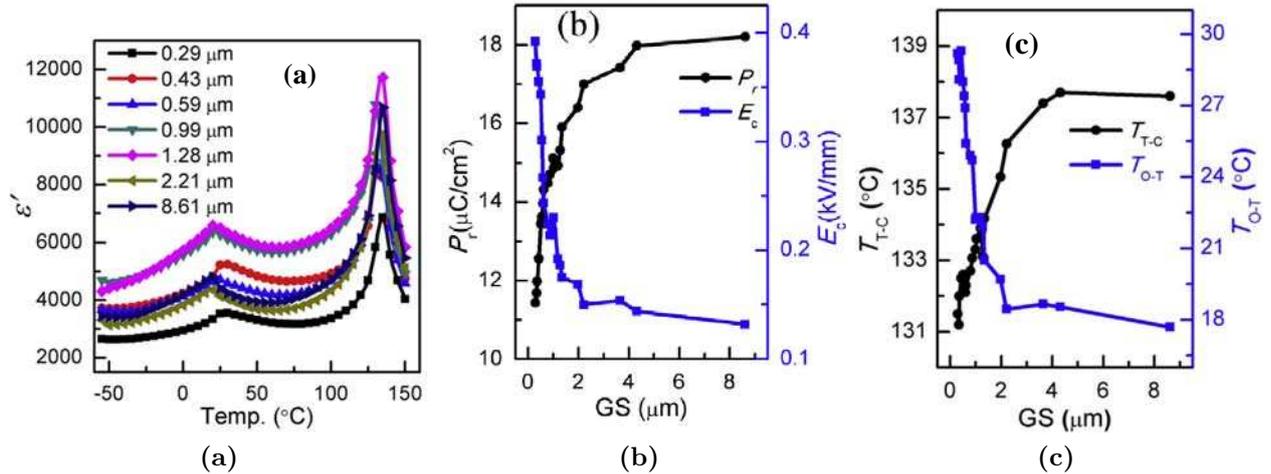


Figure 1.19. – Influence de la taille des grains sur les propriétés ferroélectriques de l'oxyde BaTiO_3 sous forme de céramique. [48]. (a) : $\epsilon' = f(T)$ pour différentes tailles des grains. (b) : Polarisation rémanente et champ coercitif en fonction de la taille des grains (GS). (c) : Températures de transition T_{T-C} et T_{O-T} en fonction de la taille des grains (GS).

En ce qui concerne les couches minces, beaucoup d'études montrent également l'impact de la taille des grains sur les propriétés ferroélectriques [52, 53, 54, 55]. On peut retenir de ces études deux points : d'une part, la taille des grains peut parfois influencer la permittivité diélectrique ; un maximum de ϵ_r peut être obtenu pour une taille de grains intermédiaire, et d'autre part, il n'y a pas eu d'observation d'une grande influence de la taille des grains sur la température de transition de phase ferroélectrique.

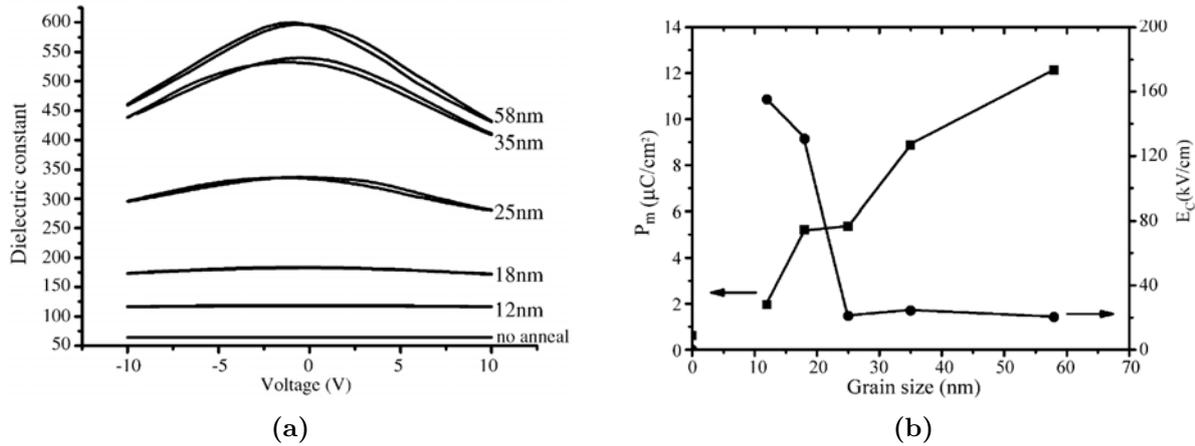


Figure 1.20. – Influence de la taille des grains sur les propriétés ferroélectriques de couches minces de $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ [55]. (a) : $\varepsilon = f(V)$ pour différentes tailles de grains. (b) : Polarisation maximale et champ coercitif en fonction de la taille des grains.

1.6. Objectifs poursuivis dans ce travail de thèse

Dans la littérature, il existe très peu d'études sur les oxydes de structure TTB en couches minces. Ceci est dû à la complexité de la structure d'une part et à l'absence des substrats de même type de structure, d'autre part. Pourtant les composés à structure TTB restent très attractifs en optique non linéaire et pour leurs propriétés ferroïques, généralement sollicités sous forme de monocristaux.

Très récemment, des études effectuées à Bordeaux sur des composés massifs à structure TTB dopés par des terres rares paramagnétiques, dans le but de leur conférer des propriétés multiferroïques, ont montré des résultats intéressants. Cependant, les applications aujourd'hui, nécessitent souvent des couches minces. L'élaboration de couches minces de composés à structure TTB est donc un enjeu majeur. Nous nous sommes engagés dans cette voie pour apporter un début de solution à ce problème et de tester les performances des TTB en basse dimensionnalité.

Dans un premier temps, notre objectif est de déterminer les conditions de dépôt par ablation laser (choix du substrat, d'électrode sous-jacente et de paramètres thermodynamiques) permettant d'obtenir des couches minces (de PKN et de GKN) de bonne qualité cristalline. L'un des défis de ce travail est déposer des couches minces épitaxiées d'oxydes à structure TTB sur des substrats de type perovskite disponibles au LPMC. Ces couches pourront être ensuite caractérisées pour leur intégration en microélectronique (plus particulièrement les dispositifs basés sur le basculement de résistance ; ReRAM).

En outre, la structure TTB, riche en composition, comme démontré dans ce premier chapitre, peut être un modèle très bien adapté permettant de mieux comprendre le basculement de

résistance. En contrôlant les contraintes épitaxiales, par le choix de substrat par exemple, cette thèse étudiera les phénomènes d'interface et filamentaire soupçonnés d'être à l'origine du basculement de résistance. Un intérêt spécifique sera porté sur l'éventuel couplage entre la ferroélectricité et le basculement de résistance.

Les systèmes dits « super-réseaux » sont susceptibles d'être le siège de contraintes mécaniques en faveur d'une polarisation accrue et de propriétés diélectriques améliorées. Dans la littérature aucune étude concernant les composés à structure TTB en superréseaux n'a été reportée. Dans ce travail nous envisageons d'associer PKN et GKN en superréseaux. Ce choix est porté sur ces deux matériaux de même structure, avec deux orientations différentes de polarisation, pour étudier le couplage de l'état de contraintes sur la polarisation globale.

Bibliographie

- [1] V.L. Ginzburg, Phase Transitions in Ferroelectrics (Some Historical Remarks), *Ferroelectrics*. 267 (2002) 23–32. [3](#)
- [2] K. Aizu, Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals, *Phys. Rev. B*. 2 (1970) 754–772. [4](#)
- [3] C. Kittel, Theory of Antiferroelectric Crystals, *Phys. Rev.* 82 (1951) 729–732. [5](#)
- [4] L.W. Martin, Y.-H. Chu, R. Ramesh, Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films, *Materials Science and Engineering : Review : Reports*. 68 (2010) 89–133. [6](#), [8](#), [36](#), [39](#), [266](#)
- [5] M.E. Lines, A.M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford University Press, 1977. [6](#), [25](#), [28](#), [29](#), [30](#), [265](#)
- [6] G. Shirane, E. Sawaguchi, Y. Takagi, Dielectric Properties of Lead Zirconate, *Phys. Rev.* 84 (1951) 476–481. [7](#), [265](#)
- [7] M. Bibes, Nanoferronics is a winning combination, *Nature Materials*. 11 (2012) 354–357. [7](#), [265](#)
- [8] J.F. Scott, Ferroelectrics go bananas, *Journal of Physics : Condensed Matter*. 20 (2008) 021001. [7](#), [265](#)
- [9] F. Jona, G. Shirane, *Ferroelectric crystals*, Pergamon Press, 1962. [8](#), [25](#)
- [10] P. Debye, *Polar Molecules*, New York, 1929 [11](#)
- [11] A.K. Tagantsev, V.O. Sherman, K.F. Astafiev, J. Venkatesh, N. Setter, Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications, *Journal of Electroceramics*. 11 (2003) 5–66. [13](#), [16](#)
- [12] J. Petzelt, T. Ostapchuk, I. Gregora, I. Rychetský, S. Hoffmann-Eifert, A.V. Pronin, et al., Dielectric, infrared, and Raman response of undoped SrTiO₃ ceramics : Evidence of polar grain boundaries, *Phys. Rev. B*. 64 (2001) 184111. [16](#)
- [13] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Wiley, New York, 1996. [15](#), [21](#), [22](#), [265](#)
- [14] J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy, *Annals of Biomedical Engineering*. 20 (1992) 289–305. [19](#)

- [15] J.R. Macdonald, Comments on the electric modulus formalism model and superior alternatives to it for the analysis of the frequency response of ionic conductors, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 70 (2009) 546–554. [19](#)
- [16] E. Arveux, Propriétés de surfaces et interfaces de couches minces ferroélectriques de BaTiO₃ étudiées par spectroscopie de photoémission in-situ, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2009. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00461201/> (accessed September 10, 2013). [11](#), [17](#), [265](#)
- [17] D. O’Neill, R.M. Bowman, J.M. Gregg, Dielectric enhancement and Maxwell–Wagner effects in ferroelectric superlattice structures, *Applied Physics Letters*. 77 (2000) 1520–1522. [18](#)
- [18] A. Erbil, Y. Kim, R.A. Gerhardt, Giant Permittivity in Epitaxial Ferroelectric Heterostructures, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 1628–1631. [18](#)
- [19] M. Maglione, Polarons, free charge localisation and effective dielectric permittivity in oxides, *Springer Series of Topics in Solid-State Sciences*, Edited by V. S. Vikhnin and G. K. Liu (Springer, New York, 2008), ArXiv Preprint ArXiv :1006.3719. (2010). [18](#), [266](#)
- [20] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*, Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, 2005. [17](#), [20](#), [266](#)
- [21] K. S. Cole & R. H. Cole, « Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics », in *Journ. chemical Physics*, Vol. 9, (1941) 341–351 [19](#)
- [22] D.W. Davidson, R.H. Cole, Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol, *The Journal of Chemical Physics*. 19 (1951) 1484–1490. [19](#)
- [23] S. Havriliak, S. Negami, A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems, *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Symposia*. 14 (1966) 99–117. [19](#)
- [24] H. Bouyanfif, Hétérostructures et superréseaux à base du relaxeur PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ et du ferroélectrique PbTiO₃ : croissance et étude des effets de contraintes par diffraction de rayons X et spectroscopie Raman. Thèse de doctorat, Université de Picardie, 2005. [8](#)
- [25] V. L. Ginzburg, *Fiz. Tverd. Tela*, 2, (1960), 2031. [21](#)
- [26] P. W. Anderson, *Physics of Dielectrics*, ed. by G. I. Skanavi, K. V. Filippova, Proc. 2nd All-Unino Conf. Phys. Dielectrics, Novembre 1958 (Acad. Sci. URSS, Moscou 1960), p.290. [21](#)
- [27] P.W. Anderson, in : G.I. Skanavi (Ed.), *Fizika Dielektrikov*, Akad. Nauk. SSSR, Moscow, 1960. [21](#)
- [28] W. Cochran, *Adv. Phys.* 9 (1960) 357. [21](#)
- [29] W. Cochran, *Phys. Rev. Lett.*, 3, 51959), 412. [21](#)

- [30] E. Castel, Synthèse de nouveaux matériaux multiferroïques au sein de la famille des bronzes quadratiques de formule $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$, Bordeaux 1, 2009. [27](#), [29](#), [266](#)
- [31] X.L. Zhu, X.M. Chen, Thermal hysteresis of ferroelectric transition in $Sr_4R_2Ti_4Nb_6O_{30}$ (R=Sm and Eu) tetragonal tungsten bronzes, *Applied Physics Letters*. 96 (2010) 032901. [27](#)
- [32] Gagou YA. Etude du changement de phase dans le composé $PbK_2LiNb_5O_{15}$ de la famille des TTB. Université de Toulon ; La Garde, 2002. [27](#)
- [33] Y. Gagou, Y. Amira, I. Lukyanchuk, D. Mezzane, M. Courty, C. Masquelier, et al., On the nature of phase transitions in the tetragonal tungstun bronze $GdK_2Nb_5O_{15}$ ceramics, *Journal of Applied Physics*. 115 (2014) 064104. [27](#)
- [34] J. Belhadi, Contraintes, ferroélectricité et transitions de phases dans les films minces et superréseaux à base du ferroélectrique $BaTiO_3$ et du paraélectrique $BaZrO_3$, Amiens, 2012. [36](#)
- [35] T.M. Shaw, Z. Suo, M. Huang, E. Liniger, R.B. Laibowitz, J.D. Baniecki, The effect of stress on the dielectric properties of barium strontium titanate thin films, *Applied Physics Letters*. 75 (1999) 2129. [37](#), [266](#)
- [36] J.H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y.L. Li, et al., Room-temperature ferroelectricity in strained $SrTiO_3$, *Nature*. 430 (2004) 758–761. [39](#)
- [37] K.J. Choi, M. Biegalski, Y.L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, et al., Enhancement of Ferroelectricity in Strained $BaTiO_3$ Thin Films, *Science*. 306 (2004) 1005–1009. [39](#)
- [38] C. Ederer, N.A. Spaldin, Effect of Epitaxial Strain on the Spontaneous Polarization of Thin Film Ferroelectrics, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 257601. [38](#)
- [39] R.J. Zeches, M.D. Rossell, J.X. Zhang, A.J. Hatt, Q. He, C.-H. Yang, et al., A Strain-Driven Morphotropic Phase Boundary in $BiFeO_3$, *Science*. 326 (2009) 977–980.
- [40] T. Tybell, C.H. Ahn, J.-M. Triscone, Ferroelectricity in thin perovskite films, *Applied Physics Letters*. 75 (1999) 856–858. [40](#)
- [41] P. Ghosez, K.M. Rabe, Microscopic model of ferroelectricity in stress-free $PbTiO_3$ ultrathin films, *Applied Physics Letters*. 76 (2000) 2767–2769. [40](#)
- [42] B. Meyer, D. Vanderbilt, *Ab initio* study of $BaTiO_3$ and $PbTiO_3$ surfaces in external electric fields, *Phys. Rev. B*. 63 (2001) 205426. [40](#)
- [43] J. Junquera, P. Ghosez, Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films, *Nature*. 422 (2003) 506–509. [40](#)
- [44] D.D. Fong, Ferroelectricity in Ultrathin Perovskite Films, *Science*. 304 (2004) 1650–1653. [40](#)
- [45] V. Nagarajan, S. Prasertchoung, T. Zhao, H. Zheng, J. Ouyang, R. Ramesh, et al., Size effects in ultrathin epitaxial ferroelectric heterostructures, *Applied Physics Letters*. 84 (2004) 5225–5227. [40](#)

- [46] C.-L. Jia, V. Nagarajan, J.-Q. He, L. Houben, T. Zhao, R. Ramesh, et al., Unit-cell scale mapping of ferroelectricity and tetragonality in epitaxial ultrathin ferroelectric films, *Nat Mater.* 6 (2007) 64–69. [40](#)
- [47] Y. Huan, X. Wang, J. Fang, L. Li, Grain Size Effects on Piezoelectric Properties and Domain Structure of BaTiO₃ Ceramics Prepared by Two-Step Sintering, *Journal of the American Ceramic Society.* 96 (2013) 3369–3371. [41](#)
- [48] Y. Huan, X. Wang, J. Fang, L. Li, Grain size effect on piezoelectric and ferroelectric properties of BaTiO₃ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society.* 34 (2014) 1445–1448. [41](#), [266](#)
- [49] T. Sun, X. Wang, H. Wang, X. Zhang, Z. Cheng, C.Q. Sun, et al., A Phenomenological Model on Phase Transitions in Nanocrystalline Barium Titanate Ceramic, *Journal of the American Ceramic Society.* 93 (2010) 2571–2573. [41](#)
- [50] J.H. Qiu, Q. Jiang, Grain size effect on the electrocaloric effect of dense BaTiO₃ nanoceramics, *Journal of Applied Physics.* 105 (2009) 034110. [41](#)
- [51] V. Buscaglia, M.T. Buscaglia, M. Viviani, L. Mitoseriu, P. Nanni, V. Trefletti, et al., Grain size and grain boundary-related effects on the properties of nanocrystalline barium titanate ceramics, *Journal of the European Ceramic Society.* 26 (2006) 2889–2898. [41](#)
- [52] J.-K. Yang, W.S. Kim, H.-H. Park, Effect of grain size of Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ sol–gel derived thin films on the ferroelectric properties, *Applied Surface Science.* 169–170 (2001) 544–548. [41](#)
- [53] C. Fu, C. Yang, H. Chen, L. Hu, Y. Wang, Ferroelectric properties of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thin films with different grain sizes, *Materials Letters.* 59 (2005) 330–333. [41](#)
- [54] L. Qiao, X. Bi, Microstructure and grain size dependence of ferroelectric properties of BaTiO₃ thin films on LaNiO₃ buffered Si, *Journal of the European Ceramic Society.* 29 (2009) 1995–2001. [41](#)
- [55] H. Chen, C. Yang, C. Fu, L. Zhao, Z. Gao, The size effect of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thin films on the ferroelectric properties, *Applied Surface Science.* 252 (2006) 4171–4177. [41](#), [42](#), [266](#)
- [56] A. Magnéli, *Ark. Kem.*, 1 (1949), 213. [28](#)
- [57] A. Magnéli, *Acta Chem. Scand.*, 7, 315 (1953). [28](#)
- [58] J. Ravez, A. Perron-Simon, P. Hagenmuller, Les phases de structure bronze de tungstène quadratiques : règles cristallographiques, relation entre propriétés ferroélectriques et distorsions structurales. *Ann. Chim.*, 1 (1976), p. 251. [29](#), [33](#)
- [59] Lu Z. G., Bonnet J.-P., Ravez J., Hagenmuller P., *Eur. J. Solid. State. Inorg. Chem.*, 30, 817-828 (1993). [30](#)
- [60] S.C. Abrahams, S.K. Kurtz, P.B. Jamieson, *Phys. Rev.*, 172 (1969), 551. [31](#)

- [61] A. Lahmar, H. Ehrenberg, E. Antic-Fidancev, S. Ganschow, M. Zriouil, B. Elouadi, Single crystal structure determination and infrared fluorescence of the system $(\text{K3Sr}_{1-x}\text{Nd}_x)$ $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x})$ $\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, *Materials Research Bulletin*. 47 (2012) 2566–2572. doi :10.1016/j.materresbull.2012.04.148. 30
- [62] B. Elouadi, J.M. Reau, J. Ravez, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975), 467. 31
- [63] T. Ikeda, T. Haraguchi, Y. Onodera, et al., *J. Pys. Soc. Jap.*, 31 (1971), 1848. 31
- [64] R.R. Neurgaonkar, J.G. Nelson, J.R. Oliver, L.E. Cross, Ferroelectric and structural properties of the tungsten bronze system $\text{K}_2\text{Ln}^{3+}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{Ln} = \text{La}$ to Lu , *Materials Research Bulletin*. 25 (1990) 959–970. 32
- [65] J. Ravez, B. Elouadi, Couplage ferroélastique-ferroélectrique dans les phases de structure “bronzes de tungstene quadratiques,” *Materials Research Bulletin*. 10 (1975) 1249–1254. doi :10.1016/0025-5408(75)90035-5. 31, 33
- [66] P.H. Fang, R.S. Roth, Ferroelectric and Ferrimagnetic Properties of $(\text{Ba}_{6-2x}\text{R}_{2x})$ $(\text{Nb}_{9-x}\text{Fe}_{1+x})\text{O}_{30}$, *Journal of Applied Physics*. 31 (1960) S278–S278. doi :10.1063/1.1984698. 33
- [67] J.C. Toledano, J. Schneck, Diffused ferroelastic phase transition in barium sodium niobate, *Solid State Communications*. 16 (1975) 1101–1104. 31
- [68] P. Sciau, G. Calvarin, J. Ravez, Structures des phases paraélectrique et ferroélectrique de $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$, *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. 55 (1999) 459–466. 31
- [69] Y. Itoh, H. Iwasaki, Ferroelectric and optical properties of $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ single crystals, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 34 (1973) 1639–1645. doi :10.1016/S0022-3697(73)80129-5. 33
- [70] J.E. Geusic, H.J. Levinstein, J.J. Rubin, S. Singh, L.G.V. Uitert, THE NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, *Applied Physics Letters*. 11 (1967) 269–271. doi :10.1063/1.1755129. 33
- [71] L.G.V. Uitert, S. Singh, H.J. Levinstein, J.E. Geusic, W.A. Bonner, A NEW AND STABLE NONLINEAR OPTICAL MATERIAL, *Applied Physics Letters*. 11 (1967) 161–163. doi :10.1063/1.1755079. 33
- [72] A.M. Glass, Investigation of the Electrical Properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ with Special Reference to Pyroelectric Detection, *Journal of Applied Physics*. 40 (1969) 4699–4713. doi :10.1063/1.1657277. 33
- [73] A.W. Warner, G.A. Coquin, J.L. Fink, Elastic and Piezoelectric Constants of $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, *Journal of Applied Physics*. 40 (1969) 4353–4356. doi :10.1063/1.1657197. 33
- [74] T. Yamada, Single crystal growth and piezoelectric properties of lead potassium niobate, *Applied Physics Letters*. 23 (1973) 213–214. doi :10.1063/1.1654862. 33

- [75] E. Castel, M. Josse, F. Roulland, D. Michau, L. Raison, M. Maglione, In-situ formation of barium ferrite in iron-doped “tetragonal tungsten bronze” : Elaboration of room temperature multiferroic composites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 321 (2009) 1773–1777. [33](#)
- [76] J. Ravez, A. Perron, J.P. Chaminade, P. Hagenmuller, L. Rivoallan, Etude des propriétés cristallographiques, diélectriques et d’optique non linéaire de quelques nouvelles phases de composition $\text{Ba}_x\text{Li}_{5-2x}\text{Nb}_{5(1-y)}\text{Ta}_{5y}\text{O}_{15}$ et de structure bronzes oxygénés de tungstène quadratiques, *Journal of Solid State Chemistry*. 10 (1974) 274–281. [33](#), [263](#)
- [77] B. Allouche, Y. Gagou, M.-A. Fremy, F. Le Marrec, M. El Marssi, Resistive switching in a (00 ℓ)-oriented $\text{GdK}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ thin film with tetragonal tungsten bronze type structure, *Superlattices and Microstructures*. 72 (2014) 35–42. doi :10.1016/j.spmi.2014.04.008. [33](#)
- [78] J. Koo, J.H. Jang, B.-S. Bae, Crystallization Behavior of Sol–Gel-Derived Strontium Barium Niobate Thin Films, *Journal of the American Ceramic Society*. 84 (2001) 193–199. [34](#)
- [79] Y. Xu, C.J. Chen, R. Xu, J.D. Mackenzie, Ferroelectric $\text{Sr}_{0.60}\text{Ba}_{0.40}\text{Nb}_2\text{O}_6$ thin films by the sol-gel process : Electrical and optical properties, *Phys. Rev. B*. 44 (1991) 35–41. [34](#)
- [80] M.J. Nystrom, B.W. Wessels, W.P. Lin, G.K. Wong, D.A. Neumayer, T.J. Marks, Non-linear optical properties of textured strontium barium niobate thin films prepared by metalorganic chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters*. 66 (1995) 1726–1728. [34](#)
- [81] Z. Lu, R.S. Feigelson, R.K. Route, S.A. DiCarolis, R. Hiskes, R.D. Jacowitz, Solid source MOCVD for the epitaxial growth of thin oxide films, *Journal of Crystal Growth*. 128 (1993) 788–792. [34](#)
- [82] M. Cuniot-Ponsard, J.M. Desvignes, B. Ea-Kim, E. Leroy, Radio frequency magnetron sputtering deposition of hetero-epitaxial strontium barium niobate thin films ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$), *Journal of Applied Physics*. 93 (2003) 1718–1724. [34](#)
- [83] C.-A. Jong, J.-Y. Gan, Crystallization of $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ Thin Films on LaNiO_3 Electrodes by RF Magnetron Reactive Sputtering, *Japanese Journal of Applied Physics*. 39 (2000) 545–550. [34](#)
- [84] S.S. Thöny, K.E. Youden, J.S.H. Jr, L. Hesselink, Growth of epitaxial strontium barium niobate thin films by pulsed laser deposition, *Applied Physics Letters*. 65 (1994) 2018–2020. [34](#)
- [85] H.-F. Cheng, C.-T. Hu, I.-N. Lin, Influence of Pt, RuO_2 and SrRuO_3 Intermediate Layers on Characteristics of ($\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}$) Nb_2O_6 Thin Films, *Japanese Journal of Applied Physics*. 36 (1997) 284–288. [34](#)
- [86] K. Kakimoto, H. Kakimoto, A. Baba, S. Fujita, Y. Masuda, Synthesis and dielectric properties of $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ formed by YAG laser ablation, *Journal of the European Ceramic Society*. 21 (2001) 1569–1572. [34](#)

- [87] A. Infortuna, P. Muralt, M. Cantoni, A. Tagantsev, N. Setter, Microstructural and electrical properties of (Sr,Ba)Nb₂O₆ thin films grown by pulsed laser deposition, *Journal of the European Ceramic Society*. 24 (2004) 1573–1577. [34](#)
- [88] A. Infortuna, P. Muralt, M. Cantoni, N. Setter, Epitaxial growth of (SrBa)Nb₂O₆ thin films on SrTiO₃ single crystal substrate, *Journal of Applied Physics*. 100 (2006) 104110. [34](#)
- [89] A.-D. Li, C.L. Mak, K.H. Wong, M.M.T. Ho, T.B. Tang, K.M. Yeung, et al., Effects of Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb₂O₆ Self-Template Layer on the Structural Properties of Sol-Gel Derived Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb₂O₆ Films, *Japanese Journal of Applied Physics*. 41 (2002) 6806–6809. [34](#)
- [90] C.L. Jia, J. Schubert, T. Heeg, S.B. Mi, H.Y. Chen, B. Joschko, et al., Tailoring the orientations of complex niobate films on perovskite substrates, *Acta Materialia*. 54 (2006) 2383–2391. [34](#)
- [91] K. Lin, H. Wu, F. Wang, Y. Rong, J. Chen, J. Deng, et al., Structure and Thermal Expansion in Tungsten Bronze Pb₂KNb₅O₁₅, *Dalton Trans.* (2014). doi :10.1039/C3DT53340A. [30](#)

Chapitre 2

Dépôt et caractérisation d'électrodes

DANS CE CHAPITRE, NOUS présentons les résultats de la croissance de différentes couches servant de couches tampons d'oxyde ou d'électrodes métalliques (inférieures ou supérieures). Cette étude permet d'optimiser les conditions d'élaboration des électrodes pour obtenir une interface adaptée pour la croissance de couches de structure TTB à étudier.

L'épaisseur de l'électrode déposée est un critère important dans cette étude, les électrodes devant avoir une épaisseur entre 50 et 100 nm. La présence des oscillations de Laïe, signature d'une bonne qualité cristalline, permet de déterminer le taux de dépôt du matériau et par conséquent, l'épaisseur de la couche.

2.1. Introduction

La qualité de l'interface électrode/diélectrique se révèle essentielle, surtout si les mécanismes de conduction dans le diélectrique sont limités par l'injection aux électrodes. Dans le cas où la conduction est limitée par le volume du diélectrique, l'état de l'interface et la présence éventuelle d'une couche interfaciale peuvent changer la répartition du champ électrique dans le volume du diélectrique et donc modifier les mécanismes de conduction. La nature même de l'électrode joue également un rôle important sur la valeur du courant de fuite puisque la nature du métal détermine la hauteur de barrière énergétique¹ que les porteurs de charges ont à franchir pour traverser le diélectrique.

1. $\Phi_b = W_f - \chi$, W_f étant le travail de sortie du métal et χ l'affinité électronique du diélectrique.

Afin de montrer l'impact de l'électrode sur les propriétés ferroélectriques, on représente sur la [figure 2.1](#) les cycles d'hystérésis $P(V)$ d'une couche mince de BaTiO_3 avec trois électrodes différentes. On remarque dans le cas du BaTiO_3 déposé sur le substrat $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ que seule une boucle résiduelle est observée. Cette réponse a été confirmée par de nombreux autres groupes de recherche [10, 11]. Le changement radical de la réponse ferroélectrique a été expliqué par les propriétés de l'interface $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}/\text{BaTiO}_3$; les auteurs montrent que cette interface représente une très faible barrière Schottky qui conduit à l'injection d'un courant très important lors de l'application du champ électrique.

Des électrodes comme Pt, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$, SrRuO_3 et $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ sont sans doute, les plus utilisées pour l'étude des ferroélectriques en couches minces. Il a été prouvé que Pt, SRO et ST:Nb présentent de meilleures propriétés en termes de réduction de champ de dépolariation ([sec. 1.3.2](#)) ainsi qu'en termes de fatigue ferroélectrique [1]. Dans cette perspective, nous allons présenter les résultats de l'élaboration de ces trois électrodes (SRO, LSCO et Pt) sur différents substrats.

2.2. Croissance de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ sur les substrats STO et MgO

La solution solide $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ est très étudiée car elle présente des propriétés structurales, électriques et magnétiques convenant à un grand nombre d'applications. La composition que nous utiliserons dans le cadre de ce travail correspondant à $x = 0,5$.

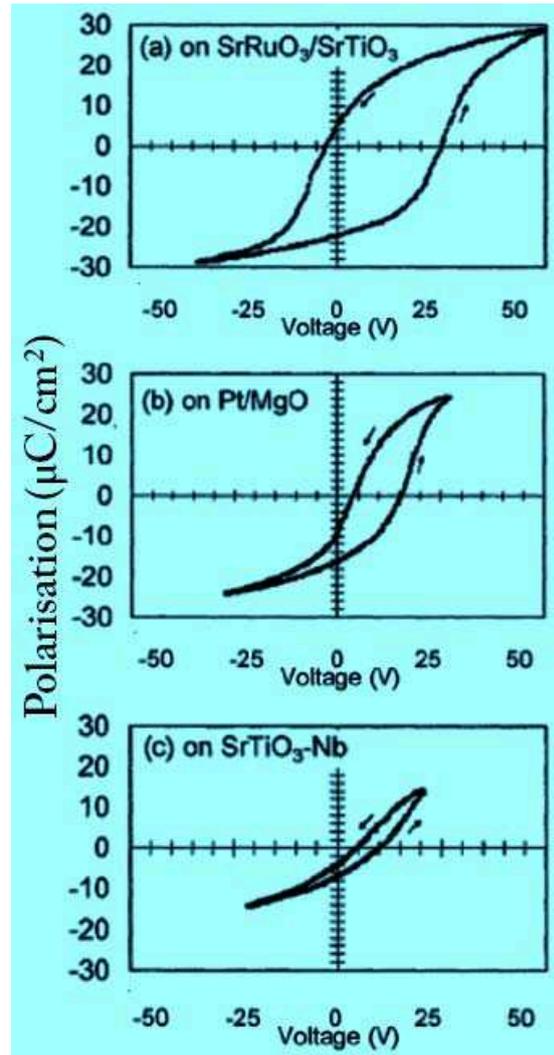


Figure 2.1. – Cycles d'hystérésis $P = f(V)$ de couches minces épitaxiées de BaTiO_3 de 410 nm d'épaisseur déposées sur (a) $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$, (b) Pt/MgO et (c) SrTiO_3 dopé au Nb. L'électrode supérieure est du Pt dans les trois cas. Image adaptée de [5].

$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ (LSCO) est un oxyde métallique de structure pérovskite (ABO_3) complexe [15]. En effet, contrairement aux structures perovskite simples, le site A dans le cas de LSCO est occupé par les ions La^{3+} et Sr^{2+} . Le site B est occupé par le cobalt ² Co^{3+} . Il en résulte la formule $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ assurant la conductivité du LSCO. La stoechiométrie en oxygène est aussi un point clé qui impacte les propriétés magnétiques.

À l'état massif, LSCO cristallise dans une structure cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (N° 221) [12] avec un paramètre de maille $a_{\text{LSCO}} = 3,805 \text{ \AA}$. Toutefois, l'effet Jahn–Teller conduit à une distorsion rhomboédrique avec un groupe d'espace $R\bar{3}c$ (N° 167) [15]. Il est connu que ce type de distorsion se produit surtout pour des faibles taux de substitution, soit x inférieur à 0,3 [1].

Ce matériau (LSCO) est largement utilisé en tant qu'électrode pour l'étude de couches d'oxydes ferroélectriques. Son intérêt est lié à sa structure à octaèdres oxygénés d'une part, et son adaptation avec des matériaux de structure différente tel que l'oxyde de magnésium MgO d'autre part.

Le composé LSCO a une résistivité à température ambiante d'environ $15 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Son coefficient de dilatation thermique est de $2,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Les conditions de dépôt utilisées pour la croissance par ablation laser des couches de LSCO sont récapitulées dans le [Tableau 2.1](#).

Substrats	(001) SrTiO_3 , (001) MgO
Cible (céramique)	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$
Température du substrat	750 °C
Pression d'oxygène	0,3 mbar
Fréquence des tirs laser	3 Hz
Distance cible-substrat	4,5 cm
Densité d'énergie du laser	1,9 J/cm ²

Table 2.1. – Récapitulatif de conditions de dépôt de couches minces de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ par ablation laser.

2.2.1. Croissance sur le substrat SrTiO_3

Le titanate de strontium SrTiO_3 (STO) présente une structure perovskite simple. Au-dessus de $T_C = -166 \text{ °C}$, il cristallise dans une structure cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ ($a_{\text{STO}} = 3,905 \text{ \AA}$).

2. Peut avoir plusieurs degrés d'oxydation : +1, +2, +3 et +4.

Ce substrat a un paramètre de maille compris entre celui de LSCO et celui de SRO ce qui favorise une facile croissance de ces deux matériaux en couche mince. Cette compatibilité de structure a permis d'observer les oscillations de Laüe (voir [figure 2.2\(b\)](#)), ce qui a été très utile pour la détermination des épaisseurs.

Ce substrat possède une permittivité relative ε_r de l'ordre de 150 et une largeur de bande interdite E_g d'environ 3,3 eV [8]. Son coefficient de dilatation thermique au-dessus de $T_C = -166$ °C est de 10^{-5} K⁻¹.

La [figure 2.2\(a\)](#) montre le diffractogramme $\theta - 2\theta$ en échelle semi-logarithmique d'une couche mince de LSCO déposée sur un substrat de STO. Ce diffractogramme montre que la couche est orientée selon l'axe \vec{c} . Aucune orientation supplémentaire ou phase secondaire n'a été observée. Les trois ordres de diffraction ; (001), (002) et (003) sont visibles sur ce diagramme. Sur ce même diagramme, des oscillations de Laüe ont pu être observées de part et d'autre des deux pics de diffraction, (001) et (002) de LSCO.

Étant donné que toutes les optimisations ont été réalisées sur la raie (002) du substrat, les raisonnements à venir seront relatifs à la réflexion (002) des différents substrats. Cela permet de comparer la qualité cristalline de chacune des couches minces, déposées sur un substrat de STO ou de MgO. Ce choix est nécessaire car les conditions d'extinction imposées par le groupe d'espace entraînent l'absence du pic (001) sur les diagrammes de diffraction du substrat MgO.

La simulation de ces oscillations a permis de calculer un paramètre de maille hors plan de LSCO $c_{LSCO} = 3,778$ Å. Celui-ci est légèrement inférieur à celui du massif et indique que la couche de LSCO subit des contraintes en tension dans le plan du substrat, associées à une diminution du paramètre de maille hors plan, en supposant une conservation de volume.

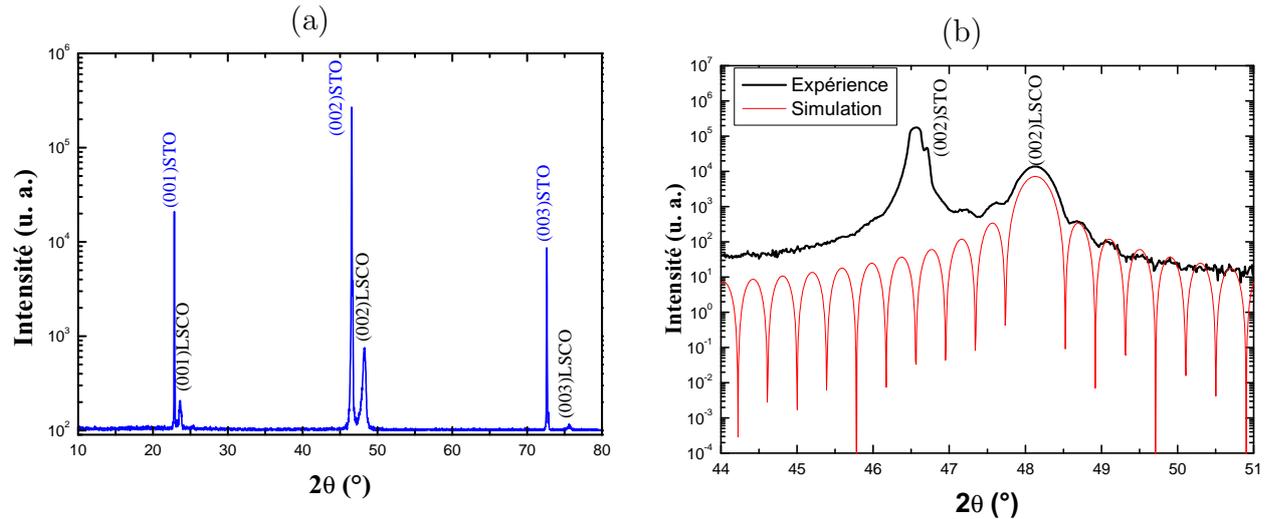


Figure 2.2. – Diagramme de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ réalisé sur une couche mince de LSCO de 24,5 nm d'épaisseur déposée sur le substrat STO (a). Zoom sur le pic (002)LSCO pour l'observation des oscillations de Laüe (b). En rouge : la simulation de ces oscillations obtenue pour une distance interréticulaire $d = 3,778 \text{ \AA}$, et un nombre de cellules $N = 65$.

La [figure 2.3](#) présente en échelle linéaire, les profils (002) du substrat STO et de la couche mince de LSCO. La raie (002)LSCO semble être parfaitement symétrique. En revanche, sa largeur à mi-hauteur est environ six fois plus élevée que celle du substrat. Rappelons que cette largeur à mi-hauteur peut être corrélée à la taille des cristallites ([équation A.6](#)), selon l'axe \vec{c} dans ce cas précis. La taille des cristallites étant inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, LSCO semble avoir des cristallites plus petits selon la direction de croissance, en comparaison du substrat.

Afin de vérifier la mosaïcité dans cette couche de LSCO, nous avons réalisé des balayages en ω «rocking curve» sur les pics de diffraction (002) de STO et de LSCO ([figure 2.3](#)). On remarque que les largeurs à mi-hauteur sont du même ordre de grandeur, ce qui montre que la couche de LSCO a une mosaïcité comparable à celle du substrat.

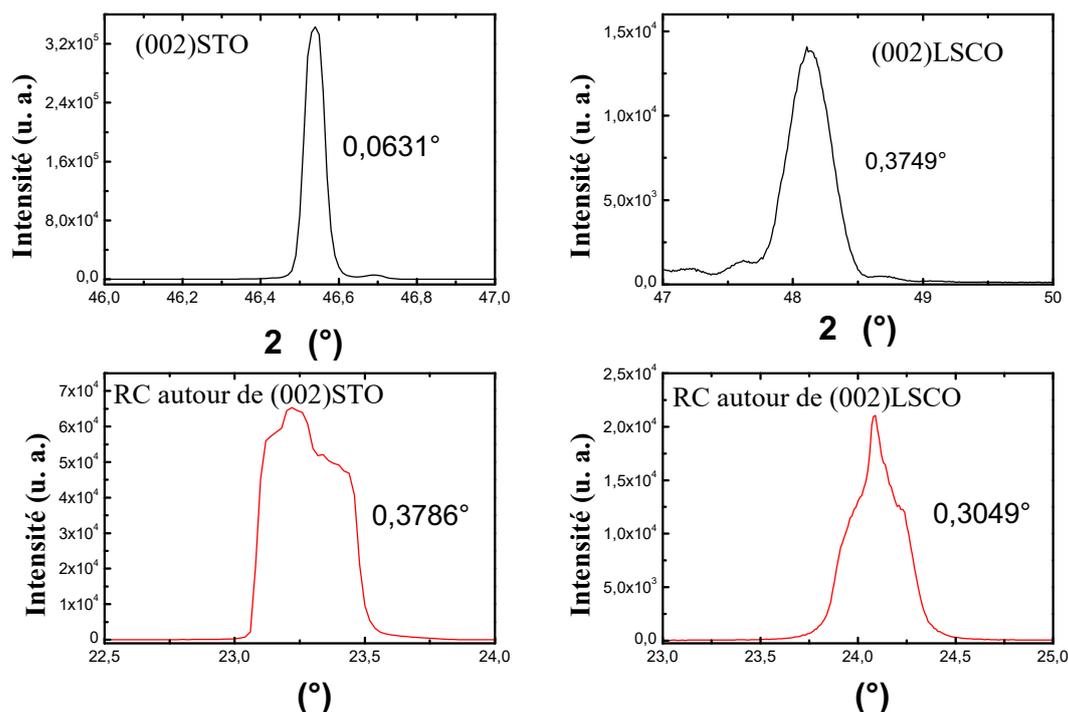


Figure 2.3. – Balayages en 2θ et en ω autour des raies (002) du substrat et de LSCO.

L'état de surface des échantillons a systématiquement été contrôlé par la technique RHEED. La figure 2.4 présente le cliché RHEED réalisé selon la direction [100] du substrat de STO avant (a) et après (b) le dépôt. Le substrat présente, comme prévu, des lignes parallèles et fines. De même, le diagramme RHEED obtenu sur la couche de LSCO est très comparable à celui du substrat : on observe des lignes de même finesse que celles du substrat et parfaitement parallèles. Ceci indique une surface de LSCO lisse et ordonnée d'un point de vue cristallographique.

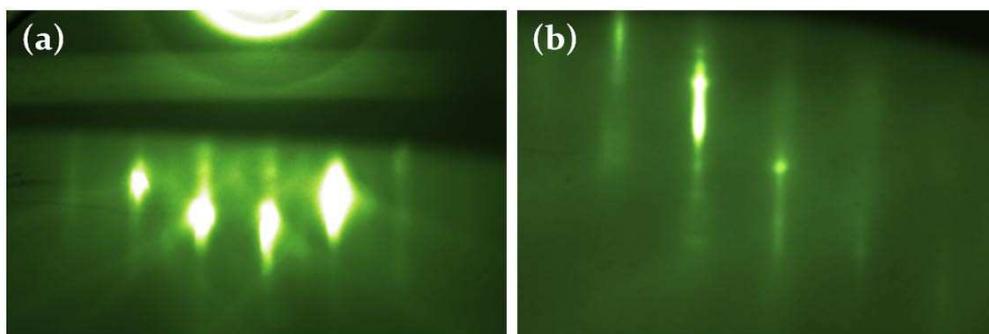


Figure 2.4. – Diagrammes de diffraction RHEED réalisés selon l'azimut [100]STO sur a) : le substrat de STO, b) : la couche de LSCO.

Ces qualités de surface que nous venons d'attribuer à la surface de LSCO ont été confirmées par AFM. En effet, comme le montre la [figure 2.5](#), la couche de LSCO présente une surface assez lisse ; une rugosité moyenne $R_{\text{rms}}=33 \text{ \AA}$ a été mesurée. Sur cette figure nous présentons deux images AFM enregistrées dans le même mode topographique pour deux étendues de balayage différentes : $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (a) et $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ (b). On remarque des défauts (gouttelettes et trous) par endroit dans l'image (b).

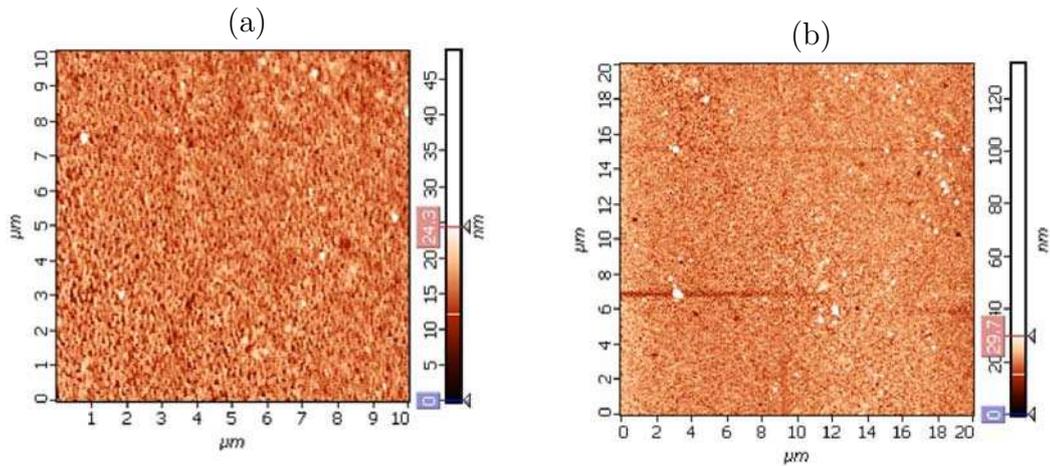


Figure 2.5. – Images AFM de la surface d'une couche mince de LSCO/STO, réalisées à température ambiante en mode contact. Les deux images sont enregistrées dans le même mode topographique pour deux étendues de balayage différentes : $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (a) et $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ (b).

2.2.2. Croissance sur le substrat (001)MgO

L'oxyde de magnésium (MgO) est bien connu pour les applications hyperfréquences [4]. Il présente des pertes diélectriques très faibles ($\tan \delta < 10^{-5}$ à 77 K et 1 GHz) [16]. Sa permittivité diélectrique ($\epsilon_r = 10$) est indépendante de la température et son coefficient de dilatation thermique pour des températures supérieures à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ est de $1,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

L'oxyde métallique MgO est un isolant qui possède une structure cubique de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (N° 225) et de paramètre de maille $a_{\text{MgO}} = 4,213 \text{ \AA}$. Le substrat de MgO est adapté à l'étude des propriétés optiques de couches minces, car il est transparent dans le visible et n'est pas actif en spectroscopie Raman³. Le substrat MgO présente une grande stabilité chimique en fonction de la température et par conséquent est largement utilisé pour les études de transitions de phase.

La [figure 2.6\(a\)](#) présente le diagramme de diffraction des rayons X obtenu en configuration $\theta - 2\theta$ sur une couche mince de LSCO d'environ 25 nm d'épaisseur et déposée sur le substrat

3. MgO pourrait présenter un spectre Raman résonnant ou hyper-Raman.

de MgO. Ce diagramme, en échelle semi-logarithmique, montre l'unique orientation hors plan (00ℓ) de la couche de LSCO. Aucune orientation supplémentaire ou phase secondaire n'a été observée, jusqu'à 100 nm d'épaisseur. Les trois ordres de diffraction (001), (002) et (003) sont visibles sur ce diagramme.

Les oscillations de Laue n'ont pas été observées sur ce substrat même en diminuant l'épaisseur de la couche de LSCO. Ceci s'explique par l'affinité chimique entre les deux matériaux, d'une part, et par le désaccord de paramètres de mailles, d'autre part.

Le paramètre de maille hors plan de la couche de LSCO, déduit du diagramme $\theta - 2\theta$ est de $c_{\text{LSCO}} = 3,815 \text{ \AA}$; ce paramètre étant légèrement supérieur à celui du massif ($c = 3,805 \text{ \AA}$). Cela signifie que la couche de LSCO subit des contraintes en compression dans le plan, associées à une augmentation du paramètre de maille hors plan, en supposant une conservation de volume.

Rappelons que le désaccord de paramètres de maille entre LSCO et MgO est très important, environ $-9,68\%$ ⁴. Malgré cela, LSCO parvient à croître sur le substrat de MgO tout en conservant une qualité cristalline comparable à celle obtenue sur le substrat STO.

La [figure 2.6](#) (b), présente en échelle linéaire, les deux profils (002) du substrat MgO et celui de la couche de LSCO. La raie (002)LSCO semble être aussi symétrique que celle du substrat mais présente une largeur à mi-hauteur environ douze fois plus importante.

Pour analyser la mosaïcité selon l'axe c de la couche de LSCO, des balayages en ω autour des pics de diffraction (002) de MgO et de LSCO ([figure 2.6](#)(b)) ont été réalisés. On remarque que les largeurs à mi-hauteur sont du même ordre de grandeur, ce qui montre que la couche de LSCO est d'une mosaïcité comparable à celle du substrat.

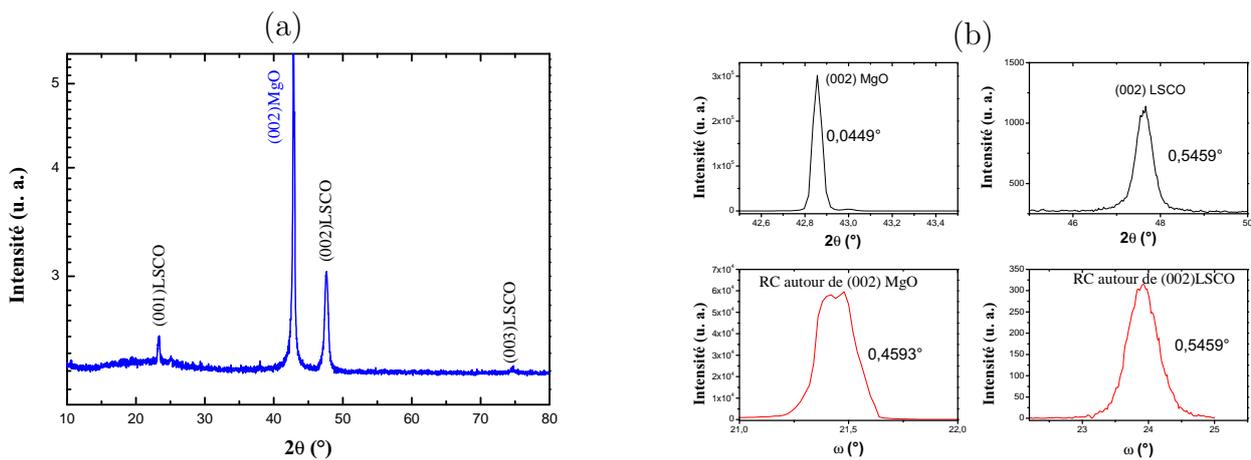


Figure 2.6. – Caractérisation structurale d'une couche mince de LSCO d'environ 25 nm d'épaisseur, déposée par ablation laser sur le substrat de MgO.

(a) Le diagramme semi-logarithmique de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$. (b) Pics de diffraction (002) en géométrie $\theta - 2\theta$ pour MgO et LSCO et balayages en ω autour de ces mêmes réflexions.

4. Cela est la limite d'une relation d'épitaxie (voir P. 39) d'après [13].

La surface de la couche mince de LSCO a été contrôlée par RHEED, à la fin du dépôt. La [figure 2.7](#) présente le cliché RHEED réalisé à température ambiante selon l'azimut $[100]\text{MgO}$ du substrat et de la couche mince de LSCO. Ce diagramme RHEED obtenu sur la couche de LSCO est très comparable à celui obtenu sur la même couche déposée sur le substrat STO. On remarque des lignes fines et parallèles indiquant une surface assez lisse.

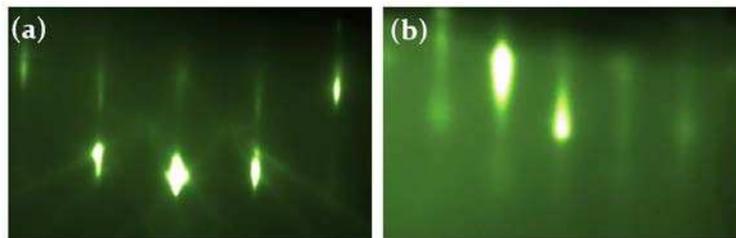


Figure 2.7. – Diagrammes de diffraction RHEED réalisés selon l'azimut $[100]\text{MgO}$ respectivement sur le substrat de MgO (a) et sur la couche de LSCO (b).

Par AFM, nous avons mesuré une rugosité moyenne $R_{\text{rms}}=25 \text{ \AA}$. Les images topographiques AFM de la [figure 2.8](#) obtenues en mode contact, à température ambiante, montrent une distribution très homogène de grains de même taille. On note l'absence de grosses gouttelettes, comme c'est souvent le cas lors de dépôt par ablation laser.

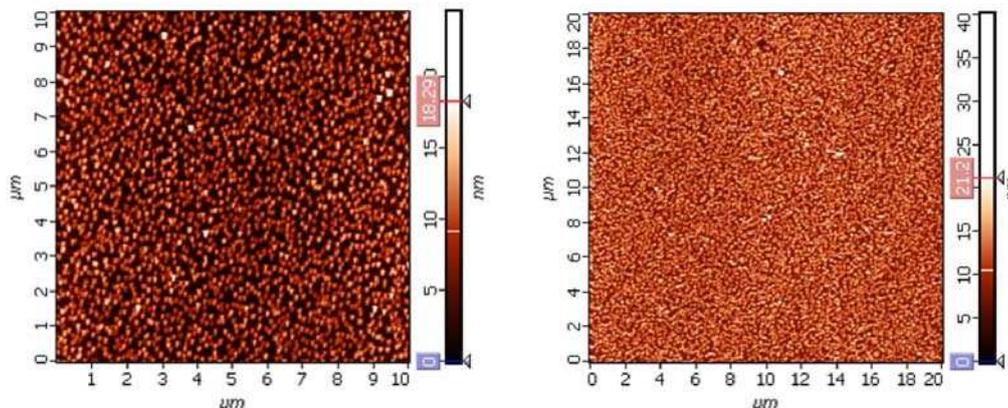


Figure 2.8. – Images topographiques AFM de la surface d'une couche mince de LSCO/MgO, réalisées à température ambiante en mode contact pour deux résolutions différentes.

Malgré le désaccord de paramètres de maille très important entre LSCO et MgO, de l'ordre de $-9,6\%$, la croissance de LSCO sur le substrat de MgO semble être très cohérente, ce qui pourrait s'expliquer par :

- La relaxation des contraintes dès les premières monocouches avec l'apparition de dislocations à l'interface couche-substrat [14].
- Le coefficient de dilatation thermique de LSCO qui est largement supérieur à celui de MgO, ce qui devrait se traduire par la présence de contraintes en tension imposées par le substrat lors du refroidissement (le désaccord de coefficients de dilatation thermique entre LSCO et MgO est d'environ $76,92\%$).

2.3. Croissance de SrRuO₃ sur les substrats de STO et MgO

Le matériau métallique SrRuO₃ (SRO) présente une structure perovskite simple. Dans ce composé le site A est occupé par les ions Sr²⁺, tandis que le site B, le cœur de l'octaèdre BO₆, est occupé par les ion Ru⁴⁺.

L'oxyde SRO possède de très bonnes propriétés en termes de conduction électrique, avec une résistivité à température ambiante de 310 μΩ.cm [2] et un travail de sortie de 5,2 eV [6]. En outre, à l'état massif, il cristallise dans une structure orthorhombique de groupe d'espace *Pbnm* (N° 62) avec les paramètres de maille $a = 5,567 \text{ \AA}$, $b = 5,530 \text{ \AA}$ et $c = 7,8446 \text{ \AA}$. Cette structure peut être décrite dans une maille pseudo-cubique avec un paramètre de maille $a=3,930 \text{ \AA}$ [3]. Par conséquent, le paramètre de maille est très proche celui du substrat STO.

Les conditions de dépôt de SRO par ablation laser sont récapitulées dans le [Tableau 2.2](#).

Substrats	(001)SrTiO ₃ , (001)MgO
Cible	Céramique SrRuO ₃ stœchiométrique
Température du substrat	700 °C
Pression d'oxygène	0,3 mbar
Fréquence des tirs laser	3 Hz
Distance cible-substrat	4 cm
Densité d'énergie du laser	1,9 J/cm ²

Table 2.2. – Récapitulatif des conditions de dépôt de SrRuO₃ par ablation laser.

2.3.1. Croissance sur le substrat (001)SrTiO₃

La [figure 2.9\(a\)](#) présente le diagramme de diffraction de rayons X enregistré en géométrie $\theta - 2\theta$ pour une couche de SRO déposée sur STO. On remarque que seules les réflexions (00ℓ) relatives à SRO et au substrat STO apparaissent sur ce diagramme. L'agrandissement autour du pic (002)SRO ([figure 2.9\(b\)](#)) montre des oscillations de Laüie, de part et d'autre du pic (002)SRO ce qui prouve d'abord que la couche est de bonne qualité cristalline et ensuite, permet de calculer le paramètre de maille et l'épaisseur de la couche. Le paramètre de maille hors-plan de la couche de SRO vaut 3,941 Å. La courbe en rouge sur la même figure représente le résultat de simulation de ces oscillations obtenue pour une distance interréticulaire $d = 3,941 \text{ \AA}$, et un nombre de cellules $N = 107$.

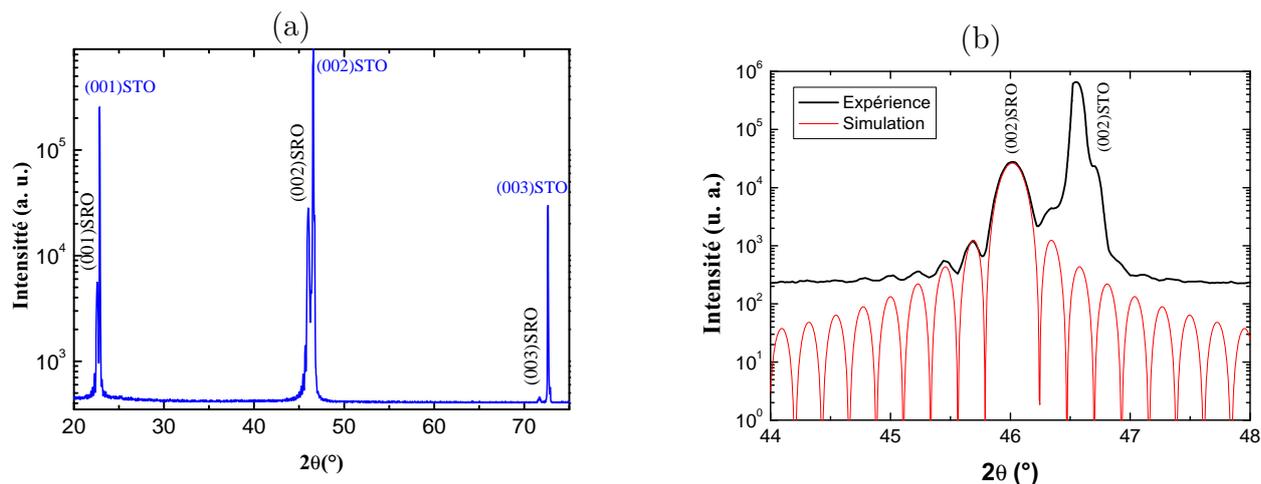


Figure 2.9. – (a) Diagramme semi-logarithmique de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ obtenu sur une couche de SRO de 42,1 nm d'épaisseur. (b) Agrandissement autour de la réflexion (002)SRO pour l'observation des oscillations de Laüe.

La courbe en rouge, représente la simulation des oscillations de Laüe obtenue pour une distance interréticulaire $d = 3,941 \text{ \AA}$, et un nombre de cellules $N = 107$.

Ces observations ont été confirmées par les résultats de balayages en ω réalisés autour de la réflexion (002) de SRO (figure 2.10). La largeur à mi-hauteur obtenue sur cette réflexion est comparable à celle mesurée sur le substrat de STO, de très bonne qualité cristalline (pris comme référence).

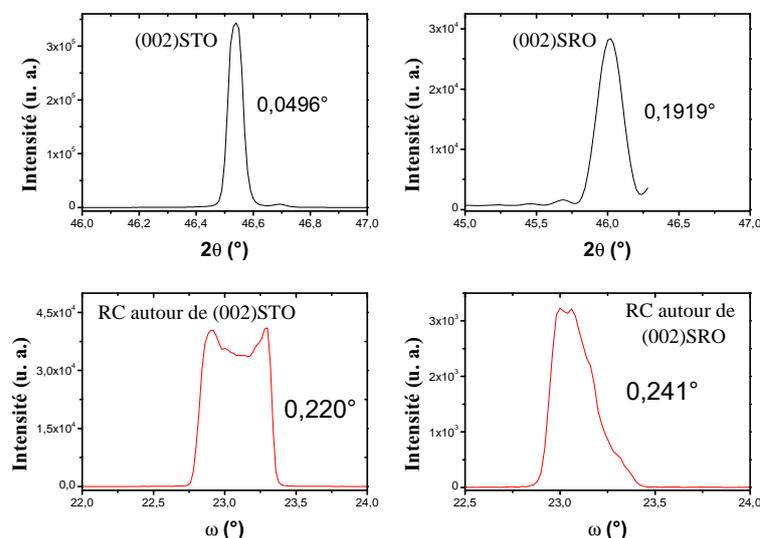


Figure 2.10. – Balayages en 2θ et en ω autour des raies (002) du substrat et de SRO.

La figure 2.11 présente le cliché RHEED réalisé selon la direction [100] du substrat de STO avant (a) et après (b) le dépôt. Le substrat présente des lignes parallèles et fines avec quelques lignes de Kikuchi (sec. A.2.1.1), signature d'une surface de bonne qualité cristalline et de rugosité très faible. De même, le diagramme de diffraction RHEED obtenu sur la couche de

SRO est constitué de lignes aussi fines que celles du substrat. Sur ce dernier, sont également visibles les lignes de Kikuchi et même le premier cercle de Laüe (sec. A.2.1), indiquant une couche de très bonne qualité cristalline. Cela est sans doute lié au faible désaccord de paramètre de maille existant entre SRO et STO d'une part, et à la similarité de la composition chimique d'autre part.

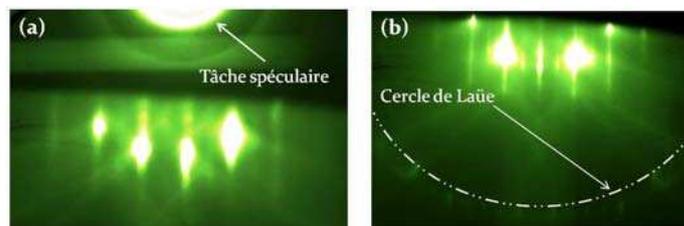


Figure 2.11. – Diagrammes de diffraction RHEED réalisés selon l'azimut $[100]_{ST}$ respectivement, sur (a) le substrat de STO et (b) la couche de SRO.

La surface de SRO a été étudiée par AFM en mode topographie (figure 2.12). On observe une surface homogène et exempte de gouttelettes, avec une croissance colonnaire de grains de même taille. Une rugosité moyenne de $R_{rms}=3,90 \text{ \AA}$ a été mesurée ; cette rugosité est dix fois plus faible que celle obtenue sur les couches de LSCO (déposées sur le même substrat).

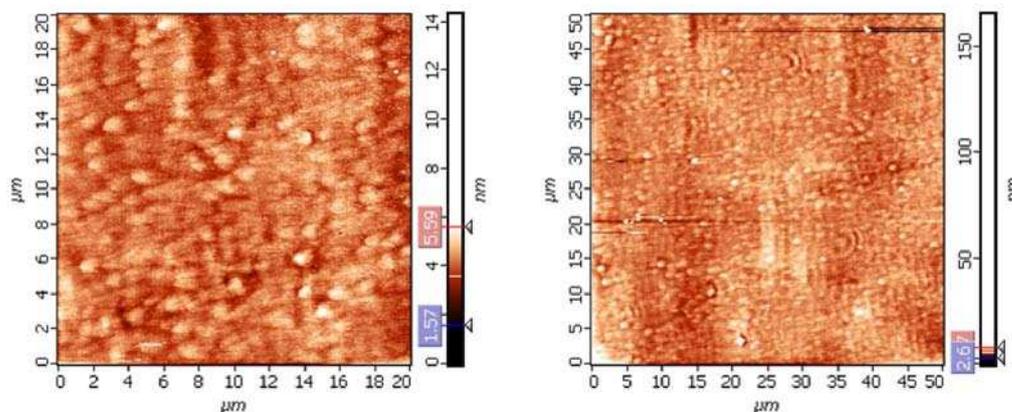


Figure 2.12. – Images AFM de la surface d'une couche mince de SRO/STO, réalisées à température ambiante en mode topographique pour deux résolutions différentes.

2.3.2. Croissance sur le substrat $(001)MgO$

Compte tenu du désaccord de paramètre de maille entre SRO et MgO (-7,21 %), SRO ne croît pas facilement sur le substrat de l'oxyde de magnésium. Wan et al [4] ont élaboré des

couches minces de SRO par ablation laser sur le substrat de MgO. Ces auteurs montrent par la technique RHEED que SRO a une surface très rugueuse (nuage de points observé par RHEED). Par diffraction de rayons X, ils ont également montré que ces couches étaient composées de trois types de domaines d'orientation. La raison de cette mauvaise croissance cristalline a été attribuée au désaccord de paramètres à l'interface couche/substrat. Dans cette étude, une résistivité à température ambiante de 300 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ a été reportée [4], ce qui leur a permis de choisir SRO comme électrode.

En réponse à cette étude, il convient d'introduire une fine couche de LSCO entre SRO et le substrat MgO, une couche tampon de quelques couches atomiques pour amortir la différence importante existant entre ces deux matériaux, tant d'un point de vue structure, que de la composition chimique. En effet, LSCO présente un désaccord de paramètres de maille avec MgO similaire à celui entre MgO et SRO, mais celui-ci croît assez facilement sur le substrat MgO comme nous l'avons indiqué au paragraphe [sec. 2.2.2](#).

La [figure 2.13](#) montre le diagramme de diffraction de rayons X en mode $\theta - 2\theta$ obtenu sur une couche mince de SRO d'environ 50 nm d'épaisseur, déposée sur un substrat de MgO tamponné par une fine couche de LSCO d'environ 4 nm d'épaisseur. Compte tenu de sa faible épaisseur, la couche de LSCO ne peut être détectée par diffraction de rayons X, mais celle-ci devrait être orientée (001) car elle a été déposée dans les mêmes conditions que celles utilisées précédemment et permettant une croissance (001) ([Tableau 2.1](#)).

On remarque sur la [figure 2.13](#) que seules les réflexions (00 ℓ)SRO sont visibles : la couche de SRO croît avec une seule orientation hors plan. Les trois harmoniques (001), (002) et (003) sont visibles sur ce diagramme et aucune phase secondaire n'a été observée.

Le paramètre de maille hors plan de SRO a été déterminé en utilisant la relation de Bragg et vaut $c = 3,902 \text{ \AA}$. La couche de SRO subit donc une diminution du paramètre de maille hors plan. La couche de SRO subit des contraintes en tension dans le plan, compatible avec le désaccord de paramètre de maille.

Sur la [figure 2.13\(b\)](#) sont représentés en échelle linéaire les deux profils de la raie (002) du substrat et de la couche de SRO. La raie (002)SRO présente un profil assez symétrique et une largeur à mi-hauteur environ cinq fois plus grande que celle du substrat.

Sur la même figure sont représentés les balayages en ω réalisés autour de ces mêmes pics. La mosaïcité de la couche de SRO, selon la direction de croissance, est environ 2,7 fois plus importante que celle du substrat. Ce résultat montre également que la mosaïcité⁵ est 3,5 fois plus grande que celle obtenue pour SRO/STO.

L'intégration d'une fine⁶ couche de LSCO a permis néanmoins d'améliorer la croissance de SRO sur le substrat MgO. Contrairement aux études de Wan *et al.* [4], nous avons obtenu

5. Largeur à mi-hauteur du pic de balayage en ω autour de la raie (002).

6. Une couche d'environ 4 nm d'épaisseur.

une seule orientation de SRO dans le plan, soit une épitaxie cube-sur-cube. L'orientation de SRO dans le plan du substrat sera étudiée dans le [chapitre 3](#) par des balayages en Φ ([figure 3.17](#)) pour confirmer cette épitaxie.

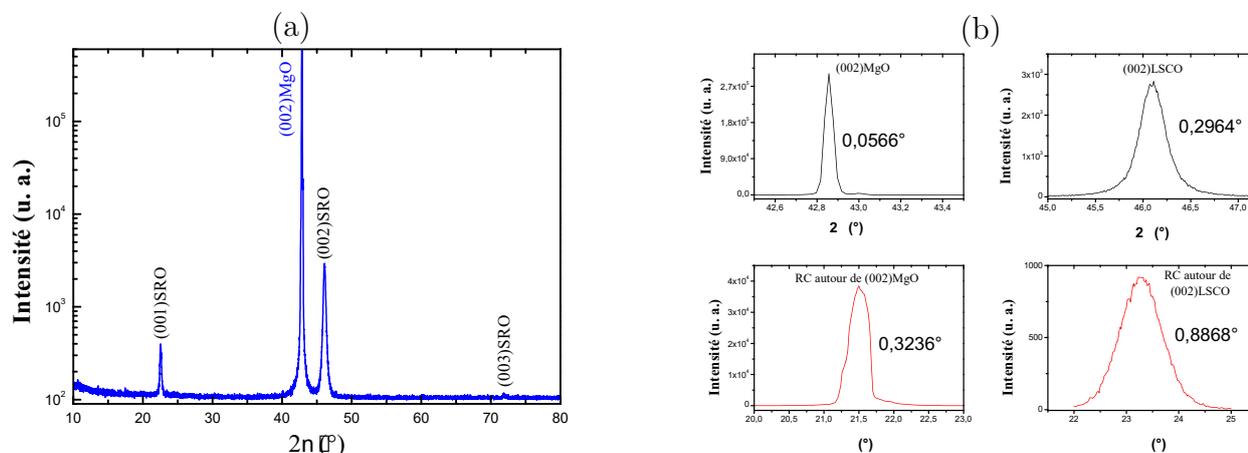


Figure 2.13. – Diagramme de diffraction de rayons X : (a) en géométrie $\theta - 2\theta$ pour une couche de SRO d'environ 50 nm d'épaisseur déposée sur LSCO/MgO. (b) Balayages en 2θ et en ω sur les raies (002) du substrat MgO et de la couche de SRO.

La [figure 2.14](#) présente les clichés RHEED réalisés selon l'azimut $[100]$ du substrat de MgO avant (a) et après (b) le dépôt. Le substrat présente des lignes parallèles et fines indiquant une surface lisse. En outre, le cliché RHEED relatif à la couche de SRO est constitué aussi de lignes parfaitement parallèles, indiquant une surface assez lisse. Sur ces lignes, on note la présence de points de renforcements; la qualité cristalline de SRO semble moindre en comparaison des deux substrats MgO et STO. La flèche blanche sur la [figure 2.14\(b\)](#) montre la continuité de la trace du cercle de Laüé observable dans le cas de la couche de SRO .

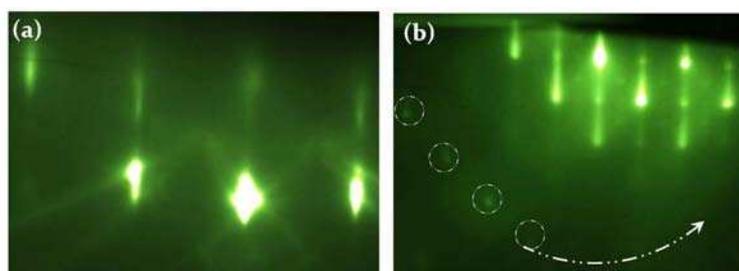


Figure 2.14. – Diagrammes de diffraction RHEED réalisés selon l'azimut $[100]$ MgO respectivement sur (a) le substrat de MgO et (b) la couche mince de SRO.

La [figure 2.15](#) montre les images topographiques obtenues par AFM sur la surface de SRO, pour deux résolutions différentes. On observe une surface homogène avec la présence de quelques gouttelettes. Une rugosité moyenne de $R_{\text{rms}}=24 \text{ \AA}$ a été mesurée.

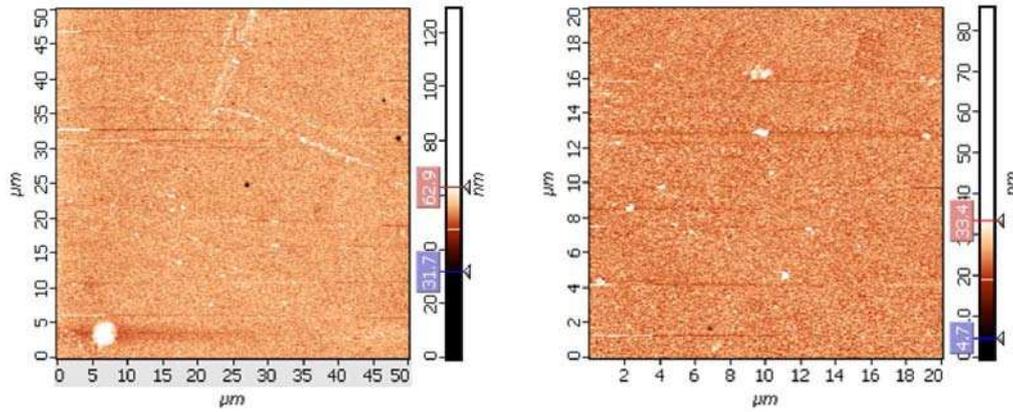


Figure 2.15. – Images AFM de la surface d’une couche mince de SRO, réalisées à température ambiante en mode contact pour deux résolutions différentes.

2.4. Croissance du platine (Pt) sur les substrats STO, MgO et GG

Le platine (Pt) fait partie des métaux nobles qui ne s’oxydent pas. Il cristallise dans une structure cubique à faces centrées décrite par le groupe d’espace $Fm\bar{3}m$ (N° 225), avec un paramètre de maille $a_{Pt}=3,924 \text{ \AA}$. Le platine possède un travail de sortie de 5,7 eV [6] et une résistivité électrique à température ambiante de $9,4 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ [7].

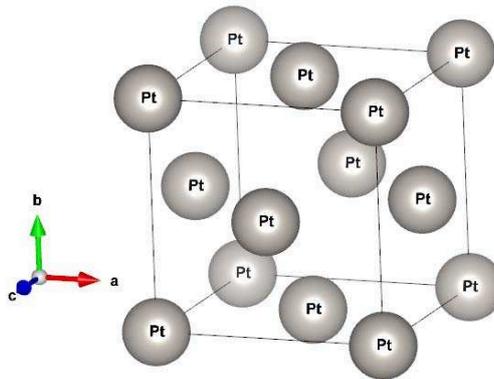


Figure 2.16. – Maille cubique à faces centrées de Pt.

L’orientation préférentielle du platine est (111), car les plans (111) sont les plus denses. Le plan réticulaire (111) du platine est défini par les deux directions cristallographiques $[1\bar{1}0]$ et $[11\bar{2}]$. Une projection de ce plan très dense est représentée sur la [figure 3.52](#).

Le platine a été déposé par PLD à partir d’une cible de platine métallique pure, sur quatre substrats différents : (001)STO, (111)STO, (001)MgO et (001)GG. Les conditions de dépôt

du Pt sur ces différents substrats restent les mêmes sauf la température, et sont résumées dans le [Tableau 2.3](#) ci-après :

Substrats	(001)SrTiO ₃ , (111)SrTiO ₃ , (001)MgO, (001)Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂
Cible	Pt
Température du substrat	25 °C, 400 °C
Pression d'oxygène	10 ⁻⁶ mbar
Fréquence des tirs laser	10 Hz
Distance cible-substrat	2,5 cm
Densité d'énergie du laser	2,5 J/cm ²

Table 2.3. – Récapitulatif des conditions de dépôt de Pt par ablation laser.

2.4.1. Croissance sur le substrat (001)STO

La [figure 2.17\(a\)](#) représente le diagramme de diffraction de rayons X en mode $\theta - 2\theta$ obtenu sur une couche mince de Pt/STO déposée à température ambiante et montrant une seule orientation (111) de la couche. On observe sur la [figure 2.17\(b\)](#) quelques oscillations de part et d'autre de cette réflexion, indiquant une bonne qualité cristalline. En revanche, une mosaïcité importante a été mise en évidence par un balayage en ω ($\Delta\omega = 2,787^\circ$), comme le montre la [figure 2.18](#).

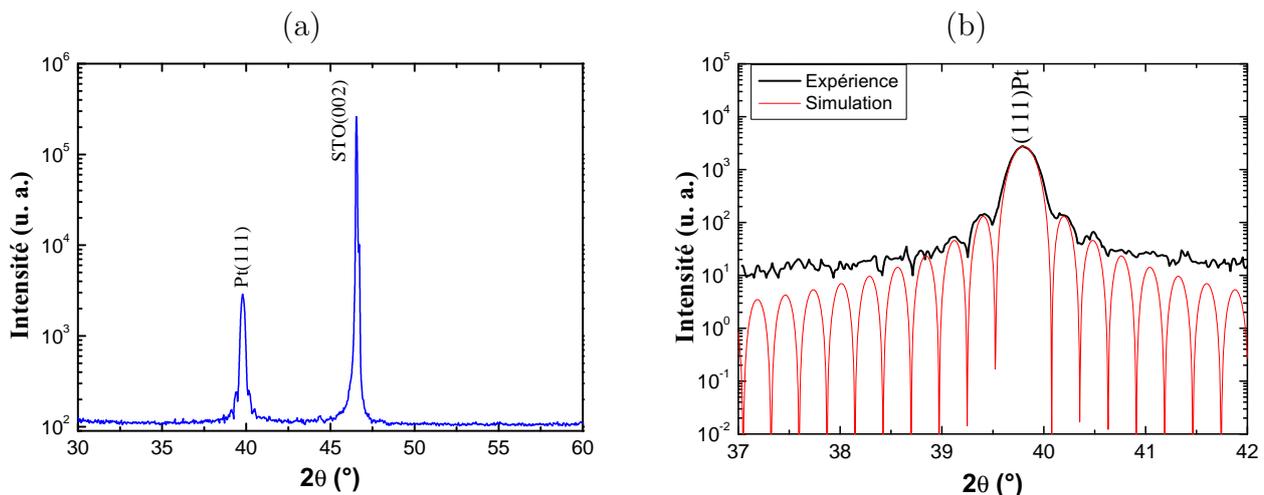


Figure 2.17. – (a) Diagramme semi-logarithmique de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ obtenu sur une couche de Pt d'environ 33,9 nm d'épaisseur déposée sur le substrat (001)STO. (b) Agrandissement autour de la réflexion (111)Pt pour l'observation des oscillations de Laüe. La courbe en rouge montre le résultat de simulation des oscillations de Laüe obtenu pour $d_{111} = 2,263 \text{ \AA}$, et un nombre de cellules $N = 150$.

Le paramètre de maille du platine a été déterminé en supposant que ce dernier conserve sa structure cubique. L'ajustement du profil du pic (111)Pt (figure 2.17) a permis d'obtenir une distance interréticulaire $d_{111} = 2,263 \text{ \AA}$ selon la direction [111]. On en déduit un paramètre de maille de $c_{Pt} = 3.919 \text{ \AA}$.

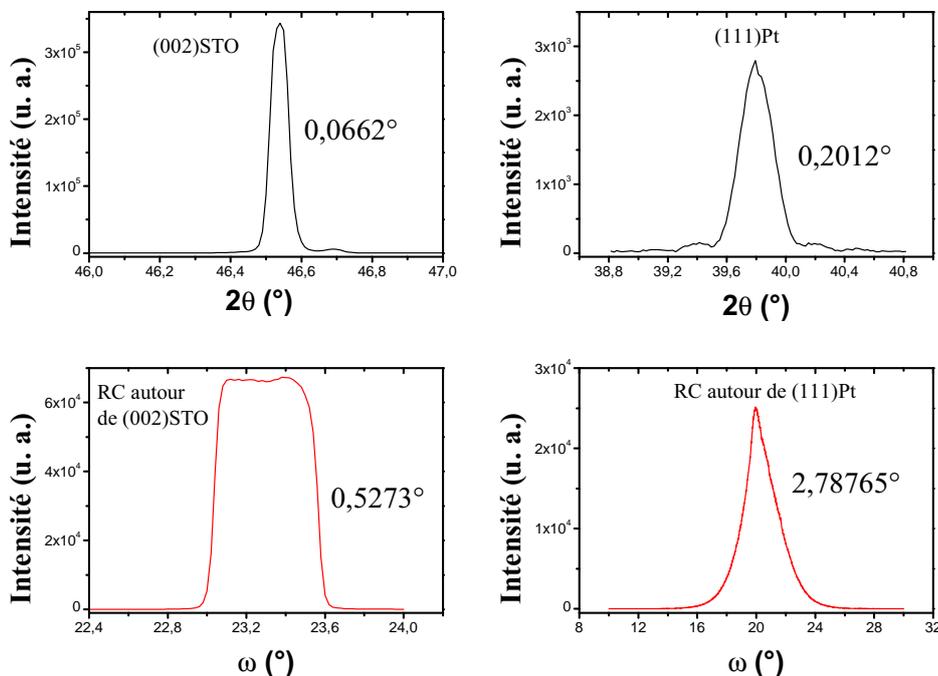


Figure 2.18. – Balayages en 2θ et en ω autour des raies (002) du substrat et (111) du Pt.

La figure 2.19 montre les diagrammes RHEED obtenus selon l'azimut [100] du substrat. On observe sur la figure 2.19(a) des lignes de Kikuchi (sec. A.2.1) et un cercle de Laüe indiquant la très bonne qualité de la surface du substrat. La figure 2.19(b) représente le diagramme RHEED obtenu sur la couche de Pt et montre une moins bonne qualité de surface par rapport au substrat. Sa surface est tout de même de bonne qualité avec des lignes fines et parfaitement parallèles, malgré la mosaïcité élevée observée dans cette couche.

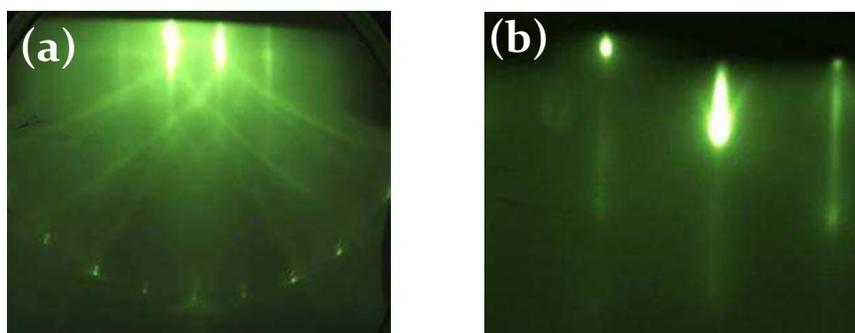


Figure 2.19. – Diagrammes de diffraction RHEED obtenus selon l'azimut [100] sur (a) le substrat STO avant le dépôt et (b) une couche mince de (111)Pt d'environ 33 nm d'épaisseur.

Le paramètre de maille de platine n'est pas très différent de celui du substrat STO, mais le fait que le Pt croisse avec l'orientation (111), le désaccord de paramètre de maille devient plus important, ce qui expliquerait la mosaïcité observée. Afin de contourner ce problème et obtenir des couches minces de platine adaptée pour faire croître d'autres couches, nous avons utilisé un substrat (111)ST présentant un désaccord de paramètres de maille faible, d'environ 0,38 %, avec Pt.

2.4.2. Croissance sur le substrat (111)STO

La [figure 2.20](#) montre le diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur la couche mince de Pt/(111)STO déposée dans les mêmes conditions que celles utilisées sur le substrat (001)STO. Le pic (111)Pt apparaît, accompagné de nombreuses oscillations de Laüie, à la même position angulaire 2θ que celle obtenue sur le substrat (001)ST. Le platine croît avec le même paramètre de maille que celui obtenu avec le substrat (001)ST, soit $c_{Pt} = 3,919 \text{ \AA}$.

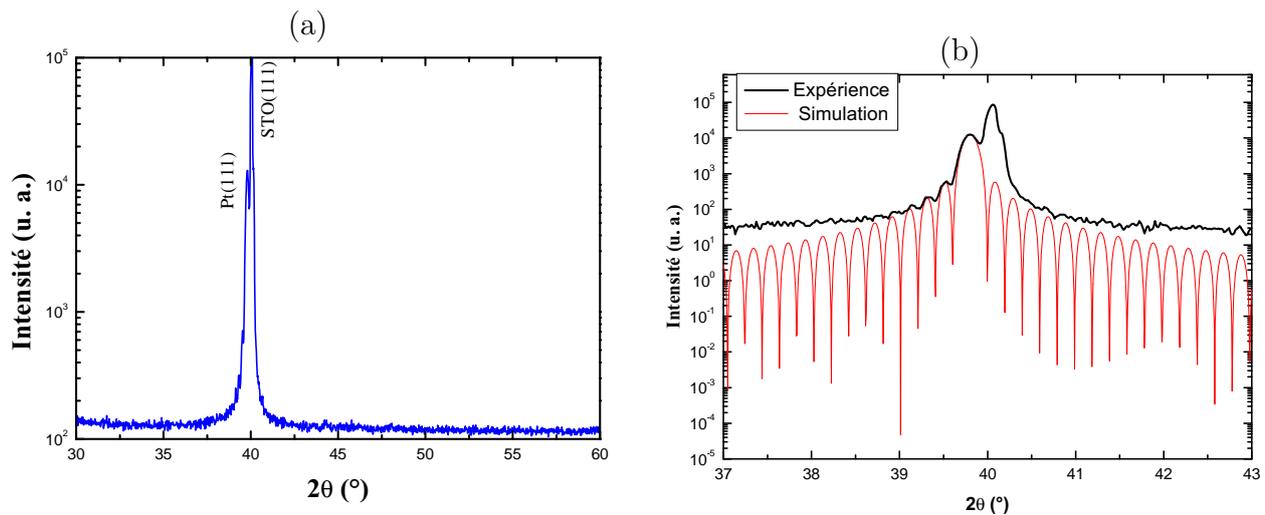


Figure 2.20. – (a) Diagramme semi-logarithmique de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ obtenu sur une couche de Pt d'environ 33,9 nm d'épaisseur, déposée sur le substrat (111)STO. (b) Agrandissement autour de la réflexion (111)Pt pour l'observation des oscillations de Laüie. En rouge : le résultat de simulation de ces oscillations obtenue pour $d_{111} = 2,263 \text{ \AA}$, et un nombre de cellules $N = 210$.

Comme le montre la [figure 2.21](#) le substrat (111)STO permet d'obtenir une plus faible mosaïcité par rapport au substrat (001)ST, même si celle-ci reste relativement élevée ($1,81^\circ$). Le balayage en ω autour du pic (111)Pt montre un profil inhabituel et ne peut pas être ajusté par un seul pic : cela est indicatif de deux états cristallins [18]. En effet, ce profil peut être ajusté par deux pics, l'un très large (FWHM= 4°) et l'autre très fin (FWHM= $0,3^\circ$). Cela indique que la couche est formée de deux sous-couches, d'abord une couche interfaciale

dont la mosaïcité est grande et les grains sont probablement plus petits et désorientés dans le plan, suivie d'une couche de bonne qualité cristalline ($\text{FWHM}=0,3^\circ$). On en déduit que le Pt, dans ces conditions, croît selon le mode « Stransk–Kranstanov » avec la formation d'une couche polycristalline dans un premier temps, suivie de la formation d'îlots constitués de mono-domaines cristallins. Cette croissance de Pt est courante à température ambiante. Une légère augmentation de la température pourrait améliorer sa cristallinité, en restant au-dessus de 500°C pour éviter les phénomènes d'interdiffusion [17].

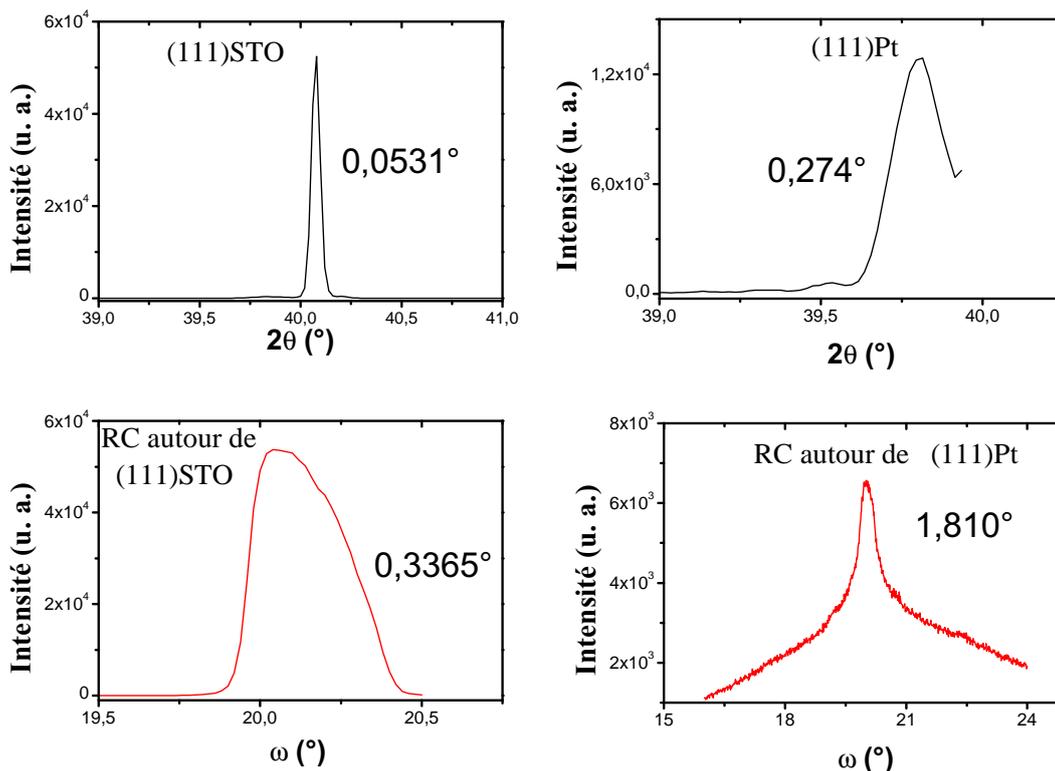


Figure 2.21. – Balayages en 2θ et en ω autour des raies (111) du substrat et de la couche de Pt.

2.4.3. Croissance sur le substrat MgO

La [figure 2.22\(a\)](#) montre le diagramme de diffraction de rayons X d'une couche mince de (111)Pt/MgO d'environ 25,9 nm d'épaisseur. Sur cette figure l'orientation (111)Pt apparaît accompagnée de plusieurs oscillations de Laüe. L'agrandissement ([figure 2.22\(b\)](#)) autour de cette réflexion montre clairement ces oscillations sur le substrat MgO. Cette qualité de dépôt n'était obtenue jusque-là que sur le substrat STO qui aurait un état de surface favorable à ce phénomène; ce résultat est donc exceptionnel.

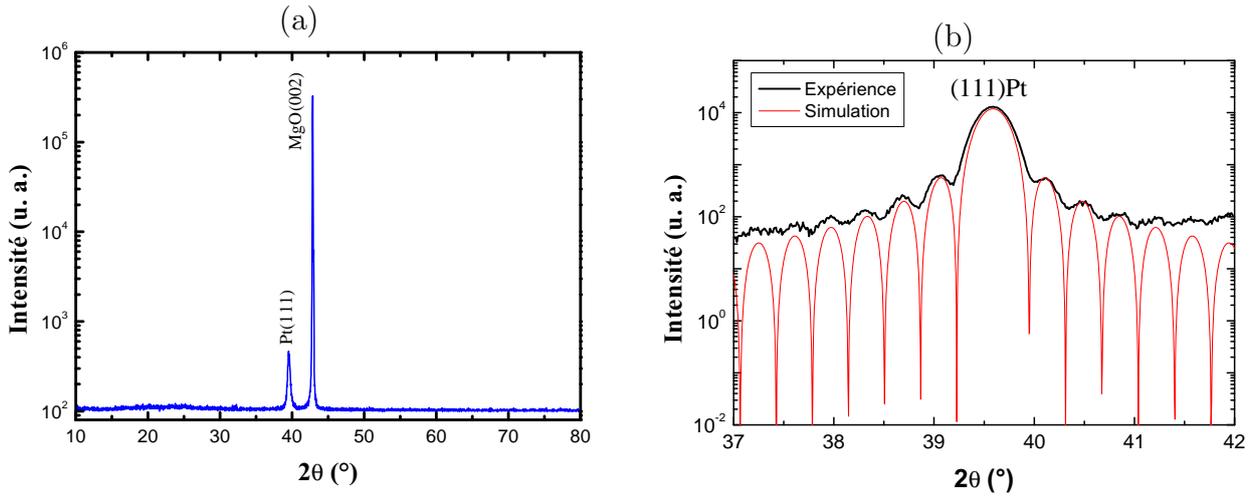


Figure 2.22. – (a) Diagramme semi-logarithmique de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ obtenu sur une couche de Pt d'environ 25,9 nm d'épaisseur, déposée sur le substrat de (001)MgO. (b) Agrandissement autour de la réflexion (111)Pt montrant des oscillations de Laüe. *En rouge : le résultat de simulation des oscillations de Laüe obtenu pour $d_{111} = 2,275 \text{ \AA}$, et un nombre de cellules $N = 113$.*

La [figure 2.23](#), représentant les balayages en 2θ et ω , montre que la mosaïcité hors plan a nettement été réduite dans la couche de Pt ($\Delta\omega = 0,817^\circ$). En revanche, le cliché RHEED ([figure 2.24](#)) montre un état de surface plus rugueux que celui obtenu précédemment sur le substrat de STO(001).

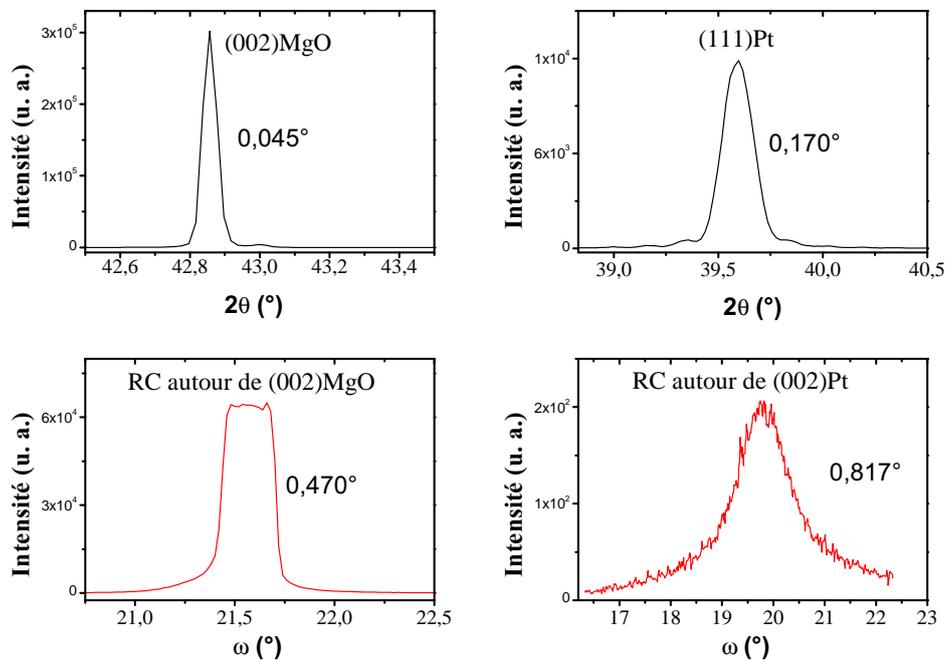


Figure 2.23. – Balayages en 2θ et en ω autour des raies (002) du substrat et (111) de la couche de Pt.

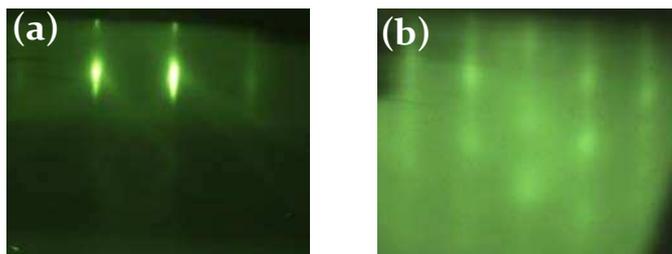


Figure 2.24. – Diagrammes de diffraction RHEED obtenus selon l’azimut $[100]$ STO sur : (a) le substrat STO avant le dépôt (b) une couche mince de (111) Pt d’environ 25,9 nm d’épaisseur .

La [figure 2.25](#) montre deux images topographiques AFM enregistrées avec deux modes de résolutions différentes et à température ambiante sur la surface de (111) Pt/MgO : ces images montrent un état de surface très régulier avec une distribution de grains fins très homogène ; la surface de la couche de platine est pratiquement exempte de gouttelettes. La rugosité moyenne estimée à partir de ces images est de $R_{\text{rms}}=25 \text{ \AA}$.

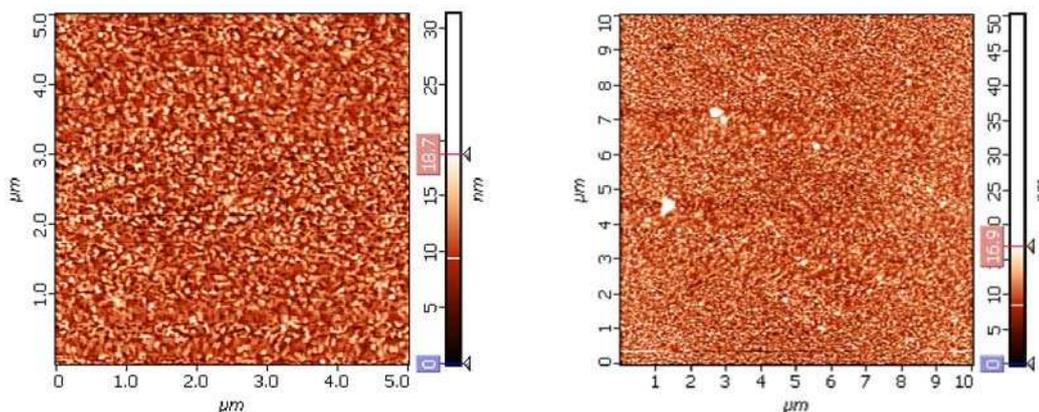


Figure 2.25. – Images topographiques AFM de la surface d’une couche mince de (111) Pt/MgO, réalisées à température ambiante en mode contact.

Afin d’améliorer l’état de surface de la couche de platine déposée sur MgO, nous avons envisagé d’augmenter la température de dépôt de platine. Dans cette étude, il s’est avéré que l’orientation du platine est très sensible à la température de dépôt ; l’augmentation de la température à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ conduit à une orientation (00ℓ) de la couche de platine.

La [figure 2.26\(a\)](#) montre le diagramme de diffraction de rayons X obtenu en géométrie $\theta-2\theta$: seul le pic vers $2\theta = 46^\circ$ est visible sur ce diagramme, indiquant que la couche de platine est orientée (002) . Le platine croît avec le paramètre de maille hors plan de $c_{\text{Pt}} = 3,931 \text{ \AA}$. Sur la [figure 2.26\(b\)](#) sont représentés un agrandissement autour de la réflexion (002) Pt indiquant une largeur à mi-hauteur de $0,25^\circ$, ainsi qu’un balayage en ω autour des pics (002) du substrat et de la couche de Pt, respectivement. La largeur à mi-hauteur pour ces deux pics est d’environ $0,59^\circ$ pour le substrat et $0,71^\circ$ pour la couche de platine.

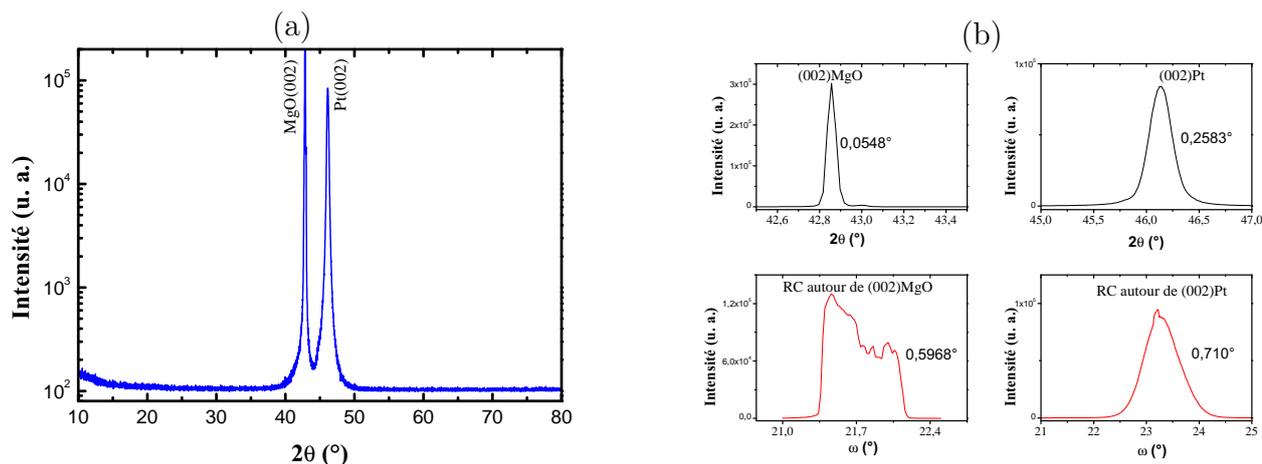


Figure 2.26. – Diagrammes de diffraction de rayons X : (a) en géométrie $\theta - 2\theta$ sur une couche de Pt et (b) balayages en 2θ et en ω autour des raies (002)MgO et (002)Pt.

Le diagramme RHEED (figure 2.27) montre que la couche (001)Pt/MgO présente un très bon état de surface (présence de lignes fines et parallèles).

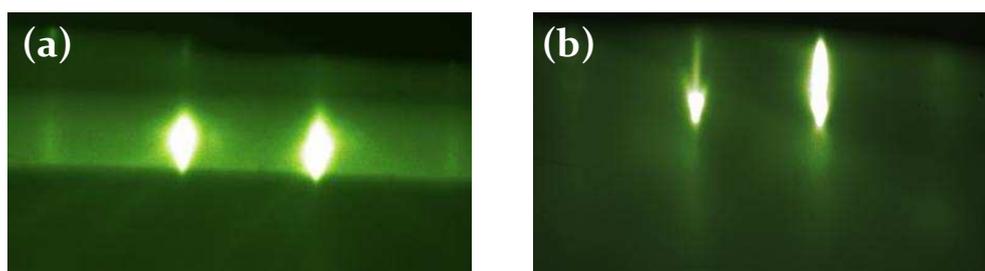


Figure 2.27. – Diagrammes de diffraction RHEED obtenus selon l'azimut $[100]$ MgO sur (a) le substrat MgO avant le dépôt et (b) une couche mince de (001)Pt d'environ 50 nm d'épaisseur .

La figure 2.28 montre les images AFM obtenues sur la couche mince (002)Pt/MgO. La couche (002)Pt semble avoir une surface de meilleure qualité par rapport à celle de la couche (111)Pt/MgO. En effet, les grains sont de même taille et sont très bien définis sur toute la surface de l'échantillon. Ceci est en très bon accord avec les images RHEED obtenues sur la même surface, avec des lignes de même luminosité et parfaitement parallèles (figure 2.27).

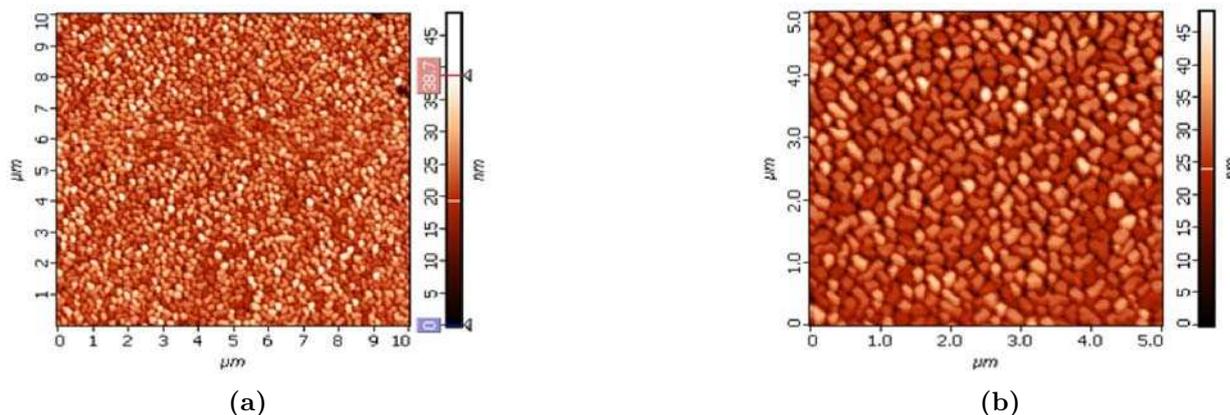


Figure 2.28. – Images AFM de la surface d’une couche mince de (002)Pt/MgO, réalisées à température ambiante en mode contact et deux résolutions différentes : (a) $10 \times 10 \mu\text{m}$, $R_{\text{rms}}=49 \text{ \AA}$. (b) $5 \times 5 \mu\text{m}$, $R_{\text{rms}}= 62 \text{ \AA}$.

Il est à noter que la rugosité mesurée sur cette couche mince de (002)Pt est tout de même, deux fois plus grande que celle obtenue sur la couche (111)Pt déposée sur le même substrat. Le traitement thermique a amélioré la mosaïcité de la couche de platine selon la direction de croissance mais pas la rugosité de sa surface.

La microstructure de la couche de Pt est comparable à celle observée sur des électrodes de Pt déposées par ablation laser sur le substrat YSZ [19].

En utilisant les conditions de dépôt permettant d’avoir du Pt orienté (002) sur MgO, nous avons essayé de reproduire le même résultat sur un substrat (001)STO. Dans ce cas, la couche de platine est polycristalline avec les deux orientations (111) et (002), mais présente une surface très lisse confirmée par RHEED⁷. Ce résultat montre l’importance du choix des paramètres expérimentaux lors du dépôt de couches minces.

2.4.4. Croissance sur le substrat $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GG)

Le grenat de gadolinium-gallium (désigné par GG dans ce travail) est un oxyde de formule chimique $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Il cristallise dans le système cubique de groupe d’espace $m\bar{3}m$ avec un paramètre de maille $a_{\text{GG}} = 12,383 \text{ \AA}$. Il possède un coefficient de dilatation thermique de $9,18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Il est souvent utilisé comme substrat pour la croissance épitaxiale de couches de grenat de fer et d’yttrium.

Dans cette section nous présentons les résultats de la croissance des couches de platine déposées sur le substrat (001)GG, dans les conditions de basse pression et à température ambiante

7. Résultat non présenté ici.

(Tableau 2.3).

Sur le diagramme de diffraction des rayons X de la [figure 2.29](#), seul le pic (111)Pt apparaît. Le platine est orienté (111) malgré l'énorme différence de structure et de désaccord de paramètres de maille existant entre ces deux matériaux. De plus, ce pic de platine apparaît accompagné de nombreuses oscillations de Laüe de part et d'autre, et le paramètre de maille hors plan de Pt déduit de la simulation de ce diffractogramme est de $c_{Pt} = 3,924 \text{ \AA}$.

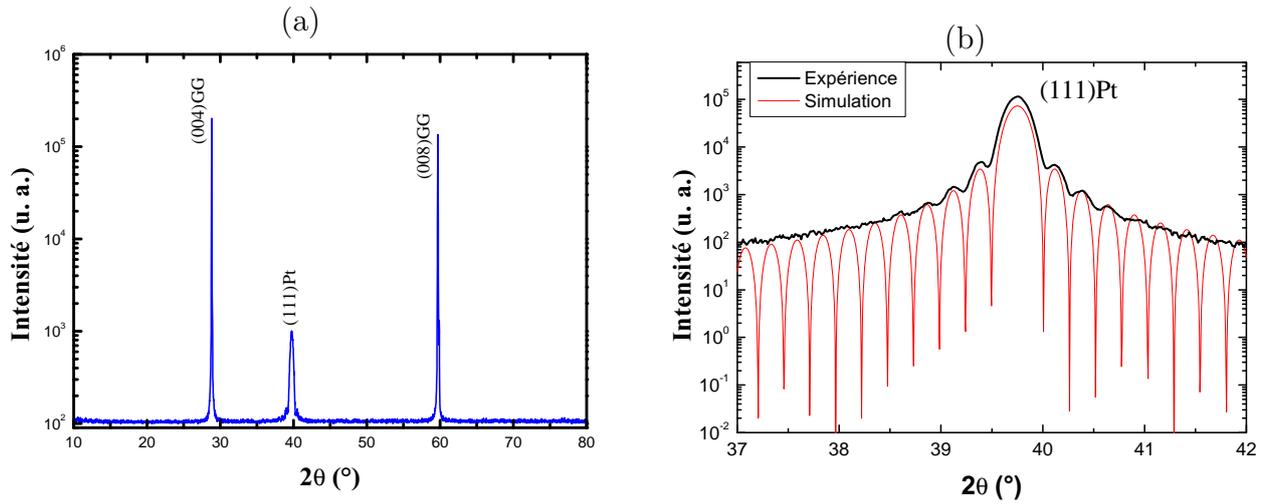


Figure 2.29. – Diagramme de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ obtenu sur (a) une couche de platine d'environ 36,7 nm d'épaisseur, déposée sur le substrat de (001)GG. (b) Agrandissement autour du pic (111)Pt pour l'observation des oscillations de Laüe. En rouge : le résultat de simulation de ces oscillations obtenu pour $d_{111} = 2,265 \text{ \AA}$, et un nombre de cellules $N = 160$.

Le balayage en ω autour du pic de Bragg (111)Pt montre un profil très symétrique avec une largeur à mi-hauteur trois fois plus grande que celle du substrat GG sur lequel la couche mince de Pt a été déposée ([figure 2.30](#)).

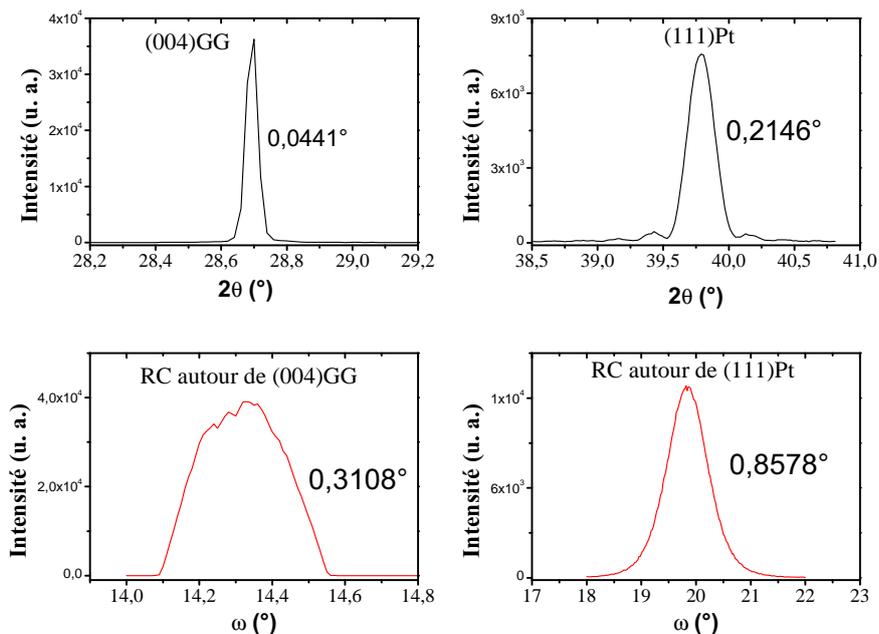


Figure 2.30. – Balayages en 2θ et en ω autour des raies (004) du substrat et (111) de la couche de Pt.

Le diagramme RHEED obtenu sur le substrat GG a mis en évidence pour la première fois dans cette étude trois cercles de Laüe : en raison du grand paramètre de maille du substrat ($a_{GG} = 12,387 \text{ \AA}$). En effet, pour la même taille d'écran fluorescent, neuf lignes de diffraction ont été obtenues dans le cas du substrat GG (figure 2.31).

Le diagramme RHEED de (111)Pt/GG est aussi exceptionnel, avec des lignes particulièrement fines et parfaitement parallèles (figure 2.31). Ce diagramme RHEED est conservé pour des couches de Pt ayant 100 nm d'épaisseur. L'orientation du platine dans le plan a été étudiée par des balayages en Φ et sera présentée dans le chapitre 3 (sec. 3.3.2).

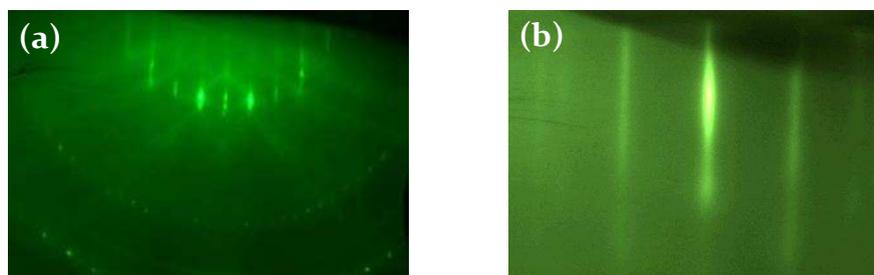


Figure 2.31. – Diagrammes de diffraction RHEED obtenus selon l'azimut $[100]$ GG sur (a) le substrat GG avant le dépôt et (b) une couche mince de Pt d'environ 367 Å d'épaisseur.

Il est à noter que l'augmentation de la température à 400 °C n'a pas amélioré la croissance de Pt dans le cas du substrat (001)GG. Nous avons donc préféré travailler à température ambiante.

2.5. Résumé du chapitre 2

Les deux oxydes (LSCO et SRO) conducteurs, ayant une structure perovskite, ont été déposés avec succès sur deux substrats différents (MgO et STO). Les couches minces de LSCO et de SRO sont orientées (001) sur les deux substrats MgO et STO. Leur mosaïcité selon la direction de croissance a systématiquement été vérifiée et se révèle être du même ordre de grandeur que celle du substrat. La température de dépôt de SRO ne doit pas excéder 700 °C, contrairement à LSCO, pour éviter l'évaporation du ruthénium.

Quant au platine, il a été déposé sur trois substrats différents (MgO, STO et GG). Les couches de Pt sont de meilleure qualité cristalline sur le substrat MgO que sur le substrat STO. Elles sont orientées (111) sur le substrat GG quelle que soit la température de dépôt. Il est à noter que sur le substrat MgO il est possible, de modifier l'orientation en (111) ou (001), en variant la température de dépôt.

Les paramètres de maille hors plan, la rugosité R_{rms} déterminée par AFM et la température de dépôt des différentes couches conductrices, présentées dans ce chapitre, sont récapitulées dans le [Tableau 2.4](#).

	Orientation	c [Å]	R_{rms} [nm]	T [°C]
Substrat (001)MgO				
LSCO	(001)	3,815	2,5	750
Pt	(111)	3,940	2,7	25
	(001)	3,931	4,9	400
SRO	(001)	3,902	2,4	700
Substrat (001)SrTiO₃				
LSCO	(001)	3,778	0,5	750
Pt	(111)	3,919		25
SRO	(001)	3,941	0,39	700
Substrat (001)GG				
Pt	(111)	3,924		25

Table 2.4. – Caractéristiques des couches conductrices élaborées. c est le paramètre de maille hors plan, T la température de dépôt.

Les couches conductrices déposées ont un double rôle : elles serviront, d'une part, à réduire le désaccord de paramètres de maille entre le substrat et la couche à étudier et d'autre part, d'électrodes pour les mesures électriques.

Bibliographie

- [1] M. Stengel, D. Vanderbilt, N.A. Spaldin, Enhancement of ferroelectricity at metal–oxide interfaces, *Nat Mater.* 8 (2009) 392–397. doi :10.1038/nmat2429. [54](#), [55](#)
- [2] C.L. Chen, Y. Cao, Z.J. Huang, Q.D. Jiang, Z. Zhang, Y.Y. Sun, et al., Epitaxial SrRuO₃ thin films on (001) SrTiO₃, *Applied Physics Letters.* 71 (1997) 1047–1049. doi :10.1063/1.119723. [62](#)
- [3] A. Vailionis, W. Siemons, G. Koster, Strain-induced single-domain growth of epitaxial SrRuO₃ layers on SrTiO₃ : A high-temperature x-ray diffraction study, *Applied Physics Letters.* 91 (2007) 071907. doi :10.1063/1.2771087. [62](#)
- [4] W.Y. Ai, J. Zhu, Y. Zhang, Y.R. Li, X.Z. Liu, X.H. Wei, et al., Microstructure of epitaxial SrRuO₃ thin films on MgO substrates, *Applied Surface Science.* 252 (2006) 8326–8330. doi :10.1016/j.apsusc.2005.11.059. [59](#), [64](#), [65](#)
- [5] E. Arveux, Propriétés de surfaces et interfaces de couches minces ferroélectriques de BaTiO₃ étudiées par spectroscopie de photoémission in-situ, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2009. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00461201/> (accessed September 10, 2013). [54](#), [266](#)
- [6] D. Lee, S.H. Baek, T.H. Kim, J.-G. Yoon, C.M. Folkman, C.B. Eom, et al., Polarity control of carrier injection at ferroelectric/metal interfaces for electrically switchable diode and photovoltaic effects, *Physical Review B.* 84 (2011) 125305. doi :10.1103/PhysRevB.84.125305. [62](#), [67](#)
- [7] S. Jung, J. G. Lee, and J. Kim. The asymmetric behaviors of PZT thin film capacitors with different top electrode metals. *Journal of the Korean Physical Society*, 32 :1710, 1998. [67](#)
- [8] S. Bécu, Étude des non-linéarités de permittivité de diélectriques utilisés en microélectronique : application aux capacités MIM [Métal-Isolant-Métal], Aix-Marseille 1, 2006. [56](#)
- [9] K. Abe, S. Komatsu, N. Yanase, K. Sano, T. Kawakubo, Asymmetric Ferroelectricity and Anomalous Current Conduction in Heteroepitaxial BaTiO₃ Thin Films, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 5846. doi :10.1143/JJAP.36.5846.

- [10] O. Trithaveesak, J. Schubert, C. Buchal, Ferroelectric properties of epitaxial BaTiO₃ thin films and heterostructures on different substrates, *Journal of Applied Physics*. 98 (2005) 114101. doi :10.1063/1.2135891. [54](#)
- [11] Y.S. Kim, J.Y. Jo, D.J. Kim, Y.J. Chang, J.H. Lee, T.W. Noh, et al., Ferroelectric properties of SrRuO₃/BaTiO₃/SrRuO₃ ultrathin film capacitors free from passive layers, *Applied Physics Letters*. 88 (2006) 072909. doi :10.1063/1.2174100. [54](#)
- [12] D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, L.S. Lobanovsky, A.N. Chobot, C. Ritter, V. Efimov, et al., Magnetic and structural phase transitions in La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} ($0 \leq \delta < 0.3$) cobaltites, *J. Phys. : Condens. Matter*. 25 (2013) 316004. doi :10.1088/0953-8984/25/31/316004. [55](#)
- [13] L.W. Martin, Y.-H. Chu, R. Ramesh, Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films, *Materials Science and Engineering : R : Reports*. 68 (2010) 89–133. doi :10.1016/j.mser.2010.03.001. [60](#)
- [14] J. Belhadi, Contraintes, ferroélectricité et transitions de phases dans les films minces et superréseaux à base du ferroélectrique BaTiO₃ et du paraélectrique BaZrO₃, Amiens, 2012. [61](#)
- [15] M.A. Torija, M. Sharma, M.R. Fitzsimmons, M. Varela, C. Leighton, Epitaxial La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ thin films : Structure, magnetism, and transport, *Journal of Applied Physics*. 104 (2008) 023901. doi :10.1063/1.2955725. [55](#)
- [16] V. Boffa, T. Petrisor, L. Ciontea, U. Gambardella, S. Barbanera, Properties of in-situ laser-pulsed deposited YBCO thin films on MgO with SrTiO₃ buffer layer, *Physica C : Superconductivity*. 260 (1996) 111–116. doi :10.1016/0921-4534(96)00107-4. [59](#)
- [17] K.H. Park, C.Y. Kim, Y.W. Jeong, H.J. Kwon, K.Y. Kim, J.S. Lee, et al., Microstructures and interdiffusions of Pt/Ti electrodes with respect to annealing in the oxygen ambient, *Journal of Materials Research*. 10 (1995) 1790–1794. doi :10.1557/JMR.1995.1790. [71](#)
- [18] S.-K. Park, Crystallographic properties of four-fold grain K₃Li₂Nb₅O₁₅ thin films, *Thin Solid Films*. 457 (2004) 397–401. doi :10.1016/j.tsf.2003.09.069. [70](#)
- [19] M. Trassin, N. Viart, C. Ulhaq-Bouillet, G. Versini, S. Barre, C. Leuvrey, et al., Ultraflat monocrystalline Pt (111) electrodes, *Journal of Applied Physics*. 105 (2009) 106101. doi :10.1063/1.3117528. [75](#)

Chapitre 3

Dépôt et étude structurale de couches minces d'oxydes à structure TTB

LE PRÉSENT CHAPITRE EST DÉDIÉ AU dépôt et à l'étude de propriétés structurales de couches minces des matériaux à structure TTB $\text{GdK}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (GKN), $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ (PKN) et $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KLN). Les conditions de dépôt par ablation laser ont été optimisées pour la croissance de ces couches minces sur différents substrats (STO, MgO et GG). Par diffraction de rayons X, la structure des couches déposées a été analysée dans chaque cas et les paramètres de maille (hors plan et dans le plan) ont été déterminés. L'influence des contraintes mécaniques sur la structure des couches a été évaluée.

Les cibles utilisées dans ce travail, pour le dépôt par ablation laser, ont été obtenues par collaboration avec les laboratoires IM2NP de l'Université du Sud-Toulon Var ; par M. A FREMY et LMCN (Laboratoire de la Matière Condensée et Nanostructurée) de l'Université de Marrakech ; par A. BELBOUKHARI.

La schématisation des structures cristallographiques a été réalisée à l'aide du logiciel libre *VESTA* [1] et les cartes des densités électroniques, en utilisant GFourier.

3.1. Études antérieures

Deux des oxydes rentrant dans le cadre de ce travail, ont été isolés à partir de l'étude de la solution solide $\text{Pb}_{2(1-x)}\text{K}_{1+x}\text{Gd}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Cette famille d'oxyde a été étudiée sous forme de céramiques, dans le cadre des travaux de thèse de Y. Amira qui s'est déroulée au LPMC [2]. Les deux oxydes étudiés correspondent à $x = 0$ (PKN) et $x = 1$ (GKN). Le composé GKN est de symétrie quadratique avec un axe polaire dirigé selon la direction \vec{c} . Le composé PKN

crystallise à température ambiante dans une structure orthorhombique, avec une polarisation dirigée selon l'axe \vec{b} .

Le troisième matériau $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KLN) a été aussi étudié à titre comparatif car ses propriétés, sous forme de céramiques, ont été au préalable étudiées au LPMC dans le cadre d'une thèse par A. Belboukhari [3]. Le composé KLN est un ferroélectrique à structure TTB cristallisant dans une symétrie quadratique, avec une polarisation dirigée selon l'axe \vec{c} . Il possède en outre des propriétés intéressantes en optique non linéaire.

Au début de ce travail, les études portant sur les matériaux à structure TTB sous forme de couches minces se caractérisent par leur rareté dans la littérature. Aucun substrat monocristallin de structure TTB n'a été proposé sur le marché, ce qui nous a poussé à faire croître ces matériaux sur des substrats usuels à structure perovskite ou autre.

Il est commode d'avoir l'axe de polarisation ferroélectrique perpendiculaire au plan du substrat pour rendre compte facilement des propriétés ferroélectriques des couches déposées. Dans le cas d'un matériau quadratique tels que le GKN et le KLN, l'axe polaire est dirigé selon l'axe \vec{c} . Il est souhaitable de faire croître la couche avec les plans (00ℓ) parallèles au plan (a, b) du substrat. En plus de l'orientation de la couche, il faut tenir compte de la pureté de phase, la densité, la rugosité et la régularité de surface.

Quant à PKN, sa polarisation est dirigée selon l'axe \vec{b} . Une orientation (00ℓ) implique une polarisation dans le plan du substrat. Même si cette orientation n'est pas en faveur d'une ferroélectricité maximale, elle est très intéressante dans la perspective d'une croissance de superréseaux GKN/PKN, avec une modulation de deux polarisations perpendiculaires l'une à l'autre ($\vec{P}_{GKN} \perp \vec{P}_{PKN}$). Ceci en ferait un modèle idéal pour comprendre le mécanisme de l'amplification de la polarisation dans les hétérostructures.

3.2. Le composé $\text{GdK}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$

La céramique qui a servi de cible de $\text{GdK}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (GKN) a été élaborée par réaction à l'état solide des mélanges d'oxydes Nb_2O_5 et Gd_2O_3 et de carbonate K_2CO_3 (Sigma Aldrich, avec une pureté de 99,99%). La méthode consiste à préparer un mélange stœchiométrique des produits de départ très bien broyés et de lui faire subir ensuite, une série de traitements thermiques séparés par des broyages et contrôlés par diffraction des rayons X.



La phase pure de GKN a été obtenue à 1180 °C. Cette poudre a été compactée à 100 MPa, à l'aide d'une presse hydraulique afin d'obtenir des céramiques d'environ deux centimètres

de diamètre, et deux millimètres d'épaisseur. L'analyse par diffraction des rayons X révèle une cible GKN monophasée (figure 3.1¹). La densité mesurée est de 80 % par rapport à la densité théorique de la phase type TTB de GKN.

À partir de la figure 3.1 on constate qu'au-delà de $2\theta = 35^\circ$ les intensités diffractées sont relativement faibles. On note aussi sur ce diagramme que les plans de densité atomique maximale sont (311) correspondant au pic le plus intense.

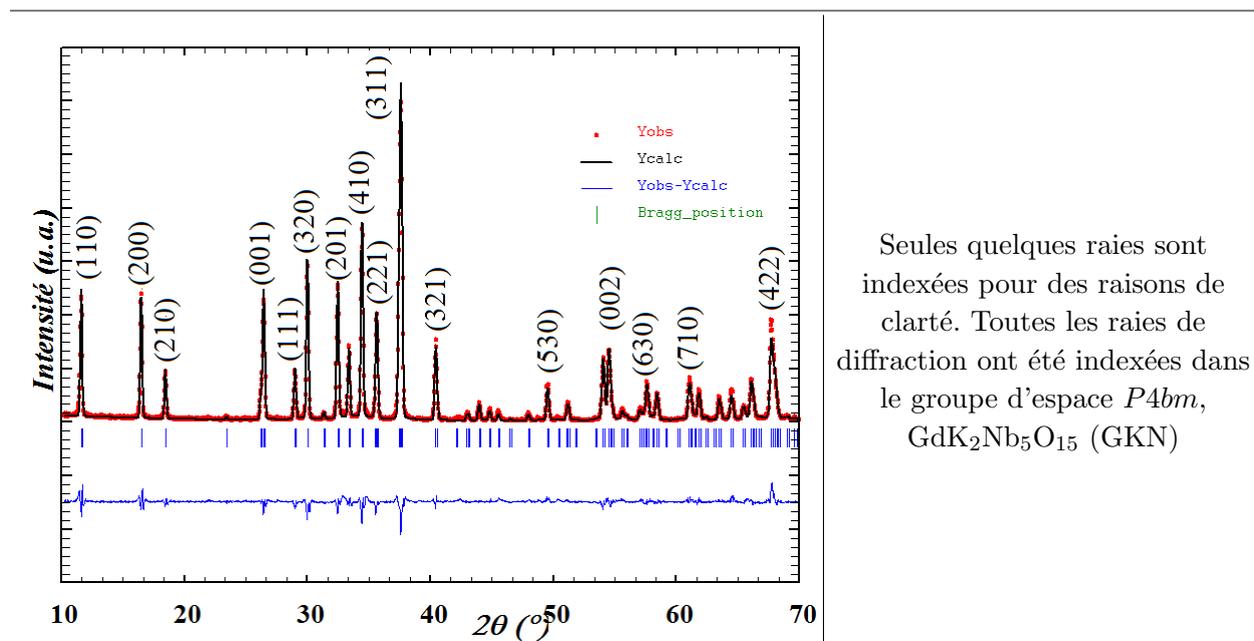


Figure 3.1. – Diagramme de diffraction de rayons X de la cible de GKN. Paramètres de maille : $a = b = 12,4535(5) \text{ \AA}$ et $c = 3,9064(7) \text{ \AA}$. Températures de transition de phase : $T_{C1} = 240^\circ\text{C}$ et $T_{C2} = 380^\circ\text{C}$.

Le diagramme de diffraction de rayons X a été ajusté par la méthode Rietveld en utilisant le logiciel FullProf : le Tableau 3.1 présente les résultats structuraux obtenus.

1. Ce diagramme a été réalisé sur l'appareil Bruker D8 disposant d'une source multichromatique.

Atome	Wyck.	x	y	z	$B_{iso}[\text{Å}^2]$	Oc. réel.
Nb1	2b	0,00000	0,50000	0,49150	1,795	1,00
Nb2	8d	0,07490	0,21468	0,51880	1,614	1,00
O1	8d	0,34526	0,00739	0,44827	2,000	1,00
O2	8d	0,13640	0,06811	0,42138	2,000	1,00
O3	4c	0,27700	0,77700	0,57727	2,000	1,00
O4	2b	0,50000	0,00000	0,95065	2,000	1,00
O5	8d	0,29920	0,42834	0,98002	2,000	1,00
Gd1	2a	0,00000	0,00000	0,00467	2,884	0,96
K1	2a	0,00000	0,00000	0,00467	2,884	0,001
K2	4c	0,17180	0,67180	0,02926	0,350	0,95
$R_{Bragg} = 5,88 \mid R_p = 11,5 \mid R_{wp} = 15,1 \mid R_{exp} = 6,47 \mid \chi^2 = 5,47$ Formule calculée $\text{Gd}_{1,92}\text{K}_{3,88}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$						

Table 3.1. – Coordonnées atomiques de la maille quadratique de GKN dans le groupe d'espace $P4bm$, les paramètres de maille sont $a = b = 12,4536 \text{ Å}$ et $c = 3,9066 \text{ Å}$.

La description structurale dans le groupe d'espace $P4/mbm$, le plus fréquemment observé dans les TTB, a été utilisée comme modèle de départ (phase de haute température). Les paramètres de maille obtenus pour cette phase avec une rapide convergence sont : $12,5582 \text{ Å}$ et $3,9091 \text{ Å}$. Compte tenu des éléments chimiques présents dans le matériau, les sites triangulaires sont préalablement considérés vides. L'affinement des paramètres de maille, des coordonnées atomiques, des paramètres de déplacements isotopiques et d'occupation chimique a conduit à une convergence vers une solution acceptable. En considérant ensuite les modifications de symétrie cristalline dans le groupe d'espace $P4bm$ nous avons obtenu un résultat satisfaisant pour les paramètres affinés résumé dans le [Tableau 3.1](#).

La maille de GKN contient 2 unités formulaires, et contient au total 46 atomes. Selon les résultats d'affinement structural obtenus par Gagou *et al.* [5], les sites sont remplis de la façon suivante :

- Les sites pentagonaux, de coordinence 15, sont remplis à 95 % par seulement du potassium.
- Les sites carrés de coordinence 12 sont occupés essentiellement par du gadolinium (96 % Gd) ; le potassium presque inexistant sur ce site (0,1 % K).
- Les sites triangulaires de coordinence 9 sont vides².

On note dans cette structure un déficit chimique en Gd et en K. Ceci est dû à la volatilité de ces éléments lors du frittage.

Les opérations de symétrie du groupe d'espace $P4bm$ sont représentées sur la maille de GKN projetée selon l'axe \vec{c} ([figure 3.2](#)).

2. La matériau GKN fait donc partie des composés TTB à canaux partiellement remplis.

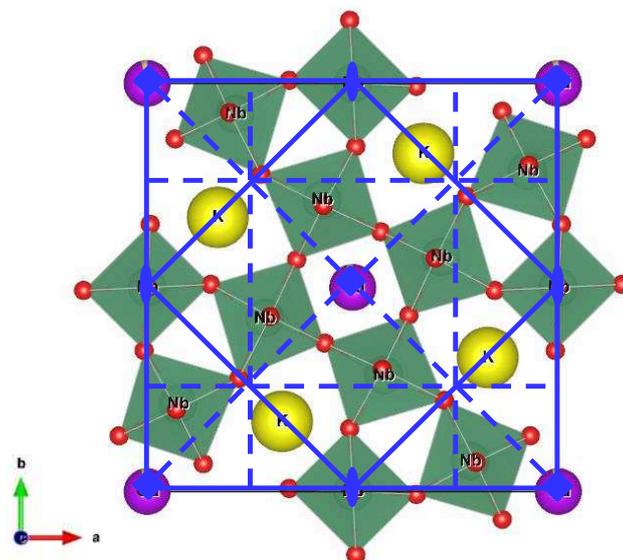


Figure 3.2. – Projection selon l’axe \vec{c} de la structure de GKN dans le groupe d’espace $P4bm$. Les opérations de symétrie sont schématisées en bleu.

Des cartes de densité électronique ont été calculées en utilisant le logiciel GFourier implémenté dans Fullprof. Elles permettent de localiser la position des atomes dans la maille et d’observer la cohérence du modèle adopté lors de l’affinement de la structure (notamment les ellipsoïdes d’agitation thermique sur chaque site). La [figure 3.3](#) montre deux cartes de densité électronique de la maille de GKN, dans le plan (a,b) pour les cotes $z = 1/2$ ([figure 3.3\(a\)](#)) et $z = 0$ ([figure 3.3\(b\)](#)). Ces cartes ont été réalisées en se basant sur les résultats obtenus dans le groupe d’espace $P4bm$. Sur la carte correspondant à $z = 1/2$ (plan équatorial d’un octaèdre NbO_6) nous pouvons observer des zones étendues montrant une distribution de densité électronique de même intensité correspondant aux positions du niobium. En revanche, pour $z = 0$, la densité électronique correspondant aux sites pentagonaux (occupés par K) est moins importante que celle correspondant aux sites carrés (occupés par Gd). Ceci est en accord avec les structures électroniques de ces éléments chimiques. Ces cartes montrent une bonne adéquation entre les résultats de l’affinement et la structure visualisée sur la [figure 3.2](#).

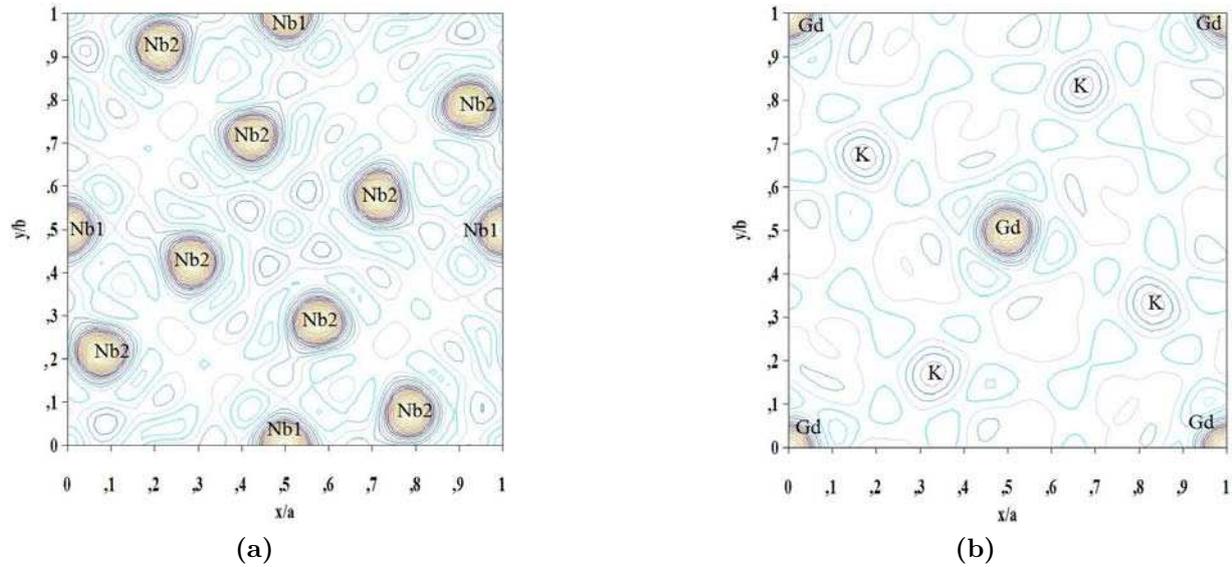


Figure 3.3. – Cartes de densités électroniques de GKN calculées à partir des résultats d'affinement structural dans le groupe d'espace $P4bm$ aux cotes $z = 0,5$ (a) et $z = 0$ (b).

En faisant différentes projections de la structure, on note deux types de sites octaédriques (Nb) dans la maille de GKN. Comme le montre la [figure 3.4](#) (a), (b) et (c), il y a deux types de sites occupés par le niobium, les sites schématisés par des étoiles rouges (B_1), et les sites schématisés par des petits ronds blancs (B_2). Ces sites correspondent aux atomes Nb_1 et Nb_2 dont les coordonnées sont mentionnées dans le [Tableau 3.1](#). Par ailleurs, le site carré a une dimension de $3,6381(2)$ Å de côté. On retrouve cette valeur dans les structures perovskite. Ceci facilitera la croissance épitaxiale de GKN sur des substrats de ce type (SRO par exemple) [6].

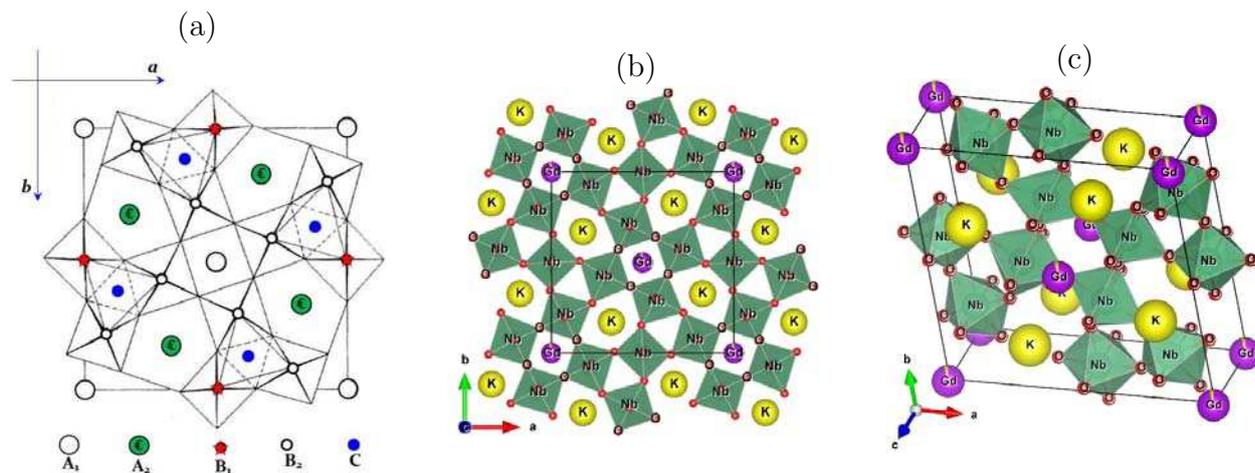


Figure 3.4. – Représentation de la maille de GKN d’après les résultats d’affinement. Mise en évidence de l’ossature des octaèdres. Les sites triangulaires sont vides.

(a) : projection selon l’axe \vec{c} de la structure *TTB*. (b) : projection de la maille GKN selon l’axe \vec{c} (la maille de GKN est délimité par le carré noir). (c) : représentation en 3D de la maille GKN.

Les images de microscopie électronique à balayage sont présentées sur la [figure 3.5](#). Elles montrent des grains homogènes et uniformément réparties sur toute la surface. Les grains ont une forme de tiges rectangulaires, compatible avec la structure quadratique.

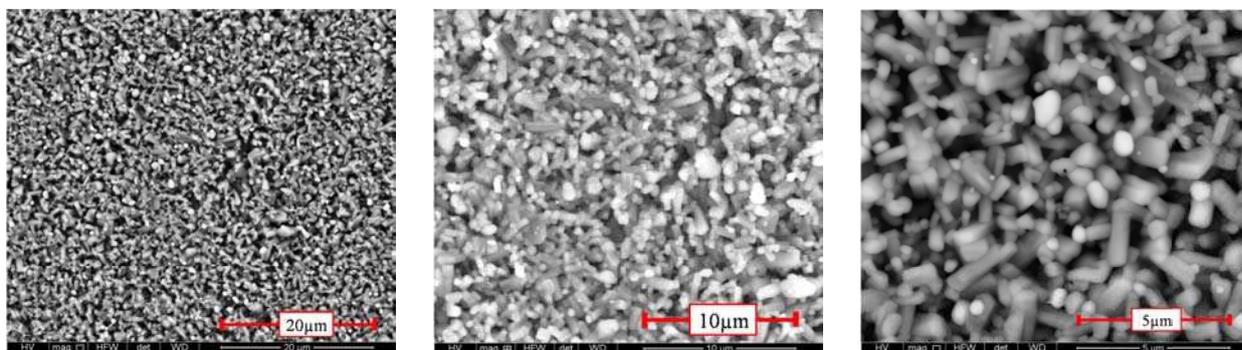


Figure 3.5. – Micrographies en microscopie électronique à balayage obtenues sur la surface de la cible de GKN. Photos prises avant la première utilisation en tant que cible pour l’ablation laser.

L’oxyde GKN est très peu étudié et nous donnons à titre indicatif les paramètres cristallins ainsi que les anomalies diélectriques rapportés dans la littérature sur GKN sous formes de céramique et de monocristal ([Tableau 3.2](#)).

	a et c (Å)	Anomalies diélectriques	Année	Réf.
Céramiques	12,447 et 3,910	4mm vers mm2 à 250 4/mmm vers 4mm 386	1990	[14]
	12,453 et 3,906	P4nc vers P4bm à 238 P4/mbm vers P4nc à 375	2014	[5]
Monocristal	12,450 et 3,912	Deux anomalies	1968	[13]

Table 3.2. – Récapitulatif des paramètres cristallins et diélectriques de GKN à l'état massif (poudre et monocristal).

3.2.1. Ferroélectricité dans GKN

La ferroélectricité dans GKN est attribuée principalement au déplacement du Nb dans son site octaédrique : le GKN peut donc être qualifié de « ferroélectrique displacif ». Dans la phase de haute température, le Nb occupe le barycentre de l'octaèdre : il n'y a pas de dipôles. Lors du refroidissement et au voisinage de la température de transition T_C , le Nb s'écarte du barycentre et crée des dipôles induisant la ferroélectricité dans GKN. Ces dipôles s'organisent dans des petits domaines afin de minimiser l'énergie (sec. 1.3).

En effet, l'hybridation des électrons avec ceux des atomes voisins peut se faire dans différentes directions, provoquant un déplacement de l'ion métallique Nb^{5+} et laissant apparaître une polarisation dans la maille quadratique. Cette hypothèse a été prouvée par l'affinement structural et justifiée par l'observation expérimentale des anomalies dans la permittivité diélectrique [2]. Cependant, la mesure des cycles d'hystérésis P-E n'est pas prouvée expérimentalement comme c'est le cas dans beaucoup de composés cristallisant dans la structure type TTB. En outre, les modes de vibrations du réseau cristallin, mis en évidence par spectroscopie Raman, sont compatibles avec un ordre ferroélectrique (groupe polaire) [5, 2].

L'absence de la polarisation macroscopique dans ces structures est attribuée à l'occupation mixte des sites³. En effet, une telle occupation mixte conduit à une rupture de l'ordre ferroélectrique à longue distance donnant lieu seulement à une polarisation locale [6].

L'analyse des résultats d'affinement structural sont en bon accord avec la ferroélectricité. En effet, sans tenir compte des facteurs de déplacement atomique⁴, nous pouvons observer que le niobium n'est au centre d'aucun des deux octaèdres Nb1 (0, 0, 5, 0, 491) et Nb2 (0, 0, 749, 0, 214, 0, 518) (figure 3.6).

3. Le site de section pentagonal dans le cas de GKN par exemple.

4. Les facteurs B_{iso} intègrent, à la fois, l'agitation thermique et le désordre statique.

Par ailleurs, les octaèdres ne sont jamais idéaux. Comme nous pouvons le voir sur la [figure 3.6](#), aucun octaèdre n'est symétrique, et leur forme est assez distordue, le Nb étant excentré par rapport au plan équatorial du site octaédrique.

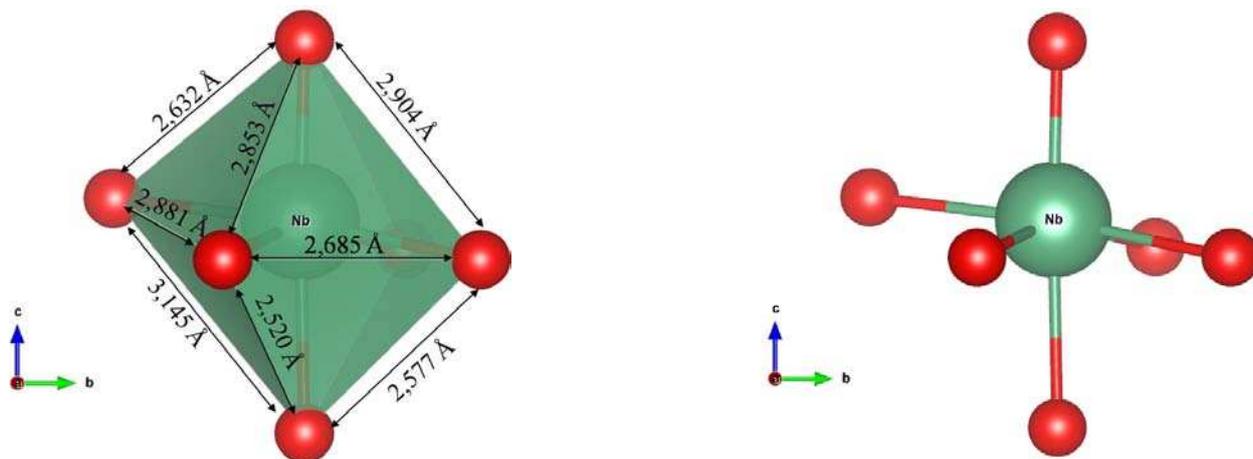


Figure 3.6. – Description des octaèdres formant la maille de GKN dans le groupe d'espace $P4bm$ (sans tenir compte des facteurs de déplacements atomiques B_{iso}). Les atomes de niobium ne sont pas au centre de l'octaèdre. Les atomes d'oxygène sont en rouge.

3.2.2. Croissance de GKN sur le substrat de MgO

Les conditions de dépôt par ablation laser ayant permis d'obtenir les couches minces de GKN sont résumées dans le [Tableau 3.3](#).

Substrats	SrTiO_3 (001), (001) MgO
Cible	céramique $\text{GdK}_{1,9}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ stœchiométrique d'une densité de 85 % (voir Tableau 3.1)
Température du substrat	600, 700 et 750 °C
Pression d'oxygène	0,001 ; 0,1 ; 0,25 et 0,3 mbar
Fréquence des tirs laser	3 Hz
Distance cible-substrat	3,8 cm
Densité d'énergie du laser	1,9 J/cm ²

Table 3.3. – Récapitulatif des conditions de dépôt de GKN par ablation laser.

3.2.2.1. Optimisation des conditions de dépôt

Étant donné qu'aucune étude sur la croissance de couches minces de GKN n'est reportée dans la littérature, aucun diagramme de phase pression-température n'est disponible. Une optimisation des conditions de dépôt a donc été nécessaire afin de synthétiser des échantillons purs en conservant les propriétés ferroélectriques.

Dans le but de déterminer la *pression d'oxygène* optimale pour l'obtention de couches minces monophasées de GKN, des échantillons ont été élaborés en faisant varier la pression d'oxygène de 0,03 mbar à 0,3 mbar et en fixant la température à 750 °C.

La [figure 3.7\(a\)](#) présente les diagrammes de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ pour les différentes pressions d'oxygène utilisées lors des dépôts. Lorsque la pression d'oxygène est de 0,03 mbar, il y a compétition entre trois orientations de la couche : [001] en bon accord avec le substrat, [311] correspondant aux plans les plus denses dans le groupe d'espace $P4bm$ de la structure de GKN à l'état massif et [221] peu prévisible ([figure 3.1\(a\)](#)). Le rapport des intensités des réflexions (001) et (311) est très inférieur à 1. L'orientation [311] semble prédominante. En variant la pression d'oxygène lors du dépôt, nous pouvons remarquer des changements dans le diagramme de diffraction, notamment le dédoublement de la raie (002)GKN aux basses pressions et la disparition de la réflexion (221)GKN. Dans cette opération, le diagramme optimal est obtenu pour une pression d'oxygène de 0,2 mbar. Dans ce cas, l'orientation [001] semble prédominante car le rapport des intensités des réflexions (001) et (311) est cette fois-ci largement supérieur à 1.

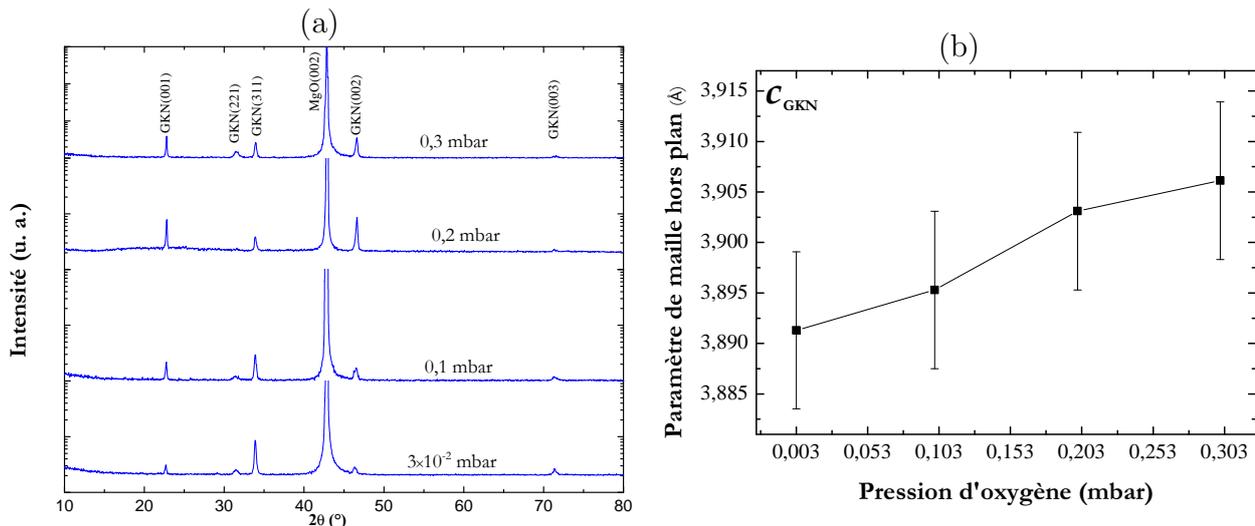


Figure 3.7. – (a) : Diagrammes de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ obtenus sur des couches minces de GKN d'épaisseur de 54 nm déposées sur MgO à 750 °C et à différentes pressions d'oxygène.

(b) : Évolution du paramètre de maille hors plan de GKN en fonction de la pression partielle d'oxygène de dépôt.

La [figure 3.7\(b\)](#) montre l'évolution du paramètre de maille hors plan de GKN, en fonction de la pression d'oxygène. On observe qu'il augmente très légèrement avec la pression d'oxygène. Cela peut s'expliquer par :

- La présence de lacunes d'oxygène (à basse pression) : quand la pression d'oxygène augmente le matériau s'oxyde davantage et le paramètre de maille rejoint celui connu dans GKN à l'état massif.
- La présence de lacunes d'éléments volatiles : ici il pourrait s'agir du potassium. À basse pression, la volatilité provoque un déficit en potassium, ce qui conduit à une maille de GKN plus contrainte. Lorsque la pression d'oxygène augmente, la volatilité est limitée ([P. 225](#)) et la teneur en potassium augmente. Cela conduit à un paramètre de maille supérieur à celui obtenu à basse pression.

Afin de mieux appréhender l'influence de la pression d'oxygène sur la qualité cristalline de la couche de GKN, la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie (002)GKN est représentée en fonction de la pression partielle de dépôt ([figure 3.8](#)). On observe que lorsque la pression augmente, la largeur a tendance à diminuer et à se rapprocher de celle du substrat qui sert de référence. Cela tend à dire que la haute pression d'oxygène permet d'obtenir la meilleure qualité cristalline. Par ailleurs, la pression de 0,3 mbar permet certes d'obtenir une qualité cristalline la plus proche de celle du substrat, mais en tenant compte de la phase secondaire présente dans les diagrammes de diffraction de la [figure 3.7](#), il serait judicieux d'élaborer les couches de GKN sous une pression partielle d'oxygène comprise entre 0,2 et 0,3 mbar.

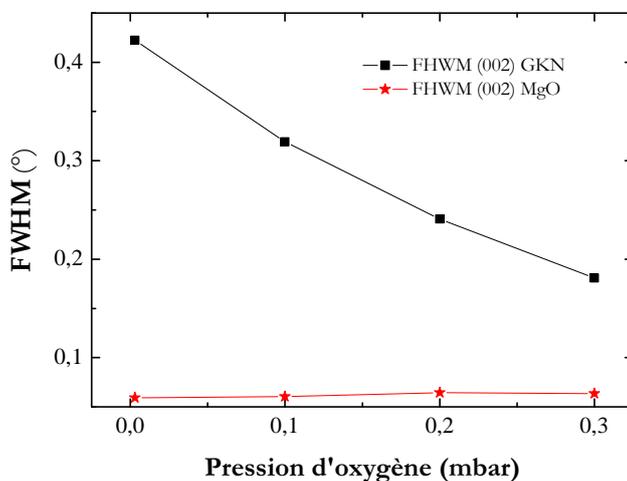


Figure 3.8. — Évolution de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction (002) de la couche de GKN et du substrat de MgO en fonction de la pression d'oxygène.

Cette étude montre que la pression seule ne permet pas d'obtenir une orientation [00 ℓ] de la couche de GKN. Il faut donc tenir compte du couple pression-température. Toutefois, après quelques essais, il a été impossible de former du GKN cristallin si la température de dépôt était inférieure à 700 °C. La solution permettant d'éliminer l'orientation [311] et de favoriser seulement l'orientation [001] serait d'introduire une couche tampon entre le substrat de MgO

et la couche de GKN. Cela permettant de définir un nouveau désaccord de paramètres de maille et d'offrir à GKN un nouvel environnement atomique plus favorable. Tout dépend de la minimisation de l'énergie électrostatique lors du contact entre les deux matériaux impliqués dans la croissance. Pour des raisons de disponibilité au laboratoire, nous avons utilisé le matériau SrRuO_3 .

3.2.2.2. Croissance de GKN sur un substrat de MgO tamponné SrRuO_3

En tenant compte de l'étude précédente⁵, la couche de GKN a été déposée, à une température de 750°C sous une pression d'oxygène de 0,25 mbar, sur le substrat MgO. Cependant pour éliminer la réflexion (311) il a fallu introduire une couche de SRO. Il est à rappeler que pour la croissance de SRO sur MgO, une fine couche de LSCO est nécessaire ([chapitre 2](#)).

La [figure 3.9](#) présente le diagramme de diffraction de rayons X obtenu sur l'hétérostructure GKN(50 nm)/SRO(4 nm)/LSCO(4 nm)/MgO. Compte tenu des épaisseurs faibles des couches de LSCO et de SRO, ces dernières n'ont pas été détectées par diffraction des rayons X. Par ailleurs, la couche de GKN est nettement orientée selon l'axe \vec{c} .

Le paramètre de maille hors plan de GKN a été déterminé à la valeur de $c = 3,892 \text{ \AA}$. En outre, une haute mosaïcité, d'environ 2° , a été mesurée par un balayage en ω autour de la raie (002)GKN.

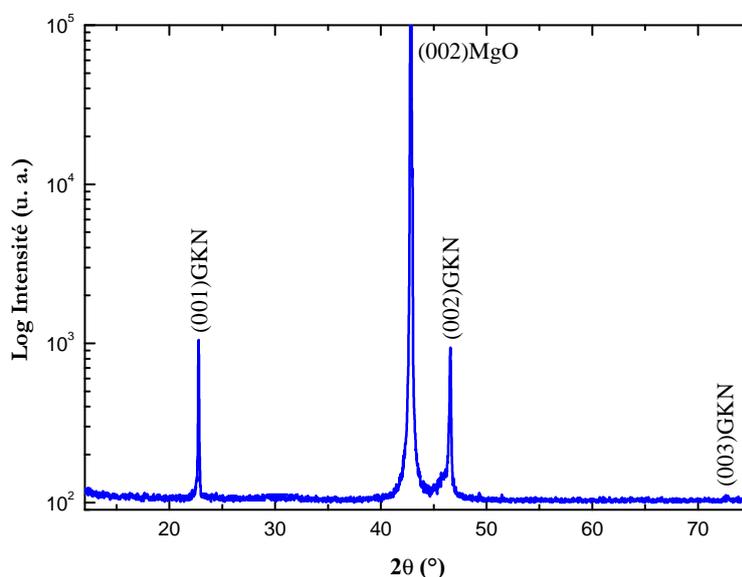


Figure 3.9. – Diagramme de diffraction des rayons X mesuré sur une couche mince de GKN ayant 50 nm d'épaisseur, déposée sur SRO(4nm)/LSCO(4nm)/MgO. *Seule l'orientation [001] est obtenue, l'axe polaire de GKN étant perpendiculaire au plan du substrat. Cette couche servira par la suite pour les caractérisations optiques de GKN.*

5. Le couple température-pression a une influence notable sur la cristallisation et l'orientation de GKN. Pour un bon compromis entre taux de dépôt et qualité cristalline, une pression en oxygène de 0,25 mbar est requise pour la croissance.

3.2.2.3. Croissance de GKN sur l'électrode de SRO

Étant donné que notre objectif est d'étudier les propriétés électriques de GKN, nous avons augmenté l'épaisseur de SRO pour en faire une électrode inférieure d'environ 50 nm d'épaisseur. Cette couche sera au centre de notre étude sur GKN/MgO ⁶.

La figure 3.10 présente le diagramme de diffraction de rayons X obtenu sur l'hétérostructure GKN/SRO/LSCO/MgO. On observe les réflexions (00ℓ) GKN et (00ℓ) SRO. La couche de SRO est aussi orientée selon l'axe \vec{c} et croît avec le paramètre de maille hors plan $c_{\text{SRO}} = 3,935 \text{ \AA}$. Par des balayages en ω , réalisés autour de la raie (002) SRO, il s'est avéré que la couche de SRO contient une mosaïcité hors plan d'environ $1,05^\circ$ et celle de GKN présente, selon la direction de croissance, une mosaïcité deux fois plus importante. On remarque que la couche de GKN croît avec l'axe polaire perpendiculaire au plan du substrat avec le paramètre de maille hors plan $c_{\text{GKN}} = 3,898 \text{ \AA}$. Cette valeur est inférieure à celle du paramètre de maille de GKN à l'état massif, ce qui supposerait que GKN est sous contraintes en tension dans le plan.

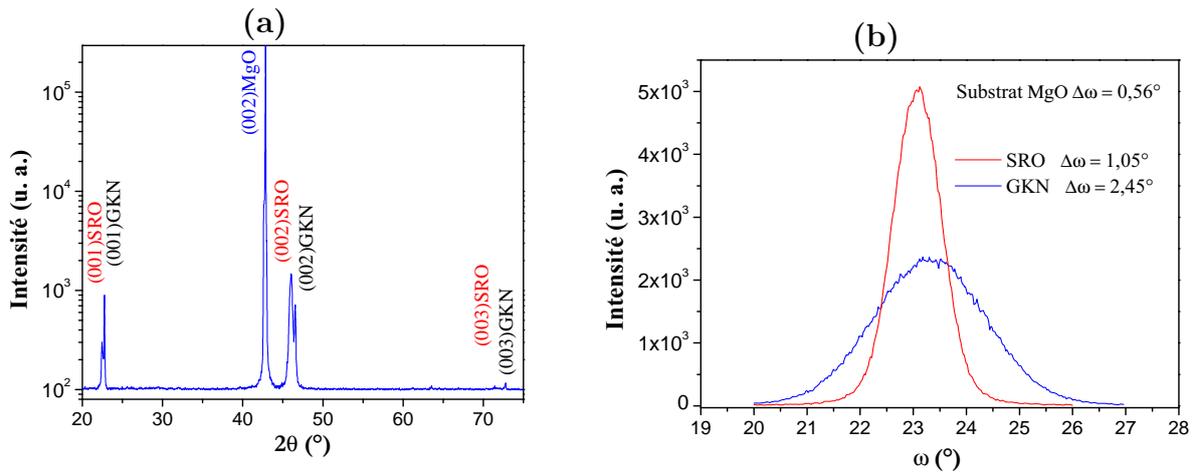


Figure 3.10. – (a) : Diagramme de diffraction des rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ réalisé sur une couche de GKN/SRO/LSCO/MgO d'épaisseur 270 nm. La couche de SRO a une épaisseur de 50 nm, celle de LSCO étant une couche tampon de 4 nm.

(b) : Balayages en ω autour des raies (002) de SRO et de GKN respectivement ($\Delta\omega=0,5^\circ$ pour le substrat MgO).

3.2.2.4. Influence de l'épaisseur

Pour étudier l'influence de l'épaisseur de la couche sur sa qualité cristalline, plusieurs couches de différentes épaisseurs ont été déposées. Les diagrammes de diffraction de rayons X (en

6. Cette couche servira pour toutes les mesures électriques et de diffraction qui seront présentées dans ce travail.

géométrie $\theta - 2\theta$) correspondant sont représentés sur la [figure 3.11](#). Quelle que soit l'épaisseur de la couche de GKN aucune phase secondaire n'a été détectée sur ces diffractogrammes, seule l'orientation $[00\ell]$ de GKN a été obtenue pour les trois épaisseurs étudiées ([figure 3.11](#)).

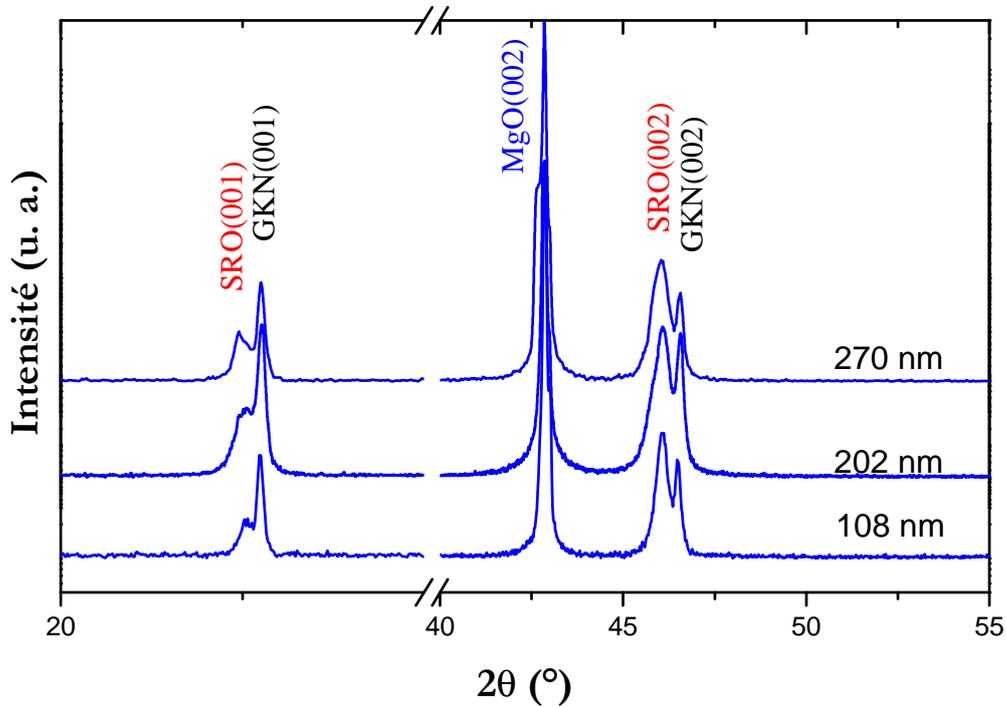


Figure 3.11. – Diagrammes de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ des couches minces de GKN déposées sur SRO/LSCO/(001)MgO pour différentes épaisseurs. L'épaisseur de SRO est maintenue fixe à 50 nm.

D'après ces résultats, on constate que le paramètre de maille hors plan de la couche de GKN varie très faiblement en fonction de l'épaisseur. Sa valeur (cf. [figure 3.12\(a\)](#)) reste très proche de celle du massif, indiquant ainsi que la couche de GKN est pratiquement relaxée dans cette configuration.

L'évolution des largeurs à mi-hauteur des balayages en $\theta - 2\theta$ et en ω autour des raies (002) de GKN est reportée sur la [figure 3.12\(b\)](#). Ces valeurs indiquent une dégradation de la qualité cristalline en fonction de l'épaisseur. On note également l'augmentation de la mosaïcité dans les couches de GKN, selon la direction de croissance, avec l'épaisseur.

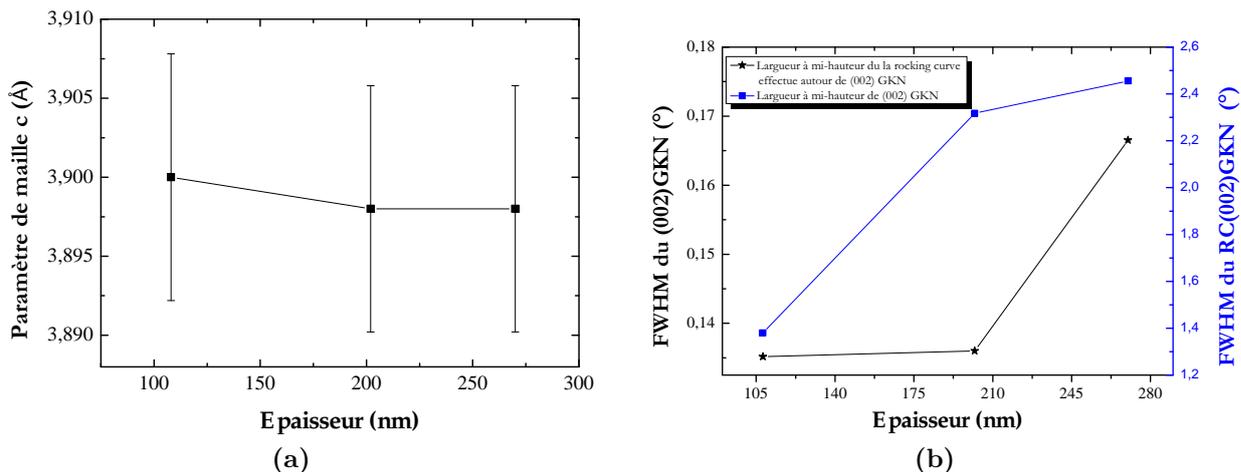


Figure 3.12. – Évolution du paramètre de maille hors-plan de GKN (a) et des largeurs à mi-hauteur des pics (002)GKN et du Rocking-curve autour de ce même pic (002)GKN (b), en fonction de l'épaisseur.

3.2.2.5. Observation de la surface de GKN/MgO

La [figure 3.13](#) présente les diagrammes de diffraction RHEED obtenus sur les surfaces du substrat de MgO avant le dépôt, les couches de SRO (50 nm) et de GKN (270 nm), respectivement. Tous les diagrammes⁷ de diffraction RHEED ont été réalisés selon l'azimut [100] du substrat MgO.

La présence de lignes parallèles pour les trois matériaux au même azimut est une indication, a priori, d'une relation d'épitaxie (entre le substrat MgO et les couches de SRO et de GKN). On remarque que ces lignes sont différentes dans les trois cas, cela indiquant un état de surface différent et une variation de la distance interréticulaire des plans surfaciques. Par ailleurs, le substrat présente des lignes fines et parallèles indiquant que la surface est très lisse (elle a bien été nettoyée lors du dégazage de la chambre). La couche de SRO présente des lignes parallèles dans le même sens que celles du substrat indiquant une croissance bidimensionnelle et épitaxiale de SRO (cf. [sec. 2.3.2](#)). Cependant, ces lignes sont un peu plus larges que celles du substrat, cela indiquant une surface moins lisse que celle du substrat.

Quant à la couche de GKN, on observe également des lignes parallèles, conséquence d'une diffraction par une structure organisée à longue distance. Ces lignes, contrairement à celles de SRO, apparaissent dans le sens perpendiculaire à celui obtenu sur le substrat. Cette orientation des ligne du RHEED est souvent obtenue dans le cas où les grains sont perpendiculaires au substrat (croissance colonnaire). Cela a été théoriquement démontré par Wang [8] (voir [sec. A.2.1](#) et [figure A.6](#)).

7. Ces images RHEED ont fait l'objet d'un traitement, elles n'apportent qu'une information qualitative.

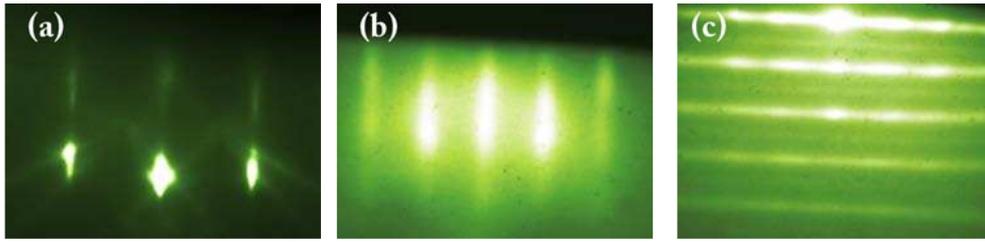


Figure 3.13. – Diagrammes de diffraction RHEED réalisés selon l'azimut $[100]$ du substrat : **(a)** Substrat de MgO , **(b)** couche de SRO de 50 nm d'épaisseur, **(c)** couche de GKN de 270 nm d'épaisseur.

Les images AFM obtenues à température ambiante, sur une autre couche de GKN (270 nm), en mode contact, montrent des grains très petits ([figure 3.14\(a\)](#)) ; cela indiquant que la cristallisation de la couche de GKN peut encore considérablement être améliorée. Une température plus élevée devrait permettre d'obtenir des grains de taille plus importante. En effet, une température plus élevée permet une plus grande mobilité des espèces au niveau de la surface du substrat ce qui conduit à la croissance et au coalescence des cristallites pour la formation de gros grains. La densité des joints de grains qui est inversement proportionnelle à la taille des grains est un élément qui favorise les pertes, notamment optiques, comme cela a été montré dans diverses références [9, 12].

L'image AFM ([figure 3.14\(a\)](#)) a permis de déterminer une rugosité moyenne de $R_{\text{rms}} = 162\text{ \AA}$, confirmant la croissance colonnaire de ce matériau.

D'autres observations ont également été réalisées par MEB ([figure 3.14\(a\)](#)) : elles étaient en bon accord avec les images topographiques AFM.

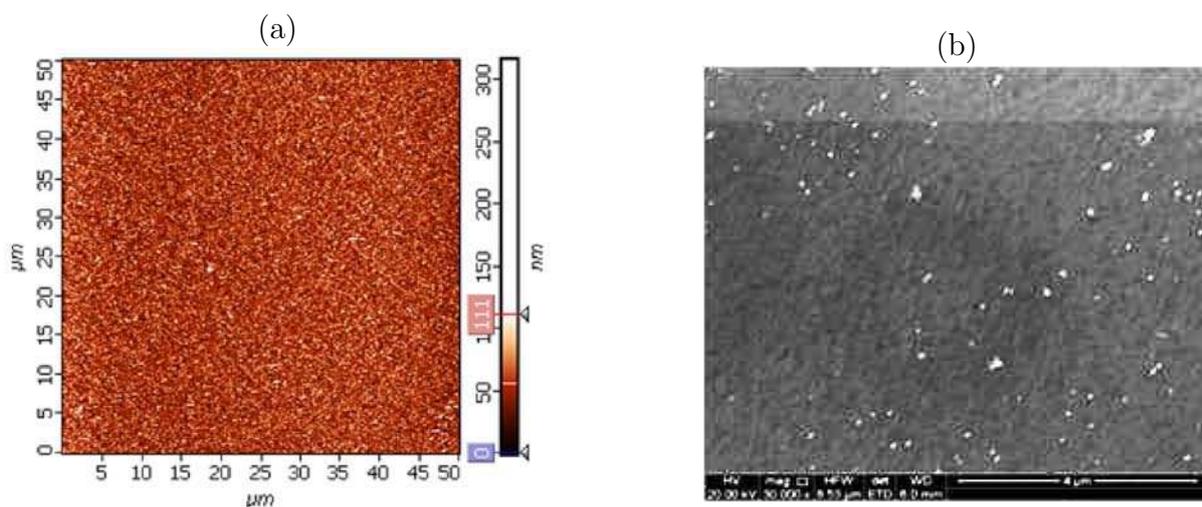


Figure 3.14. – Images AFM (a) et MEB (b) réalisées sur la couche mince de GKN/MgO (270 nm).

Les images AFM, de la [figure 3.15](#), ont été réalisées sur une couche de GKN de 100 nm d'épaisseur. Elles montrent une surface très homogène et régulière, avec des grains distribués régulièrement dans l'espace.

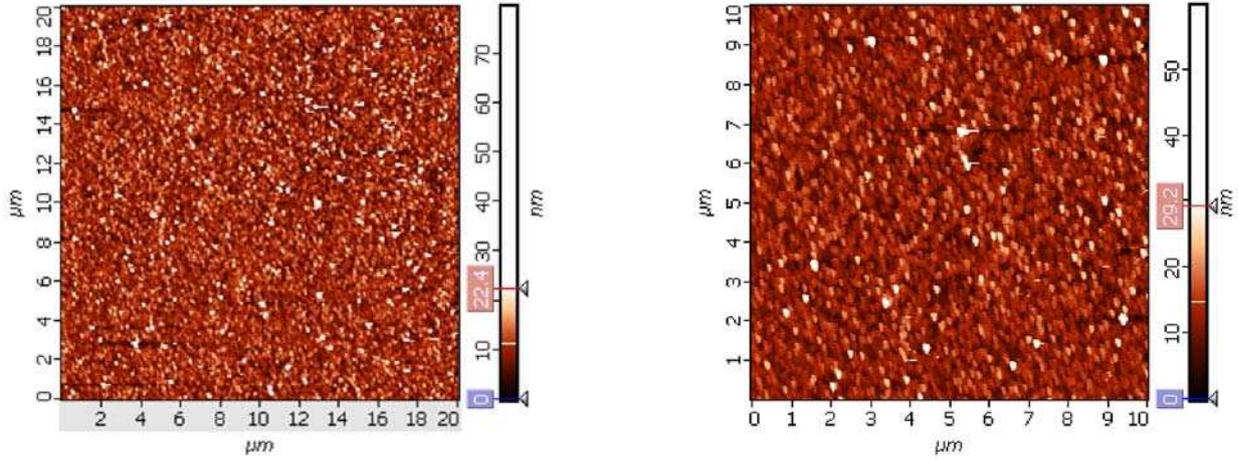


Figure 3.15. – Images AFM réalisées sur une couche mince de GKN de 100 nm d'épaisseur. Une rugosité de $R_{rms} = 4 \text{ nm}$ a été obtenue.

3.2.2.6. Texture de la couche GKN/MgO

Le Laboratoire LPMC dispose d'un diffractomètre quatre cercles D8 Discover (ω , 2θ , χ et ϕ), utilisé pour des mesures de texture et de paramètres de maille dans le plan. Nous rappelons ici brièvement les principaux balayages utilisés au cours de ce travail.

Un pic de diffraction (un nœud du réseau réciproque) peut être mis en évidence de deux façons différentes, par le mode symétrique ou le mode asymétrique. Pour des balayages en Φ , il est nécessaire de procéder avec le mode symétrique. En revanche, pour réaliser des cartographies du réseau réciproque, le mode asymétrique est très bien adapté.

Le mode symétrique, comme son nom l'indique, correspond à la géométrie⁸ où ω est la moitié de 2θ . Cela impose un angle χ pour les plans obliques. Pour le mode asymétrique, l'échantillon ne doit pas être tilté, la valeur de l'angle χ réajuste⁹ celle de l'angle ω . Pour cette raison, certains nœuds ne sont pas nécessairement accessibles en mode asymétrique, car l'angle ω_{asy} doit être inférieur à 2θ , sinon les deux cercles (ω et θ) entrent en collision.

$$\omega_{asy} = \omega_{sy} \pm \chi \quad (3.2)$$

Pour illustration, considérons un monocristal de SrTiO_3 de paramètre de maille cubique $a = 3,905 \text{ \AA}$, orienté [001]. Les conditions permettant d'emmener différents plans (hkl) en

8. ω : angle entre la source et la surface de l'échantillon. 2θ : l'angle entre la surface de l'échantillon et le détecteur ($\omega = \theta \pm \Delta\omega$).

9. Additionner ou soustraire.

condition de diffraction sont récapitulées dans le tableau suivant :

(hkl)	Paramètres (°)	Symétrique	Asymétrique (+)	Asymétrique (-)
(002)	ω	23,23	23,23	23,23
	2θ	46,47	46,47	46,47
	χ	00	00	00
	Φ	00	00	00
(102)	ω	26,17	52,73	-0,39
	2θ	52,34	52,34	52,34
	χ	26,56	00	00
	Φ	00	00	00
(103)	ω	38,59	57,02	20,15
	2θ	77,18	77,18	77,18
	χ	18,43	00	00
	Φ	00	00	00
(013)	ω	38,59	57,02	20,15
	2θ	77,18	77,18	77,18
	χ	18,43	00	00
	Φ	90	90	90

Table 3.4. – Conditions de diffraction dans le cas du SrTiO₃. L'angle 2θ est toujours le même quelque soit le mode employé, cet angle est celui déterminé par la loi de Bragg. $\omega_{asy+} = \omega_{sy} + \chi$, $\omega_{asy-} = \omega_{sy} - \chi$.

Le monocristal STO étant orienté [001], aucune inclinaison n'est nécessaire pour faire entrer les plans $\{00\ell\}$ en condition de diffraction. Un seul angle 2θ , déduit de la loi de Bragg connaissant le paramètre de maille du monocristal, est requis. En revanche, pour faire entrer le plan (102) en condition de diffraction (symétrique) il est nécessaire d'incliner l'échantillon d'un angle χ de 23,56°, cet angle n'est autre que celui existant entre les plans (102) et (001). Les cartographies du réseau réciproque autour des nœuds types $\{h0\ell\}$ s'effectuent pour un angle Φ nul¹⁰. Celles autour des nœuds de type $\{hkl\}$ nécessite de fixer un angle Φ propre à chaque réflexion¹¹.

Le [Tableau 3.4](#) montre aussi que le nœud (102)STO n'est accessible qu'en mode symétrique. En effet, dans le cas du mode asymétrique (+), $\omega > 2\theta$, ce qui ne peut être réalisé géométriquement ; le détecteur est derrière le porte-échantillon. Dans le cas du mode asymétrique (-), $\omega < 0$, la source est derrière le porte-échantillon.

Les balayages utilisés pendant ce travail sont : le balayage en ω , le balayage en 2θ , le balayage $\omega - 2\theta$, le balayage en Φ , le balayage en χ et le balayage en Z .

10. Le cristal STO étant orienté [001].

11. Pour illustration, dans le cas d'une couche de platine orientée [111], les paramètres permettant une diffraction par le plan (311)Pt sont : $\omega = 69,65^\circ$, $\theta = 81,29^\circ$, $\chi = 0$ et $\Phi = 31,93^\circ$.

Afin d'analyser la texture de GKN dans le plan du substrat, des balayages en Φ ont été réalisés à l'aide du diffractomètre quatre cercles D8 Discover. Le balayage en Φ consiste à amener en condition de diffraction une famille de plans $\{hkl\}$ non parallèles à la surface du substrat, et faire ensuite tourner l'échantillon de 2π autour de la normale à sa surface.

Compte tenu de la faible intensité diffractée par la couche mince de GKN¹², le seul plan oblique de diffraction est celui indexé (102). Nous nous sommes donc adaptés à cela en choisissant des raies de même type pour SRO et pour le substrat.

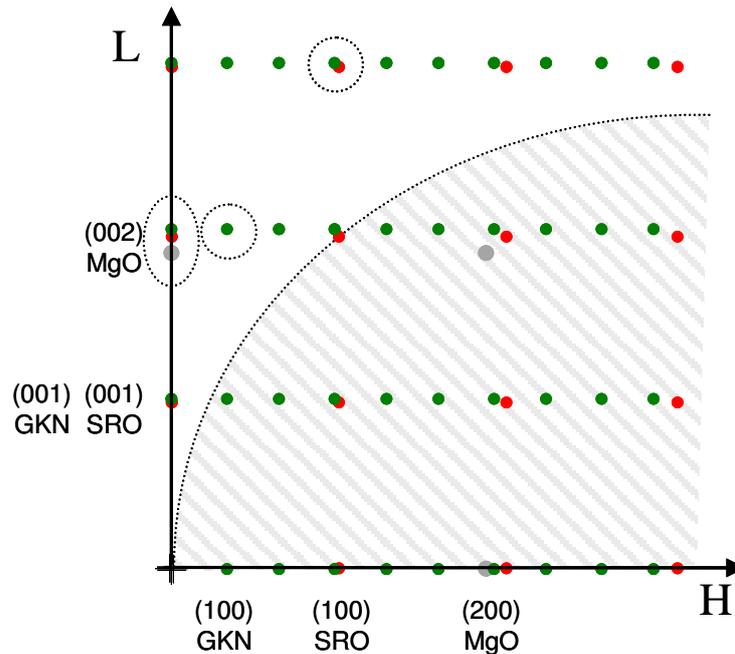


Figure 3.16. – Représentation schématique d'une coupe (H0L) des réseaux réciproques de GKN, SRO et MgO. L'arc de cercle délimite la région non accessible et hachurée pour des raisons de géométrie de l'appareil utilisé (D8 Discover).

La [figure 3.17](#) présente le résultat obtenu. Lors d'un tel balayage, les plans appartenant à la famille des plans $\{102\}$ sont placés successivement en condition de diffraction, c'est-à-dire les plans (102), (012), $(\bar{1}02)$, $(0\bar{1}2)$ sont visibles sur le diagramme de balayage en Φ . Ces quatre pics, comme montre la [figure 3.17](#), sont séparés de 90° . Cela est l'indication d'une seule orientation de GKN dans le plan. Ce résultat est la mise en évidence d'une épitaxie de la couche de GKN sur son substrat.

12. En effet, sur les diagrammes $\theta - 2\theta$ la raie (003) n'apparaît pratiquement pas. Plus on s'éloigne dans le réseau réciproque, moindre est l'intensité diffractée.

Aucun nœud, autre que le nœud (102)GKN, n'étant détecté entre le nœud (002) et (003)GKN ([figure 3.16](#)), le choix s'est donc fait autour du nœud (102), qui est dans ces conditions, le seul moyen d'avoir des informations dans le plan concernant la couche mince de GKN.

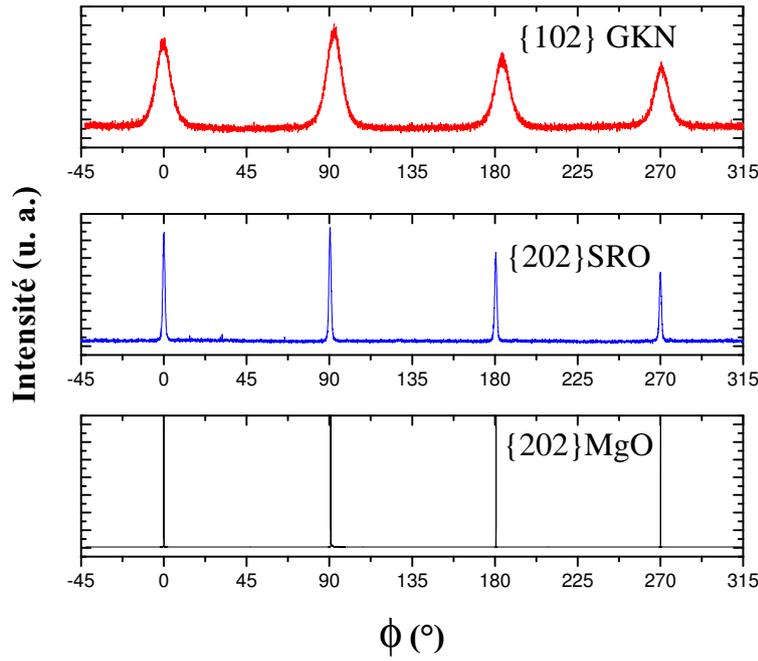


Figure 3.17. – Balayage en Φ pour les familles de plan $\{202\}\text{MgO}$, $\{202\}\text{SRO}$, et $\{102\}\text{GKN}$.

Afin de déduire la relation d'épitaxie entre la couche de GKN et le substrat, nous avons réalisé des balayages en Φ autour de $\{202\}\text{SRO}$ et $\{202\}\text{MgO}$ (figure 3.17). On obtient un résultat similaire, quatre pics apparaissant pour les deux matériaux. La couche de SRO est aussi monocristalline, tout comme le substrat utilisé.

La comparaison des positions des quatre pics de GKN avec celles des pics de SRO et celles du substrat, permet d'établir les relations d'épitaxie suivantes :

$$[100]\text{GKN} // [100]\text{SRO} // [100]\text{MgO} \quad (3.3)$$

$$[001]\text{GKN} // [001]\text{SRO} // [001]\text{MgO} \quad (3.4)$$

Dans le plan du substrat les axes \vec{a} des trois matériaux sont parallèles (de même pour les axes \vec{b}). Cela est la preuve d'une croissance cube-sur-cube, que ce soit SRO sur MgO ou GKN sur SRO.

Par ailleurs, on note que la largeur à mi-hauteur des pics relatifs à GKN est plus importante que celle des pics relatifs à SRO, qui, à son tour, est plus importante que celle des pics relatifs au substrat. Les pics $\{102\}\text{GKN}$ ont une largeur à mi-hauteur de $\Delta\phi = 8,690^\circ$, tandis que les pics $\{202\}\text{SRO}$ ont une largeur à mi-hauteur de $\Delta\phi = 1,142^\circ$. Quant aux pics relatifs au substrat, leur largeur à mi-hauteur est très faible $\Delta\phi = 0,010^\circ$.

La couche de GKN croît, dans ces conditions, avec une mosaïcité hors plan mais aussi dans le plan très importante.

Cette mosaïcité importante dans le plan a souvent été observée lorsqu'il s'agit d'épitaxier un matériau de structure TTB sur un substrat de structure simple¹³. Lui *et al.* ont signalé cette large mosaïcité lors la croissance épitaxiale par ablation laser de $\text{Sr}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ sur un substrat de MgO (deux matériaux de paramètres de maille très différents) [11].

3.2.2.7. Cartographies du réseau réciproque

La réalisation des cartographies du réseau réciproque est essentielle pour la mesure des paramètres de maille dans le plan. La réalisation de cartographies consiste à effectuer des balayages successifs en 2θ pour plusieurs valeurs de ω , pour obtenir ainsi une vue d'ensemble de la zone balayée. L'appareil utilisé dispose d'un mode très avantageux, il se nomme « PSD-fixed » : ce mode de mesure consiste à utiliser le détecteur linéaire¹⁴ (qui fait gagner le temps des balayages en 2θ) et seuls les balayages en ω sont effectués.

La réalisation des cartographies autour des nœuds type $(hk\ell)$ obliques est nécessaire afin d'accéder aux informations sur les paramètres de maille dans le plan du substrat. Lors d'une telle mesure, il est souhaitable d'avoir un nœud du substrat sur la zone balayée pour servir de référence, car parfois les nœuds peuvent être légèrement décalés. Mais comme nous l'avons évoqué précédemment, le seul nœud oblique de GKN qui a pu être détecté est indexé (102) et est malheureusement éloigné du nœud (002) du substrat. Pour balayer toute la zone contenant les deux nœuds, il faut des temps de comptage de plusieurs jours. Le mode « PSD-fixed » n'est pas adapté car le détecteur ne couvre que $2,10^\circ$, alors que les nœuds (102)GKN et (002)MgO sont très éloignés.

La situation est similaire pour le nœud (103)SRO (figure 3.16) : il était impossible d'avoir un nœud du substrat sur la même cartographie.

Proche du nœud (103)SRO devrait apparaître le nœud (303)GKN (figure 3.16), mais comme évoqué précédemment l'intensité de ce dernier étant très faible. Il n'est pas possible de détecter une intensité diffractée, par la couche de GKN, à partir du deuxième ordre de diffraction (sur les balayages en $\theta - 2\theta$, le pic (003) apparaît avec une intensité très faible).

Lors de la réalisation de cartographies, les résultats sont obtenus dans l'espace $(\omega, 2\theta)$. Pour les transposer dans l'espace (Q_x, Q_z) nous avons utilisé les relations suivantes (équation 3.5) [7] :

$$\begin{aligned} Q_x &= \frac{2}{\lambda} \times \sin \theta \sin (\theta - \omega) \\ Q_z &= \frac{2}{\lambda} \times \sin \theta \cos (\theta - \omega) \end{aligned} \quad (3.5)$$

13. Type pérovskite par exemple.

14. L'étendue maximale est de $2,10^\circ$ en 2θ .

Toutes les cartographies présentées dans ce travail sont représentées dans l'espace réciproque¹⁵ (Q_x, Q_z) (figure 3.18).

Les paramètres de maille¹⁶ dans le plan et ceux hors plan, sont déduits des cartographies type ($h0\ell$) en utilisant les relations suivantes [7] :

$$a = \frac{h}{Q_x} \quad \text{et} \quad c = \frac{l}{Q_z} \quad (3.6)$$

La cartographie obtenue autour des nœuds (002)MgO, (002)SRO et (002)GKN montre que ces derniers sont alignés selon l'axe des ordonnées (direction L du réseau réciproque), confirmant ainsi une croissance cohérente et épitaxiale (figure 3.18). Cette cartographie confirme le résultat obtenu par le balayage $\theta - 2\theta$ (figure 3.10), dans lequel on retrouve les trois réflexions (002) de MgO, SRO et GKN respectivement. De cette cartographie nous pouvons déduire les paramètres de maille hors plan suivants : $c_{MgO} = 4,213 \text{ \AA}$, $c_{SRO} = 3,935 \text{ \AA}$ et $c_{GKN} = 3,898 \text{ \AA}$. Aucun décalage de ces nœuds n'a été détecté, le paramètre de maille du substrat correspond bien à la valeur connue dans MgO à l'état massif. De même, la valeur du paramètre de maille hors plan de la couche de GKN est identique à celle déterminée à partir du diagramme $\theta - 2\theta$ de la figure 3.10.

15. u. r. r. : unité du réseau réciproque.

16. Les paramètres de maille hors plan sont donnés avec trois chiffres significatifs. Ceux dans le plan sont donnés avec deux chiffres significatifs.

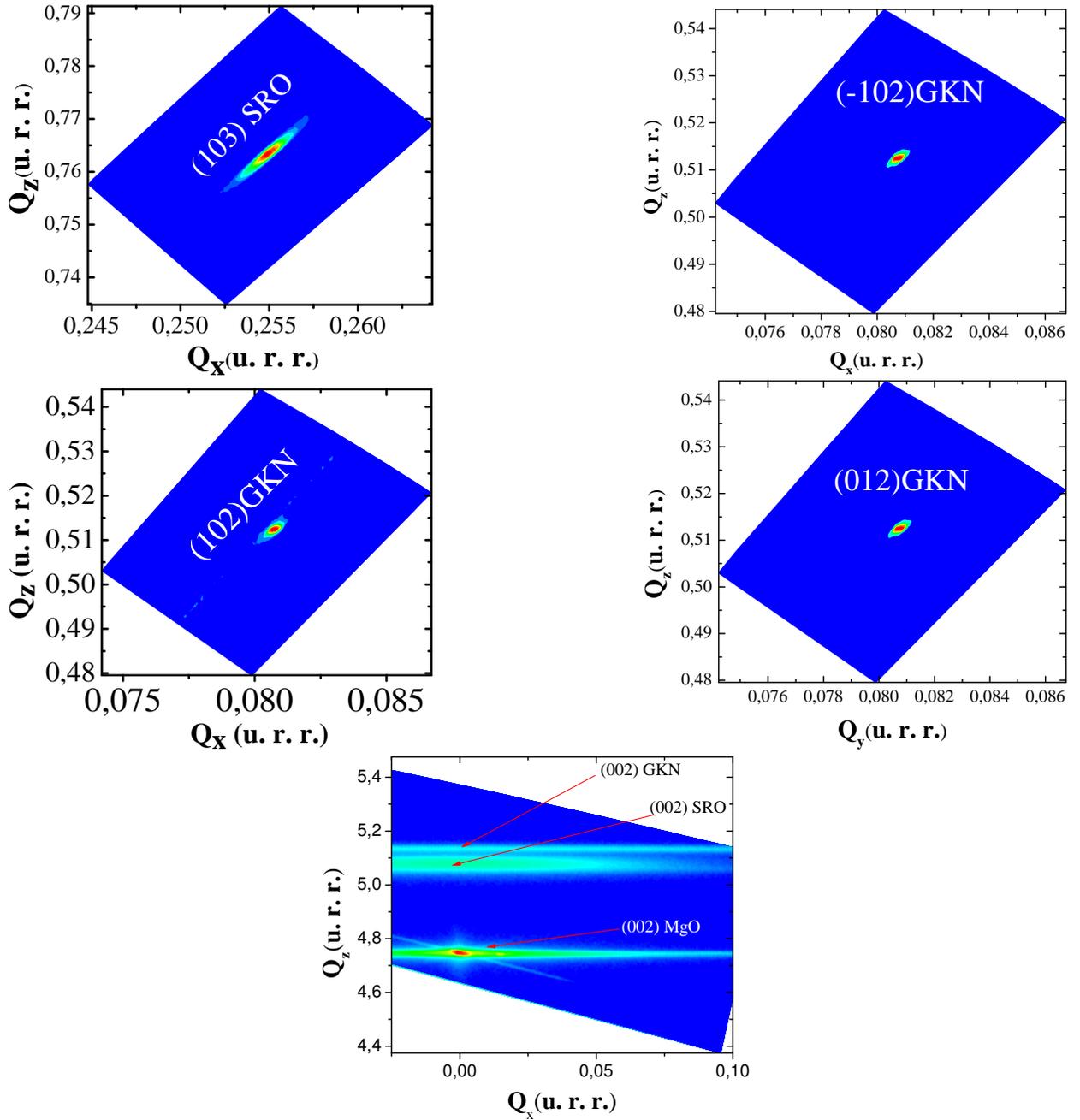


Figure 3.18. – Cartographies du réseau réciproque pour l'hétérostructure GKN/SRO/MgO.

Pour des raisons de précision, des cartographies ont été réalisées autour des réflexions (102) et $(\bar{1}02)$ de GKN, mais ces deux dernières donnent exactement la même valeur du paramètre de maille $a = 12,38 \text{ \AA}$. Il en est de même pour les réflexions (012) et $(0\bar{1}2)$ qui donnent un paramètre de maille b égal au paramètre de maille a , confirmant la structure quadratique de GKN sous forme de couche mince (à la précision des mesures près).

3.2.3. Croissance de GKN sur le substrat de SrTiO_3

Comme nous l'avons expliqué dans le A, en ablation laser la température du substrat joue un rôle crucial sur la croissance des couches minces d'oxydes ferroélectriques. Dans le but de déterminer précisément la température de dépôt optimale de GKN, nous avons déposé à différentes températures des couches minces avec une épaisseur de 540 \AA sur un substrat de STO. Les diagrammes de diffraction de rayons X, en géométrie $\theta - 2\theta$, sont présentés sur la figure 3.19. On constate que la température de dépôt de GKN doit être supérieure ou égale à $750 \text{ }^\circ\text{C}$ pour observer une cristallisation de la couche. Ceci a été aussi observé par Liu *et al.* [9] lors de la croissance épitaxiale sur MgO par ablation laser de $\text{Sr}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ cristallisant dans la structure TTB. Les auteurs ont fait varier de 25°C à 750°C , et aucune raie de diffraction n'a été mesurée pour les températures inférieures à $600 \text{ }^\circ\text{C}$, les couches étant amorphes. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une température de $750 \text{ }^\circ\text{C}$.

La figure 3.19(a) montre les diagrammes de diffraction de rayons X obtenus sur des couches de GKN déposées à deux différentes températures sur le substrat STO. La température $750 \text{ }^\circ\text{C}$ permet d'obtenir des couches de GKN orientées selon l'axe \vec{c} sans aucune phase secondaire. Des températures plus élevées n'ont pas pu être testées en raison du système de chauffage. Dans tout ce qui suit, les couches minces de GKN ont été déposées à la température de $750 \text{ }^\circ\text{C}$. La largeur à mi-hauteur de la raie (002)GKN est de $0,143^\circ$. Le balayage en ω autour de la raie (002)GKN est représenté sur la figure 3.19(b) et révèle une faible mosaïcité ($\Delta\omega = 0,728^\circ$); cette largeur à mi-hauteur est de même ordre de grandeur que celle du substrat. Cette mosaïcité est très faible par rapport à celle mesurée sur les couches de GKN de même épaisseur déposées sur le substrat MgO.

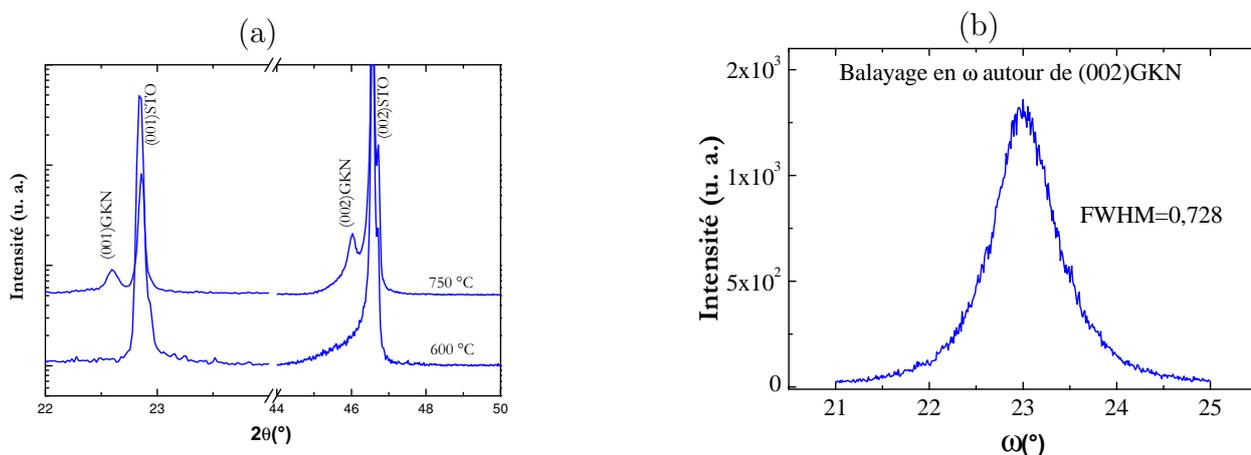


Figure 3.19. – (a) : Diagramme de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ réalisé à température ambiante sur des couches minces de GKN ayant une épaisseur de 54 nm élaborées sous $0,25 \text{ mbar}$ d'oxygène et à deux différentes températures sur un substrat de STO. (b) : Balayage en ω autour de la raie (002) de GKN.

Le paramètre de maille hors plan de GKN a été estimé à $3,939 \text{ \AA}$, ce paramètre de maille étant supérieur à celui de GKN à l'état massif. Cela tend à montrer que la couche de GKN est sous contraintes en compression dans le plan, ce qui est cohérent avec le paramètre de maille de STO.

3.2.3.1. Croissance de GKN sur l'électrode de SRO

La [figure 3.20](#) présente le diagramme de diffraction de rayons X obtenu sur l'hétérostructure GKN(270 nm)/SRO(50 nm)/STO(0,5 mm). On n'observe sur ce diagramme que les raies $\{00\ell\}$ de SRO et de STO. La couche de GKN semble croître avec un paramètre de maille très proche de celui du substrat, ce qui fait que les raies de diffraction (00ℓ) de GKN apparaissent aux mêmes positions angulaires que celles du substrat. Des cartographies du réseau réciproque se sont avérées nécessaires pour confirmer cette hypothèse. Il est important de noter qu'aucune orientation supplémentaire ou impureté n'a été observée.

La couche de SRO croît avec le paramètre de maille hors plan $c_{\text{SRO}} = 3,941 \text{ \AA}$. Ce paramètre de maille est supérieur à celui pseudo-cubique de SRO à l'état massif. La couche de SRO semble être sous contraintes en compression dans le plan.

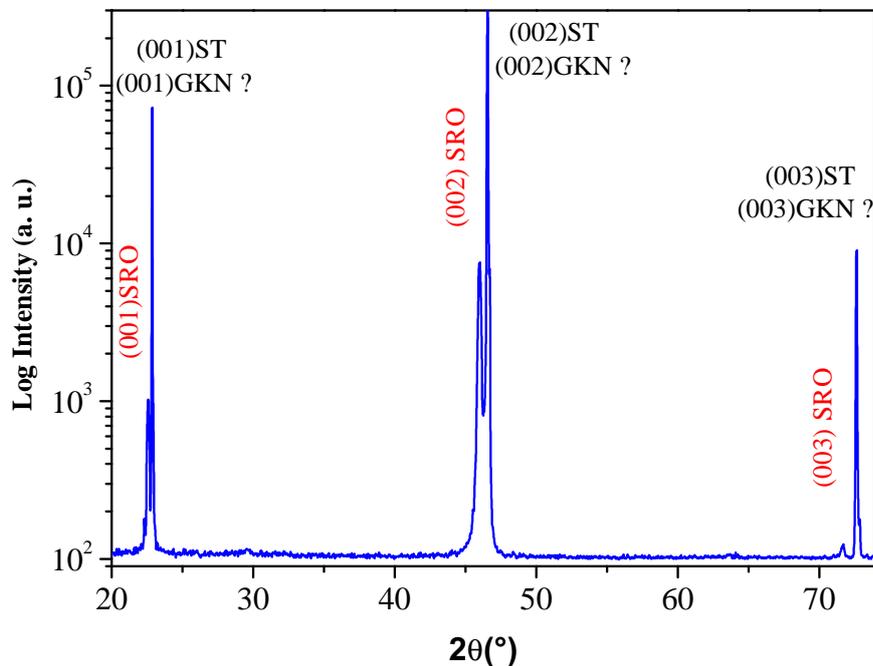


Figure 3.20. – Diagramme de diffraction des rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ réalisé sur une couche de GKN/SRO/STO, la couche de GKN ayant une épaisseur de 270 nm.

3.2.3.2. Caractérisation de la surface de GKN/STO

La [figure 3.21](#) présente les clichés RHEED obtenus respectivement sur les surfaces du substrat de STO avant le dépôt, de la couche de SRO (50 nm) et de la couche de GKN (270 nm). Tous les clichés ont été réalisés à l'azimut $[100]$ du substrat.

La présence de lignes pour les trois matériaux au même azimut est un bon indicateur d'une croissance cohérente et de surfaces assez lisses. Dans le cas du substrat et de la couche de SRO des lignes de Kikuchi sont présentes. On note que les lignes de GKN sont très similaires à celles obtenues sur le substrat de MgO (lignes de même finesse et continues) indiquant ainsi une surface assez lisse. En revanche, les lignes relatives à la couche de GKN sont, cette fois-ci, dans le même sens que celles relatives au substrat : les grains de GKN seraient allongés dans le plan du substrat.

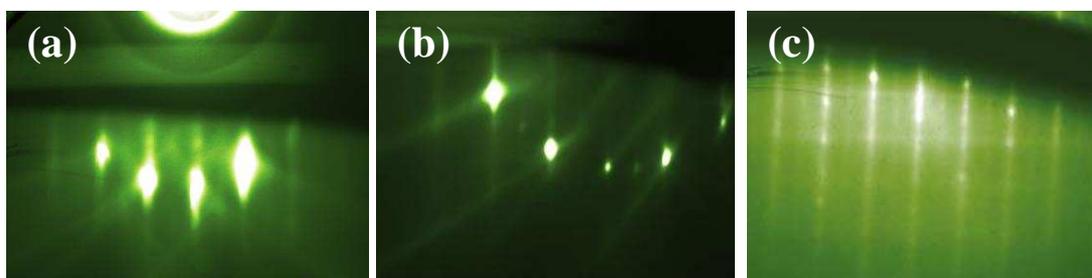


Figure 3.21. – Diagrammes de diffraction RHEED réalisés à l'azimut $[100]$ du substrat **a)** : substrat de STO **b)** : couche de SRO de 50 nm d'épaisseur **c)** : couche de GKN de 270 nm d'épaisseur.

Les images topographiques AFM réalisées sur la surface de GKN sont présentées sur la [figure 3.22](#). On observe une surface lisse ($R_{\text{rms}} = 1,57 \text{ nm}$) et très homogène. Ces images AFM confirment que la couche de GKN cristallise sous forme de grains en forme de « tiges cylindriques » perpendiculaires les uns aux autres, donnant l'aspect d'un tissu¹⁷. Ces grains devraient avoir la même microstructure que celle obtenue sur MgO (taille de grain) car les mêmes conditions de dépôt ont été utilisées.

17. Nous avons montré que la couche de GKN/MgO présente des grains perpendiculaires au substrat (lignes du diagramme RHEED tournées à 90°). Tandis qu'ici, dans le cas du substrat de STO, la couche de GKN présente des grains allongés dans le plan du substrat.

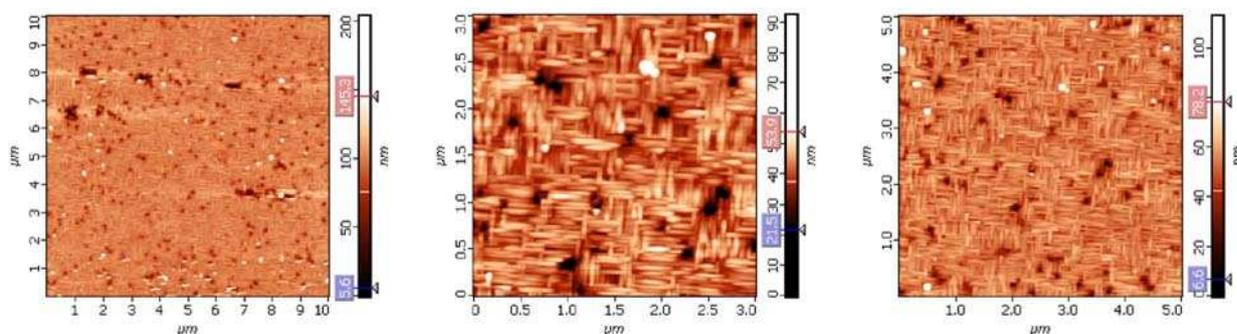


Figure 3.22. – Images AFM, de différentes résolutions, réalisées sur la surface d’une couche mince de GKN/SRO/STO ayant 270 nm d’épaisseur.

Par microscopie électronique à balayage la morphologie des grains et leur orientation ont été confirmées comme le montrent les images de la [figure 3.23](#). On remarque une architecture similaire à celle obtenue par AFM (tissus). Les grains ont une taille comprise entre 32 nm et 47 nm.

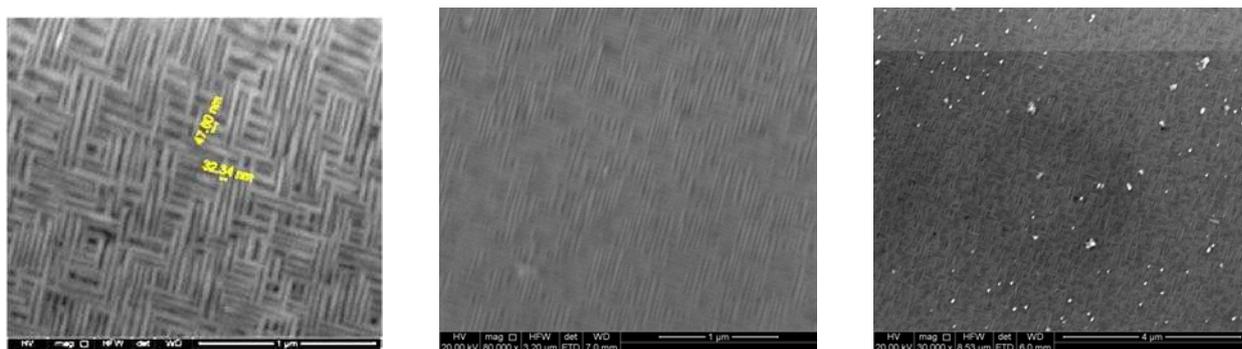


Figure 3.23. – Micrographies MEB, de différentes résolutions, réalisées sur la surface d’une couche mince de GKN/STO ayant 270 nm d’épaisseur.

Il est à remarquer que la surface de la couche de GKN présente une meilleure qualité pour les faibles épaisseurs. Les topographiques AFM de la [figure 3.24](#) ont été réalisées sur une couche de GKN ayant une épaisseur de 100 nm : la rugosité moyenne est de $R_{\text{rms}}=1,55$ nm, mais la taille des grains reste dans le même ordre de grandeur.

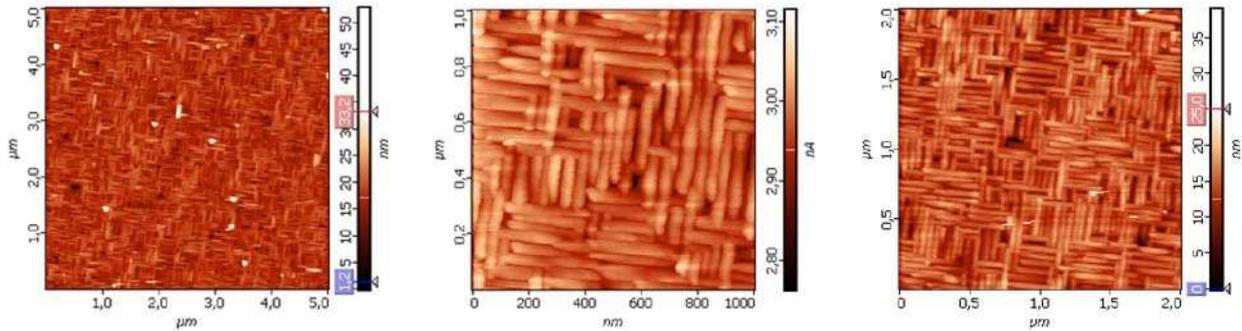


Figure 3.24. – Images AFM réalisées à différentes résolutions sur la surface d'une couche mince de GKN ayant 100 nm d'épaisseur.

3.2.3.3. Texture de la couche de GKN/STO

Comme nous l'avons vu précédemment, le choix des nœuds est une étape importante lorsqu'il s'agit d'obtenir des informations sur l'organisation microstructurale dans le plan. La [figure 3.25](#) présente la superposition des réseaux réciproques (HOL) respectivement de GKN, SRO et STO, en considérant les structures des trois matériaux à l'état massif.

Sachant que plus on s'éloigne dans le réseau réciproque plus l'intensité diffractée décroît, il aurait été préférable d'analyser les nœuds (103)STO et (103)SRO, mais ces deux nœuds étant très proches, il n'est pas facile de les séparer. Pour réaliser des balayages en Φ , ces deux nœuds ont pratiquement les mêmes angles de diffraction (ω , 2θ) et surtout le même angle de tilt (χ). Il est donc important d'être vigilant lors d'une telle acquisition afin de discriminer les nœuds relatifs à SRO de ceux relatifs à STO. Une autre remarque concernant les deux structures de SRO et STO : malgré les similitudes, plus H est grand (grands angles de diffraction), plus les nœuds sont séparés et faciles à attribuer à SRO et STO. Le meilleur compromis consiste à considérer les nœuds (203) ([figure 3.25](#)).

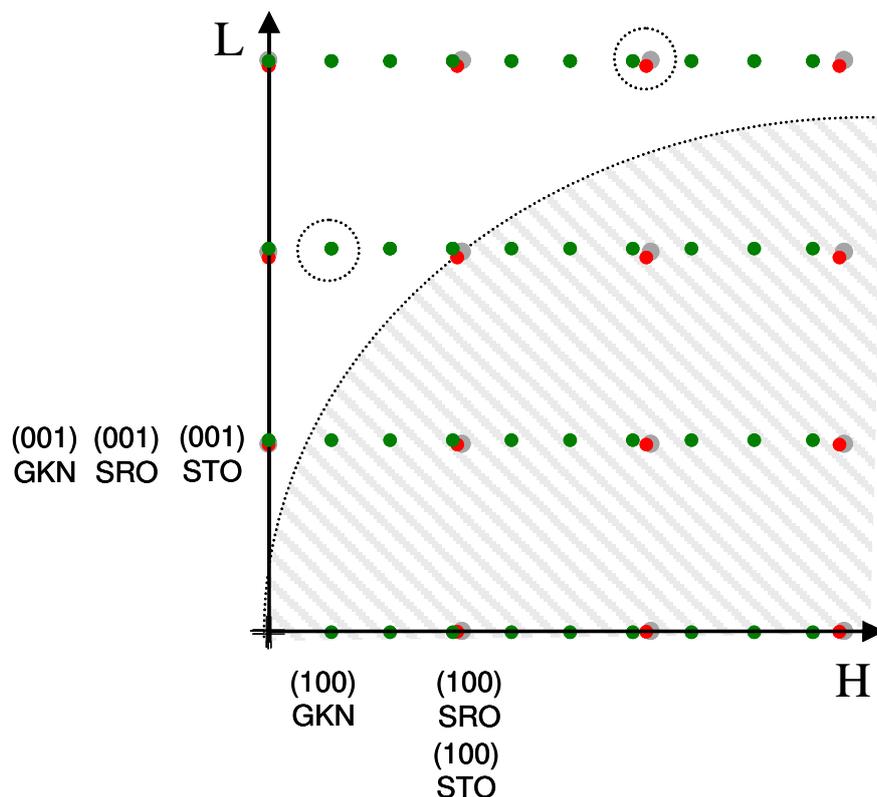


Figure 3.25. – Représentation schématique d’une coupe (H0L) des réseaux réciproques de GKN, SRO et STO. L’arc de cercle délimite la zone accessible (non hachurée) pour des raisons de géométrie de l’appareil utilisé.

Sur la [figure 3.26](#) est représenté le résultat des balayages en Φ autour des familles des plans $\{203\}$ STO, $\{203\}$ SRO et $\{102\}$ GKN : quatre raies apparaissent, indiquant une seule orientation dans le plan pour les trois matériaux. De plus, ces raies apparaissent au même azimut mettant en évidence une croissance maille sur maille, comme nous l’avons montré dans le cas du substrat MgO ([figure 3.17](#)).

Par ailleurs, on note que la largeur à mi-hauteur des raies relatives à GKN est plus importante que celle des raies relatives à SRO et au substrat. Les pics $\{203\}$ SRO ont une largeur à mi-hauteur de $\Delta\phi = 0,741^\circ$, tandis que les pics $\{102\}$ GKN ont une largeur à mi-hauteur de $\Delta\phi = 8,931^\circ$. Quant aux pics relatifs au substrat, leur largeur à mi-hauteur est très faible $\Delta\phi = 0,038^\circ$. Cela signale donc une mosaïcité non négligeable dans le plan pour la couche de GKN. Cette mosaïcité dans le plan semble identique que la couche soit déposée sur MgO ou STO.

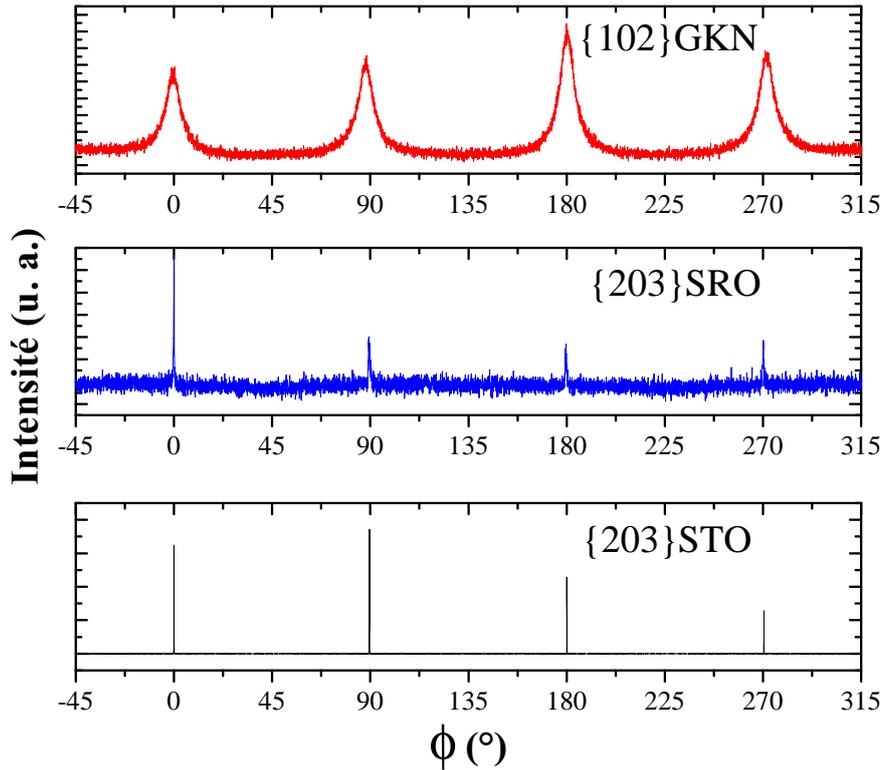


Figure 3.26. – Balayage en Φ pour les familles de plan $\{203\}$ STO, $\{203\}$ SRO, et $\{102\}$ GKN.

3.2.3.4. Cartographies du réseau réciproque

Dans le but de déterminer les paramètres de maille dans le plan des couches de GKN et de SRO, des cartographies du réseau réciproque ont été réalisées. Le résultat obtenu est présenté sur la [figure 3.27](#) et [figure B.1](#).

Comme nous l'avons expliqué précédemment, il n'est pas possible d'avoir simultanément le nœud de GKN et le nœud du substrat sur la même cartographie¹⁸. Pour s'affranchir de ce problème, nous avons réalisé des cartographies autour des nœuds (102) et $(\bar{1}02)$ de GKN. Dans la pratique ces deux cartographies ont donné les mêmes paramètres de maille, que ce soit pour a ou pour c ; les nœuds étaient bien antisymétriques. Les paramètres de maille $a_{GKN} = 12,42 \text{ \AA}$ et $c_{GKN} = 3,899 \text{ \AA}$ ont été déterminés (le paramètre c n'avait pas pu être déterminé à partir du diagramme de diffraction $\theta - 2\theta$). Les deux cartographies réalisées autour des nœuds (012) et $(0\bar{1}2)$ de GKN ont permis de déterminer le paramètre de maille dans le plan $b_{GKN} = 12,42 \text{ \AA}$.

A la précision des mesures près, la couche de GKN reste quadratique et subit moins de contraintes que dans le cas du dépôt sur le substrat de MgO.

¹⁸. Ce problème persiste dans le cas du substrat STO.

Des cartographies autour des nœuds (203) et $(\bar{2}03)$ de SRO ont été réalisées. Pour déterminer les paramètres de maille de la couche de SRO, une optimisation a été faite sur le nœud de SRO afin de minimiser l'intensité diffractée par le substrat.

Les cartographies autour des nœuds antisymétriques $(203)\text{SRO}$ et $(\bar{2}03)\text{SRO}$ ont permis de déterminer les paramètres de maille suivants : $a_{\text{SRO}} = 3,93 \text{ \AA}$ et $c_{\text{SRO}} = 3,938 \text{ \AA}$.

Notons qu'autour des réflexions $(203)\text{SRO}$ et $(203)\text{STO}$ aurait dû apparaître la réflexion $(503)\text{GKN}$ (voir [figure 3.25](#)), mais l'intensité de GKN étant très faible aux grands angles, ce nœud n'a pas été détecté.

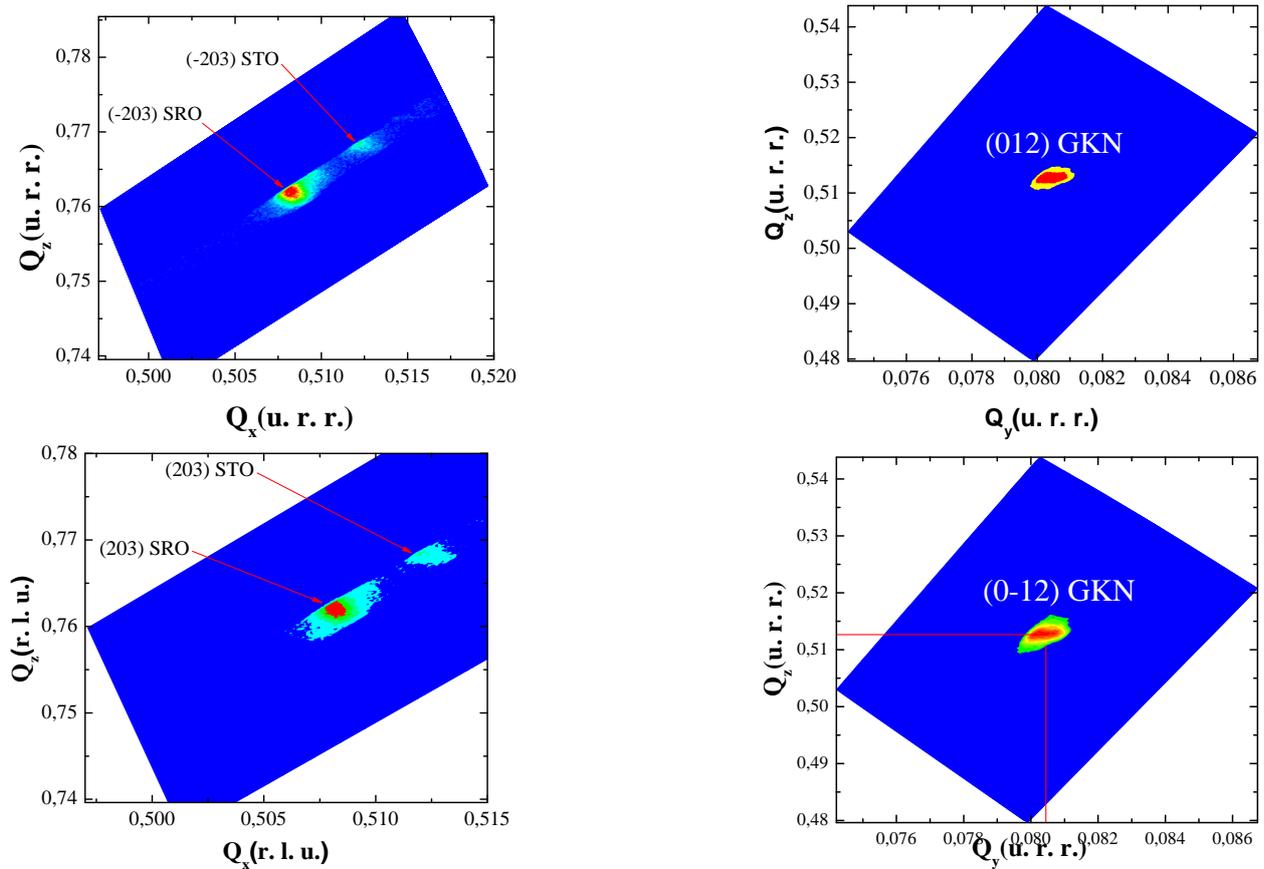


Figure 3.27. – Cartographies du réseau réciproque pour l'hétérostructure GKN(270 nm)/SRO(50 nm)/STO(0,5 mm). La couleur rouge correspond à l'intensité la plus élevée.

La déformation résiduelle a été calculée en considérant le déplacement angulaire des pics de Bragg pris en compte dans le calcul des paramètres de maille par rapport au massif :

$$\varepsilon (\%) = \frac{a_{\text{couche}} - a_{\text{massif}}}{a_{\text{massif}}} \times 100 \quad (3.7)$$

Le [Tableau 3.5](#) récapitule les résultats de la croissance de la couche de GKN sur les deux substrats de MgO et STO.

		SRO			GKN		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Substrat MgO <i>a</i> = 4,213 Å	$\varepsilon(\%)$	3,92		3,935	12,38	12,38	3,897
		$\pm 0,01$		$\pm 0,002$	$\pm 0,02$	$\pm 0,01$	$\pm 0,002$
			...			-0,57	-0,204
	$V[\text{Å}^3]$...		598,61		
Substrat STO <i>a</i> = 3,905 Å	$\varepsilon(\%)$	3,93	3,92	3,938	12,42	12,42	3,899
		$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,003$	$\pm 0,06$	$\pm 0,05$	$\pm 0,003$
			...			-0,21	-0,179
	$V[\text{Å}^3]$		60,86		602,02		

Table 3.5. – Paramètres de maille de GKN et de SRO déposés sur les substrats de STO et MgO. ε est la déformation résiduelle dans les couches, V est le volume de la maille. *Les incertitudes absolues sur les paramètres de maille sont calculées à partir de la demi-largeur de la tache d'intensité maximale.*

3.2.4. Transition de phases de la couche de GKN

Des mesures de diffraction de rayons X, en fonction de la température, ont été réalisées pour rendre compte de la transition de phase observable dans la couche mince de GKN/MgO. L'évolution en fonction de la température des propriétés structurales de GKN à l'état massif par diffraction de rayons X sur poudre a été reportée récemment [5]. Les auteurs ont mis en évidence deux transitions de phase par mesures diélectriques, calorimétriques et de diffraction de rayons X en fonction de la température (Tableau 3.2).

Afin d'étudier les éventuelles transitions de phase dans la couche mince de GKN, nous avons suivi l'évolution des diagrammes de diffraction de rayons X en géométrie $\theta-2\theta$, en fonction de la température, sur la couche GKN(270nm)/SRO(50nm)/MgO. Nous avons choisi de suivre de 25 à 500 °C les raies (002) des deux matériaux (GKN et SRO).

L'évolution des pics de diffraction en fonction de la température est reportée sur la figure 3.28. Nous observons un déplacement des raies vers les petits angles en accord avec une dilatation de la maille.

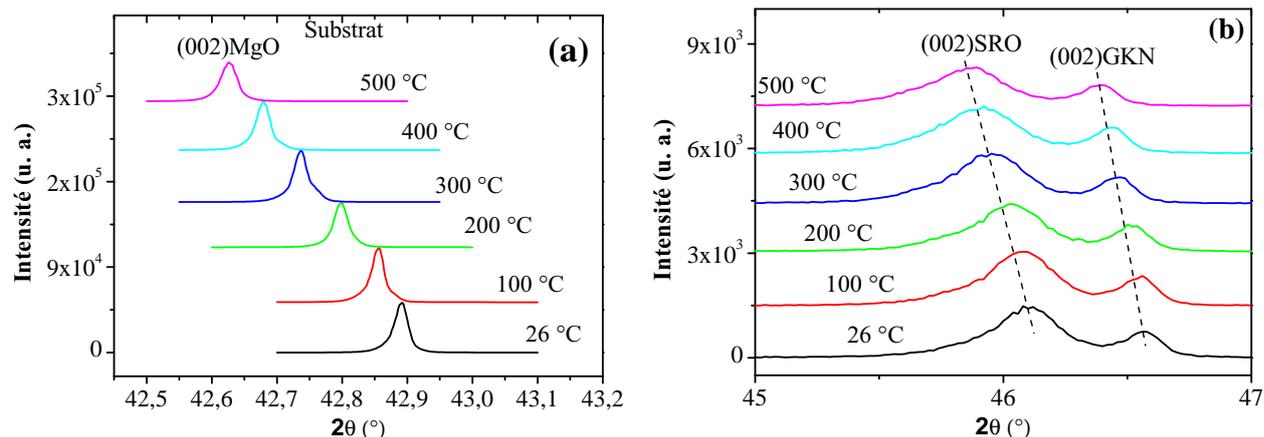


Figure 3.28. – Évolution des diagrammes de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ en fonction de la température lors du chauffage de la couche GKN(270nm)/SRO(50nm)/MgO. (a) La raie (002)MgO et (b) les raies (002) des couches de SRO et GKN respectivement.

La figure 3.29 montre l'évolution du paramètre de maille hors plan du substrat MgO en fonction de la température (lors du chauffage de 26 à 500 °C). Le substrat MgO ne présente aucune transition structurale dans cette gamme de température. Le coefficient de dilatation thermique déterminé à partir de cette courbe est de $1,1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, valeur en bon accord avec la littérature [18]. La variation du paramètre de maille du substrat en fonction de la température a permis de vérifier que les éventuelles anomalies détectées dans l'évolution du paramètre de maille des couches de SRO et de GKN ne peuvent être attribuées au substrat.

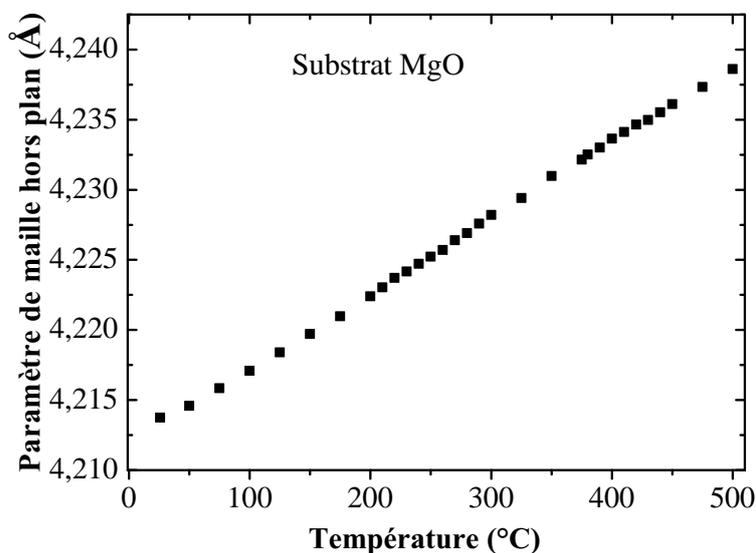


Figure 3.29. – Évolution du paramètre de maille hors plan du substrat de MgO en fonction de la température lors du chauffage de 26 à 500 °C.

L'évolution du paramètre de maille hors-plan de l'électrode inférieure de SRO, ayant 50 nm d'épaisseur, est reportée sur la figure 3.30. Le paramètre de maille évolue linéairement avec

la température, aucune anomalie n'est observée, comme pour le substrat MgO.

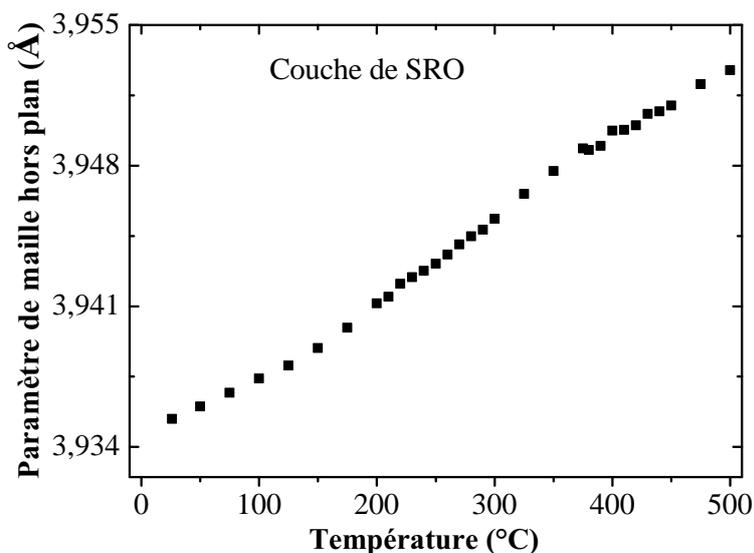


Figure 3.30. – Évolution du paramètre de maille hors plan de l'électrode inférieure SRO (50 nm) en fonction de la température.

La [figure 3.31](#) montre l'évolution du paramètre de maille hors-plan de la couche de GKN en fonction de la température, en considérant la raie (002) de GKN. Le paramètre de maille évolue linéairement mettant en évidence l'absence de toute anomalie.

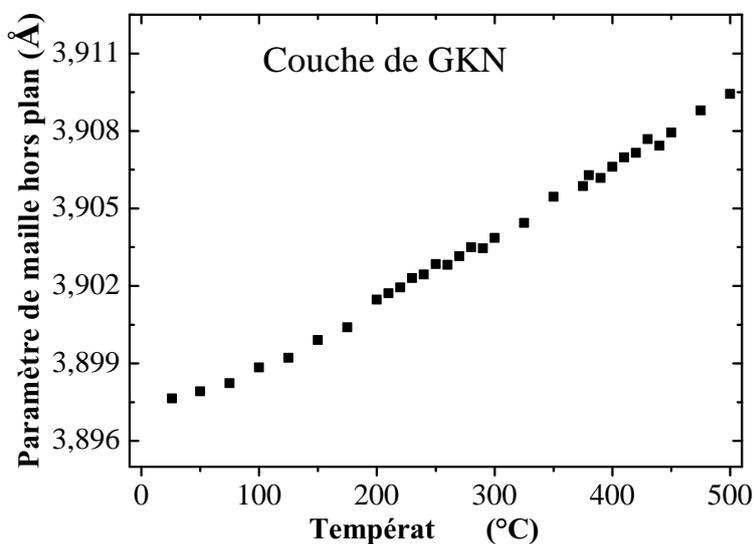


Figure 3.31. – Évolution du paramètre de maille hors plan de la couche de GKN (270 nm) en fonction de la température.

Couche de GKN déposée sur MgO sans électrode

L'étude de la couche de GKN sans électrode permet de s'affranchir de l'influence¹⁹ que l'électrode inférieure de SRO pourrait avoir sur la transition de phase dans la couche de GKN. Le substrat est tamponné²⁰ par deux fines couches de LSCO et SRO ; nécessaires pour la croissance de GKN sur MgO. L'épaisseur faible des tampons ne permet pas de détecter leur présence par diffraction des rayons X (figure 3.33).

L'évolution du pic de Bragg (002)GKN en fonction de la température est reportée sur la figure 3.32. À partir de ces diagrammes, le paramètre de maille hors plan de la couche de GKN a été déterminé. Son évolution avec la température est reportée sur figure 3.33 : elle est parfaitement linéaire, ce résultat confirme, encore une fois, l'absence de transition de phase dans la couche de GKN.

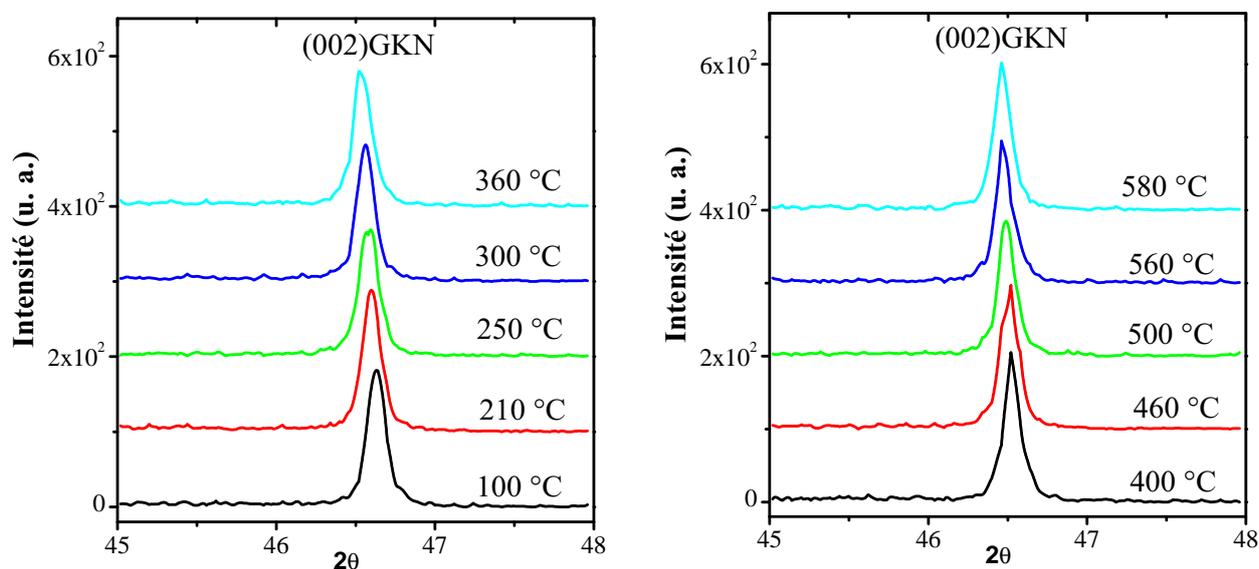


Figure 3.32. – Évolution des diagrammes de diffraction de rayons X d'une couche mince de GKN de 202 nm d'épaisseur en géométrie $\theta - 2\theta$ à l'ordre 2 avec la température.

19. Cette étude a été menée car, selon son état de croissance et de contraintes, SRO est susceptible de présenter des transitions structurales dans la gamme de température étudiée [17].

20. Avec une épaisseur d'environ 4 nm.

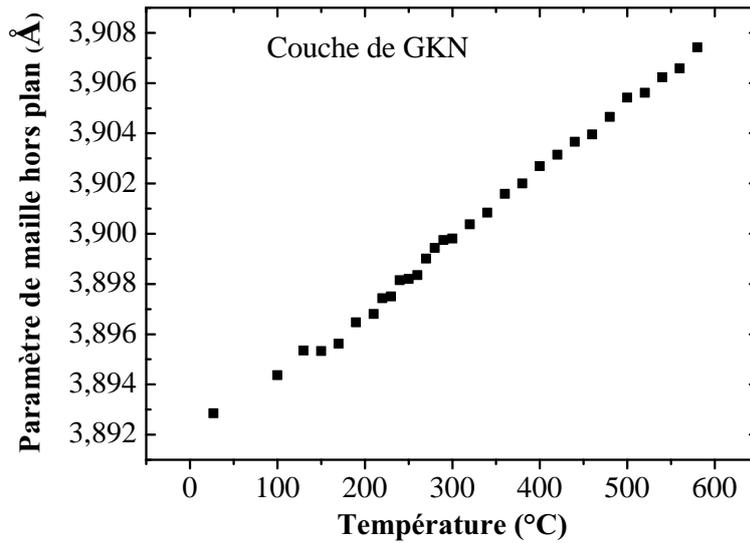


Figure 3.33. – Évolution du paramètre de maille hors plan de GKN (202 nm) en fonction de la température.

En résumé, l'étude en température menée sur les couches minces de GKN n'a pas permis de mettre en évidence une transition de phase.

3.3. Le composé $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ (PKN)

Le matériau PKN est sans doute l'un des composés à structure TTB les plus connus de cette famille [16, 27]. Il a été tout d'abord synthétisé par Subbarao *et al.* sous forme de solution solide à partir de PbNb_2O_6 en 1960 [23, 26]. Ses propriétés piézoélectriques, son couplage ferroélectrique-ferroélastique, ses propriétés optiques non linéaire et de guide d'onde acoustique de surface (SAW) ont également été étudiés [24, 25, 26]. Le tableau ci-après résume les caractéristiques de la transition de phase dans PKN à l'état massif.

$Cm2m$ N° 38		$P4/mbm$ N° 127
ferroélectrique [010]	à T_c vers \implies	paraélectrique
ferroélastique		paraélastique

Table 3.6. – Transition de phase dans PKN à l'état massif [16].

À température ambiante PKN cristallise dans une structure de symétrie orthorhombique avec les paramètres de maille : $a = 17,754(2)$ Å, $b = 18,014(2)$ Å et $c = 3,915(1)$ Å . La maille est constituée de quatre unités formulaires.

Tout comme pour GKN, le composé PKN fait aussi partie des composés TTB à canaux partiellement remplis. Le site triangulaire est vide, le site carré est occupé à 90 % de Pb et à 10 % de K. Le site pentagonal est occupé à 55 % de Pb et à 45 % de K [27]. Le [Tableau B.2](#) résume les paramètres structuraux de la phase PKN affinée à 81 K par Sciau *et al.* [27].

Contrairement à la plupart des composés à structure TTB, la polarisation dans PKN est dirigée selon l'axe \vec{b} de la maille orthorhombique [22]. Le cycle d'hystérésis typique de PKN sous forme de céramique est représenté sur la [figure 3.34](#).

La céramique de $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ (PKN) présente un comportement d'un ferroélectrique classique avec un maximum de la partie réelle de la permittivité diélectrique à $T_C = 450^\circ\text{C}$. L'anomalie observée à T_C , correspondant à une transition de phase avec changement de symétrie (orthorhombique-quadratique), en présentant une hystérésis thermique de l'ordre de 10°C [2].

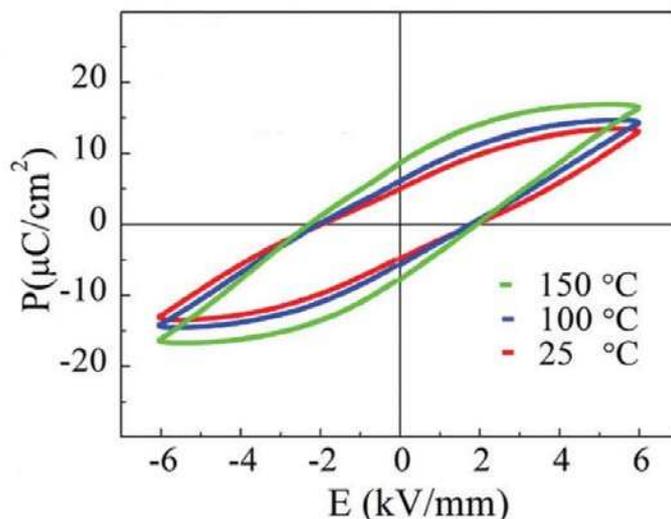


Figure 3.34. – Cycle d'hystérésis (P , E) de PKN mesuré sur une céramique à température ambiante et 1 Hz. Extrait de [22].

Le composé PKN présente un couplage ferroélastique-ferroélectrique partiel : le renversement de la polarisation par l'application d'un champ électrique externe ne modifie pas l'état ferroélastique. En revanche, une rotation de la polarisation de 90° , toujours sous l'action du champ électrique externe, perpendiculaire à l'axe de polarisation initial b et se situant dans le plan (a, b) , provoque le passage à un nouvel état ferroélastique stable. Inversement, une contrainte mécanique modifie la direction de la polarisation, mais ne peut pas en changer le sens.

La déformation spontanée dans PKN à 20°C est de $e_{PKN} = 6,1 \times 10^{-3}$ [32].

La céramique de PKN utilisée comme cible a été élaborée par réaction à l'état solide d'un mélange d'oxydes et de carbonate : K_2CO_3 , Nb_2O_5 et PbO (*Sigma Aldrich*, avec une pureté

de 99,99%). Le protocole suivi est similaire à celui utilisé lors de l'élaboration de la cible de GKN (équation 3.2). L'équation de cette réaction est donnée par :



L'analyse par diffraction de rayons X n'a révélé aucune phase parasite, toutes les raies sont indexées dans le groupe d'espace $Cm2m$ (figure 3.35).

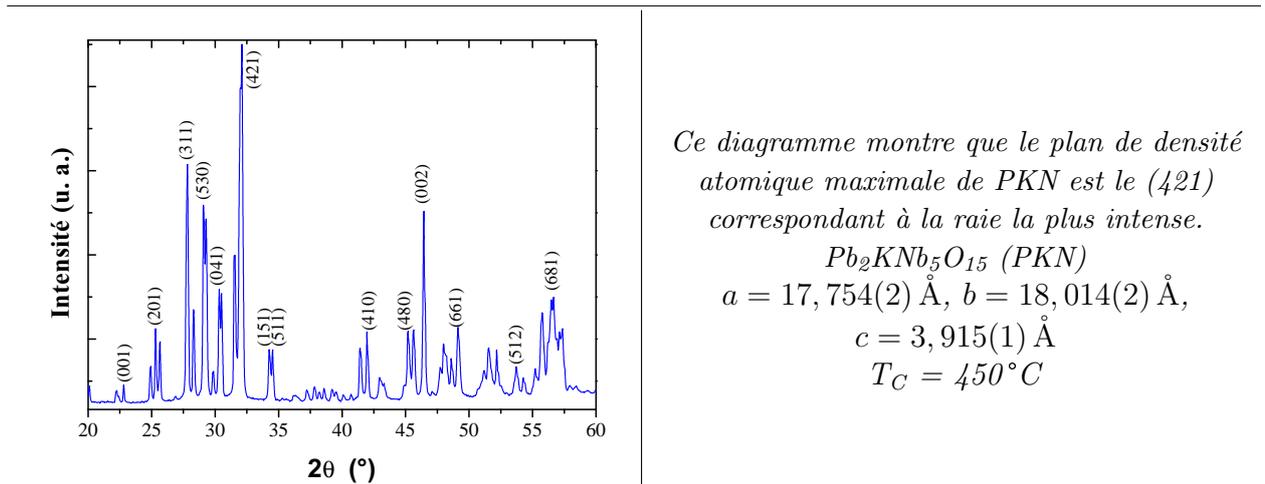


Figure 3.35. – Diagramme de diffraction de rayons X de la cible de PKN : tous les pics ont été indexés dans la phase orthorhombique $Cm2m$.

La surface de la cible de PKN a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). La micrographie MEB (figure 3.36) montre des grains de différentes tailles et distribués d'une façon homogène.

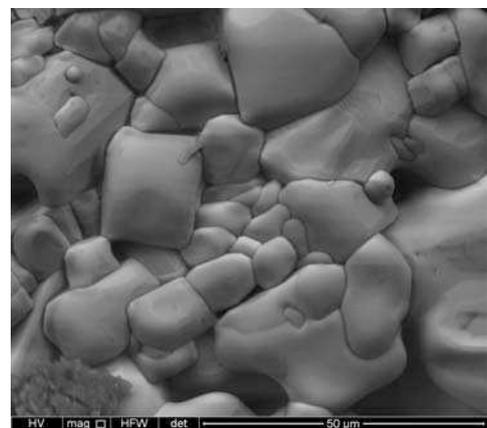
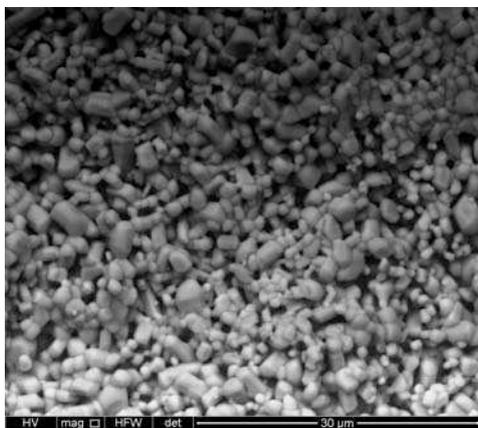


Figure 3.36. – Micrographies MEB obtenues sur la surface de la cible de PKN (différents grossissements).

Le composé PKN a été beaucoup étudié à l'état massif. Notre objectif consiste à élaborer des couches minces épitaxiées de ce matériau, qui peuvent être une bonne alternative au monocristal. À notre connaissance, aucune étude sur des couches minces de PKN n'a été reportée dans la littérature.

3.3.1. Croissance de PKN

Comme dans le cas de GKN, une température d'au moins de 700°C s'est avérée nécessaire pour la cristallisation des couches de PKN. Les conditions de dépôts utilisées pour la croissance de PKN sont résumées dans le [Tableau 3.7](#).

Substrats	(001) SrTiO_3 , (001) MgO et (001)GG
Cible (céramique)	$\text{PbK}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ stœchiométrique
Température du substrat	750°C
Pression d'oxygène	0,001 et 0,3 mbar
Fréquence des tirs laser	3 Hz
Distance cible-substrat	3,8 cm
Densité d'énergie du laser	$1,9\text{ J/cm}^2$

Table 3.7. – Récapitulatif des conditions de dépôt de PKN par ablation laser.

3.3.1.1. Croissance de PKN sur le substrat (001) MgO

La [figure 3.37](#) montre les diagrammes de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$, des couches minces de PKN déposées à différentes pressions partielles d'oxygène, et à 750°C , sur le substrat MgO .

Sur ce diagramme, on note à partir de 0,2 mbar, la présence des raies (530) et (421) de PKN. Lorsqu'on diminue la pression, seules les raies (001) et (002)PKN subsistent. On remarque que la raie (002)PKN présente un dédoublement; celui-ci étant plus prononcé aux basses pressions.

Il est à rappeler que dans la céramique de PKN la raie (001)PKN ne représente que 6% de l'intensité maximale (plans les plus denses). En couche mince, comme le montre la [figure 3.37](#), les raies (00 ℓ)PKN sont les plus intenses, cela signifiant que les couches minces de PKN sont majoritairement orientées [00 ℓ].

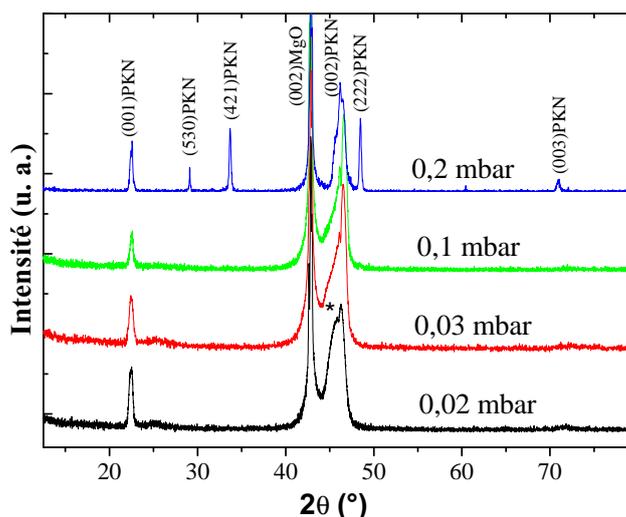


Figure 3.37. – Diagrammes de diffraction de rayons X réalisés sur des couches minces de PKN d'environ 100 nm d'épaisseur, déposées à 750°C sur substrat de MgO. La pression partielle d'oxygène utilisée lors du dépôt est indiquée sur les diagrammes.

L'insertion d'une couche tampon²¹ n'a pas amélioré la croissance de PKN, celui-ci étant toujours polycristallin à haute pression.

A basse pression, la couche de PKN est orientée [00 ℓ]. La raie (002)PKN est dédoublée quelle que soit l'épaisseur de la couche. L'intensité du pic désigné par l'astérisque représente environ 50 % de l'intensité du pic (002)PKN (figure 3.38).

Sur la figure 3.38 est représenté le diagramme de diffraction de rayons X, d'une couche mince de PKN de 330 nm d'épaisseur déposée sous une pression de 0,03 mbar.

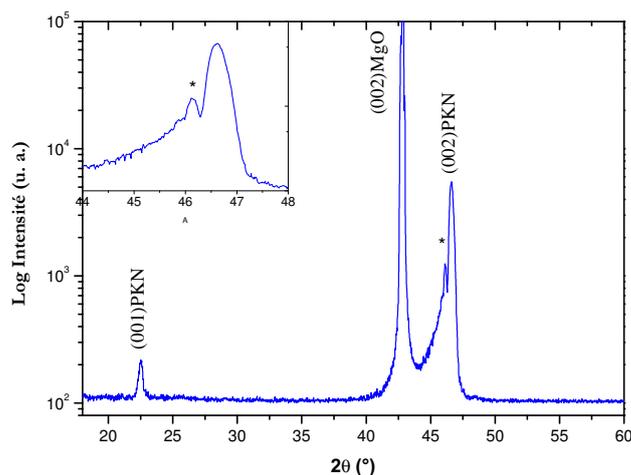


Figure 3.38. – Diagramme de diffraction de rayons X réalisé sur une couche mince de PKN ayant 330 nm d'épaisseur, déposée à basse pression sur MgO. L'astérisque désigne un dédoublement de la raie (002)PKN.

Cette couche servira par la suite pour les mesures optiques.

21. Les deux matériaux SRO et LSCO ont été testés.

La [figure 3.39](#) montre les balayages en ω autour des réflexions (002)MgO et (002)PKN. Elle révèle une très faible mosaïcité avec une largeur à mi-hauteur de $0,399^\circ$ pour la couche de PKN, contre $0,369^\circ$ pour le substrat MgO. L'analyse par RHEED de cette couche montre des lignes parallèles dans le sens perpendiculaire à celui du substrat ([figure 3.39](#)) indiquant, a priori, une croissance colonnaire.

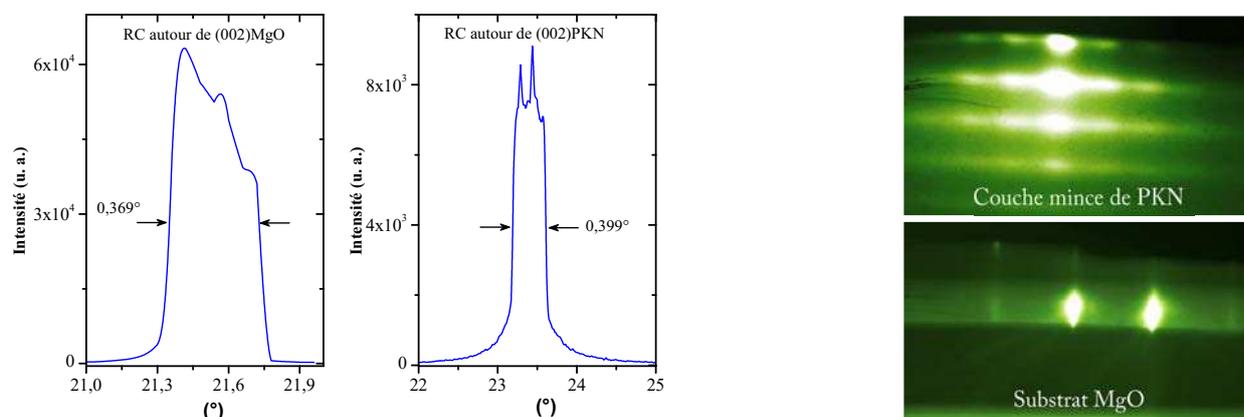


Figure 3.39. – Balayage en ω autour des pics de Bragg (002) du substrat et de la couche de PKN respectivement.

À droite les diagrammes RHEED du substrat et de la couche mince de PKN.

Le dédoublement de pics de diffraction a été souvent, dans la littérature, attribué à une croissance en domaines, c'est-à-dire à l'existence d'une croissance axe a et axe c simultanément ²². Ce problème, en revanche, ne se pose pas dans le cas des composés à structure TTB, car les paramètres de maille a (ou b) et c sont très différents ²³.

Dans le cas précis de PKN, une croissance avec deux séries de plans réticulaires, orientés suivant l'axe \vec{c} , est envisageable. En effet, cela pourrait être le cas d'une couche sous deux états de contrainte. Une fine couche fortement contrainte située à l'interface avec le substrat ($c_{PKN} = 3,936 \text{ \AA}$), surmontée d'une couche partiellement relaxée ²⁴ ($c_{PKN} = 3,902 \text{ \AA}$).

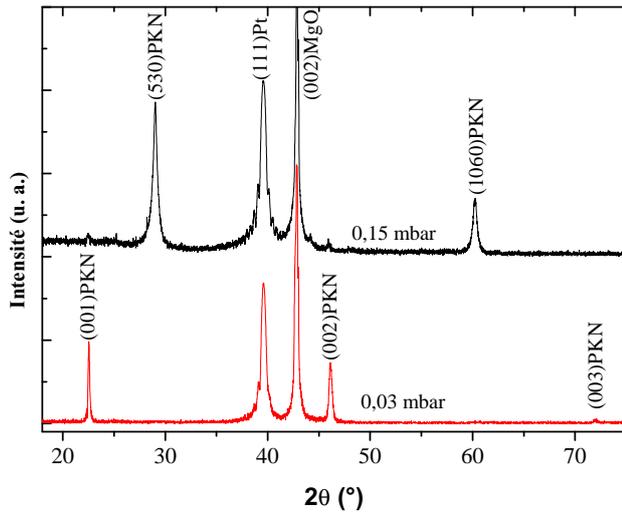
Par la suite, une couche de Pt a été introduite entre le substrat et la couche mince de PKN afin d'améliorer son orientation. Le substrat MgO était tamponné avec une couche de Pt, dont l'optimisation a été présentée dans le [chapitre 2](#).

La couche de PKN a été déposée sous une pression partielle d'oxygène de 0,15 mbar (et 0,03 mbar). La [figure 3.40](#) montre les diffractogrammes obtenus.

22. Dans le cas d'une structure quadratique où les paramètres a et c sont très proches, il n'est pas facile de distinguer les paramètres a et c en couche mince en raison des éventuelles contraintes.

23. $a \approx 3 \times c$.

24. Paramètre de maille hors plan proche de celui de PKN à l'état massif. Relaxation par l'apparition de dislocations par exemple.



Seule la raie (530)PKN est observée à la pression 0,15 mbar, l'axe polaire de PKN est hors plan du substrat. De même, seuls les réflexions (00 l) sont observées à la pression de 0,03 mbar.

Figure 3.40. – Diagrammes de diffraction de rayons X réalisés sur une couche mince de PKN ayant environ 150 nm d'épaisseur, déposée sur Pt(50 nm)/MgO sous deux pressions partielles d'oxygène différentes.

Sur le diagramme de la couche déposée sous une pression partielle d'oxygène de 0,15 mbar, on observe la raie (111)Pt accompagnée de part et d'autre d'oscillations de Laüé, ainsi que les deux raies (530) et (10 6 0) de PKN. La couche de PKN est orientée [530], ce résultat étant très reproductible même pour des épaisseurs parfois faibles. Cette orientation ne permet pas de calculer le paramètre de maille hors plan de PKN. L'axe polaire est hors plan, mais il n'est pas perpendiculaire au plan du substrat.

Des balayages en ω , ont révélé une très grande mosaïcité. Cette mosaïcité est similaire à celle du platine (sec. 2.4).

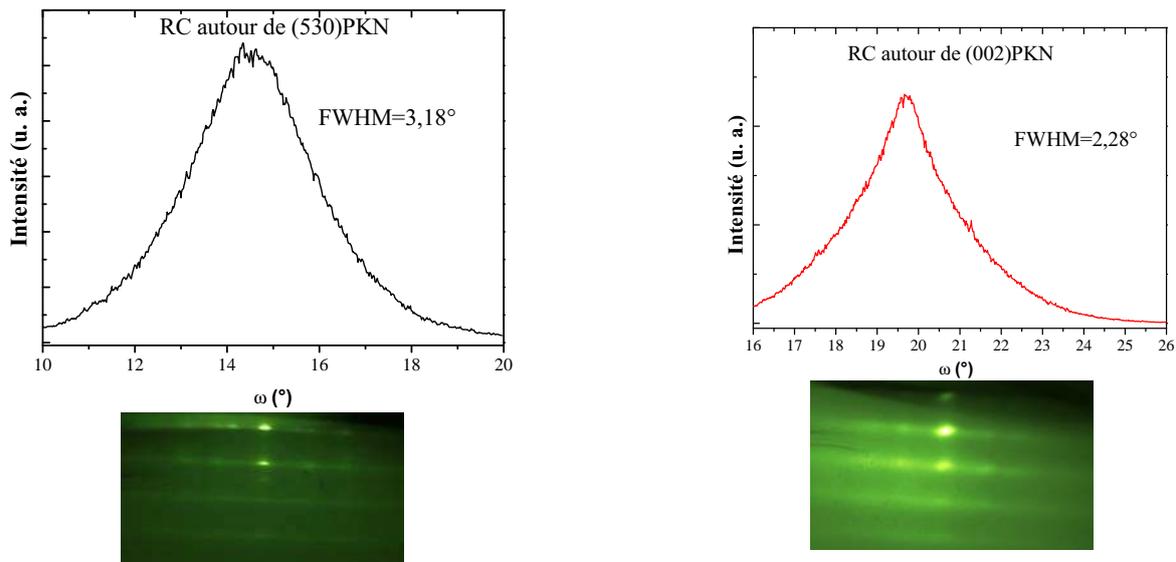


Figure 3.41. – Balayage en ω autour des raies de diffraction (530) et (002) de PKN respectivement. En dessous de chaque courbe, sont représentés les clichés RHEED correspondants.

A basse pression, la couche de PKN est orientée [001]. Le paramètre de maille hors plan de PKN déduit de ce diagramme vaut $c_{PKN} = 3,932 \text{ \AA}$. Cette valeur est légèrement supérieure au paramètre de maille c dans PKN à l'état massif, la couche de PKN serait contrainte dans le plan.

Nous avons mis en évidence par les balayages en ω une mosaïcité importante par rapport à celle du substrat [figure 3.41](#). La couche de PKN orientée [001] présente une meilleure qualité cristalline. Quant aux états de surfaces, les deux diagrammes RHEED obtenus ([figure 3.41](#)) présentent des lignes tournées à 90° par rapport à celles du diagramme relatif au substrat. Les couches seraient donc constituées de grains perpendiculaires au plan du substrat comme dans le cas de la couche de GKN.

3.3.1.2. Croissance de PKN sur le substrat (001)STO

Nous avons repris les mêmes optimisations sur un substrat de STO, en vue d'améliorer la croissance de PKN et obtenir des couches de meilleure qualité cristalline.

Sur la [figure 3.42](#) sont présentés les diagrammes de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ réalisés sur des couches minces de PKN ayant une épaisseur d'environ 100 nm. Ces couches ont été déposées à différentes pressions d'oxygène, comme indiqué sur les diagrammes. Nous obtenons le même résultat que celui obtenu sur le substrat MgO : en plus de l'orientation [00 ℓ]PKN, les raies (530), (421) et (222) relatives à PKN apparaissent également. Pour la

pression de 0,01 mbar, tous les pics disparaissent brusquement, seule l'orientation $[00\ell]$ PKN persiste.

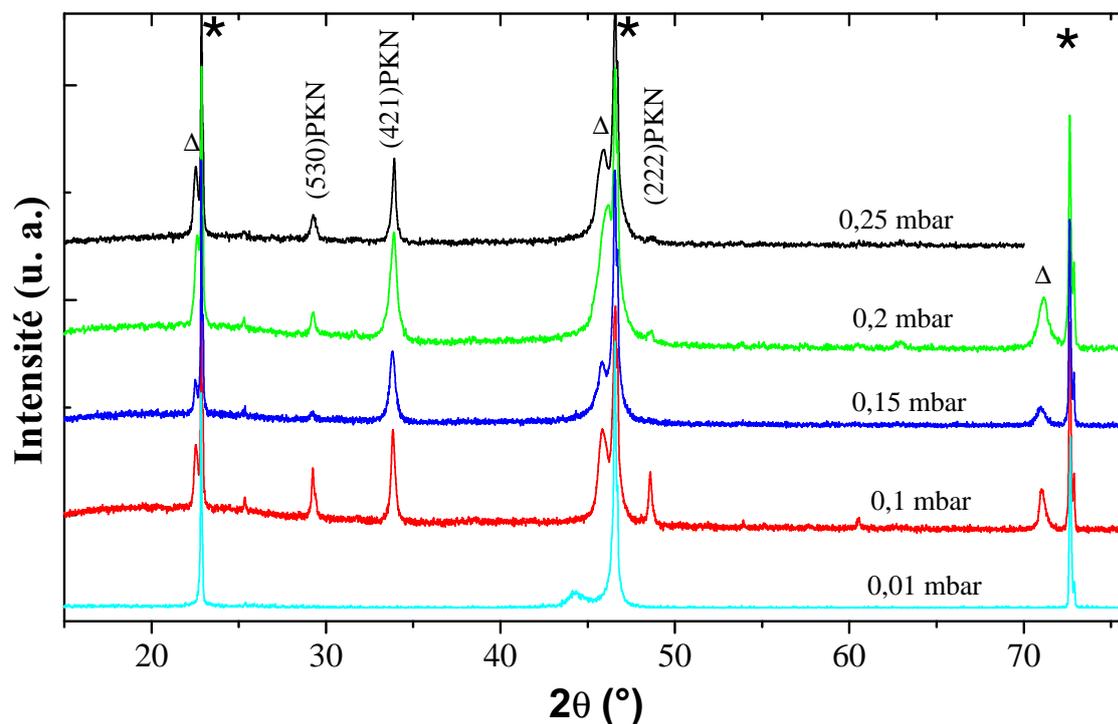


Figure 3.42. – Diagrammes de diffraction de rayons X réalisés sur des couches minces de PKN d'environ 100 nm d'épaisseur, déposées à 750°C sur substrat de STO. L'étoile désigne l'orientation $[00\ell]$ STO, le signe Δ désigne les raies (00ℓ) PKN.

Dans le cas du substrat de STO, l'introduction d'une couche tampon (de SRO ou de LSCO) n'influence pas la croissance de PKN (la croissance demeure polycristalline).

Cependant, l'introduction d'une couche de Pt permet d'obtenir des couches nettement orientées $[530]$ (figure 3.43). Des cartographies du réseau réciproque sont nécessaires pour déterminer les paramètres de maille des couches de PKN.

Ce résultat est très similaire à celui obtenu sur le substrat de MgO. La croissance de PKN dépend surtout de l'électrode inférieure de Pt ayant 50 nm d'épaisseur ²⁵.

²⁵. On rappelle que le Pt croît exactement avec le même paramètre de maille sur les deux substrats MgO et STO (cf. sec. 2.4).

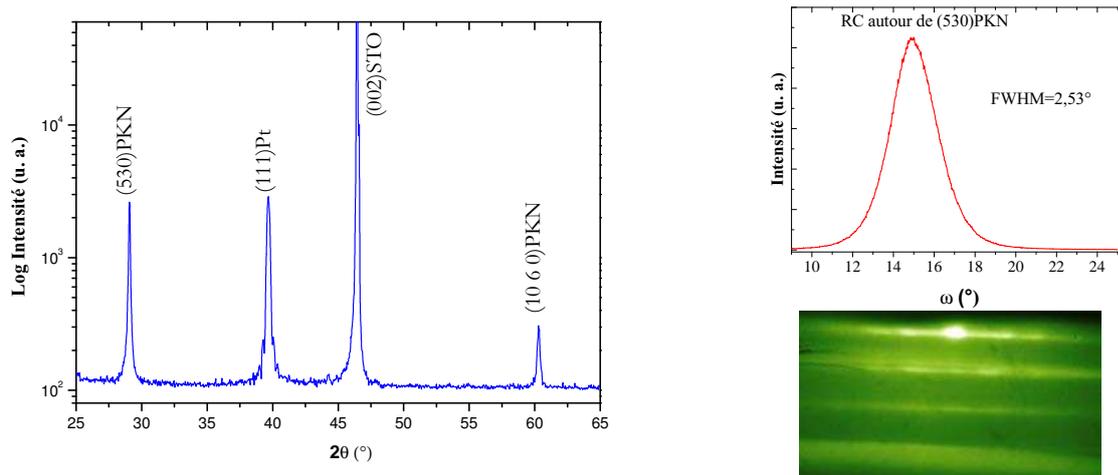


Figure 3.43. – Diagramme de diffraction de rayons X réalisé sur une couche mince de PKN ayant 150 nm d’épaisseur, déposée sur Pt(50 nm)/STO. Seule l’orientation [530] est obtenue, l’axe polaire de PKN est hors plan.
A droite : balayage en ω autour de la raie (530)PKN et le diagramme RHEED correspondant.

Cette étude montre clairement que le Pt(111) conditionne la croissance de PKN. Cela suppose que la croissance de PKN sur Pt/Si serait tout à fait possible, car la croissance du platine est déjà maîtrisée²⁶ sur Si, ce qui permet de rendre le composé PKN compatible avec une implémentation dans des dispositifs microélectroniques. Les composés TTB orthorhombiques à base de plomb²⁷, tel que le PKN, ont souvent montré un couplage partiel des propriétés ferroélastiques et ferroélectriques [32], ce qui est très avantageux pour les applications mémoires et portes optiques en couches minces.

3.3.1.3. Croissance de PKN sur le substrat GG(001)

Des couches minces de PKN ont été également déposées sur le substrat GG, dont une description est disponible dans le [chapitre 2](#). Deux conditions de dépôt sont évaluées :

Dépôt à basse pression

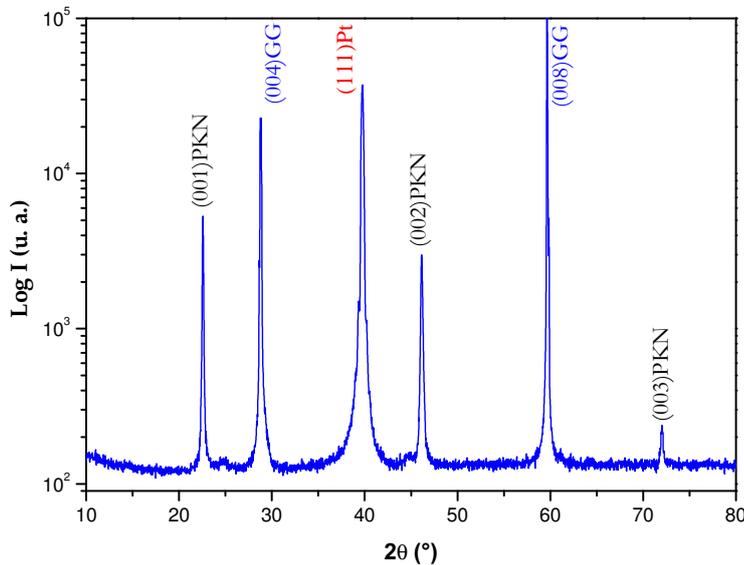
Les couches minces de PKN ont été déposées dans les conditions optimales définies précédemment ; sous la pression de 0,03 mbar et la température de 750° C ([Tableau 3.7](#)).

La [figure 3.44](#) présente le diagramme de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ obtenu pour une couche de PKN de 200 nm d’épaisseur déposée sur Pt(50nm)/GG. On observe

26. Des substrats de Pt(111)/Si existent sur le marché. Dans notre étude nous sommes basés seulement sur les substrats disponibles au LPMC.

27. En raison de la forte polarisabilité du plomb.

seules les réflexions (00ℓ) relatives à PKN et GG et la réflexion (111) relative au Pt. Le paramètre de maille hors plan de PKN déduit de ce diffractogramme vaut $c_{PKN} = 3,924 \text{ \AA}$. Cette valeur est légèrement supérieure à celle connue dans le massif : la couche de PKN semble être contrainte dans le plan.



Mise en évidence de l'orientation $[001]PKN$, l'axe polaire de PKN est dans le plan du substrat.

Figure 3.44. – Diagramme de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ pour une couche mince de PKN ayant 200 nm d'épaisseur, déposée à basse pression sur Pt(50 nm)/GG.

La mosaïcité dans cette couche a été examinée par les balayages en ω réalisés autour des réflexions de PKN, de Pt et du substrat (figure 3.45). Les largeurs à mi-hauteur des raies $(111)Pt$ et $(002)PKN$ sont environ trois fois plus importantes que celle mesurée sur la raie $(004)GG$, soit $0,30^\circ$.

On constate également que la mosaïcité dans la couche de PKN ($1,3^\circ$) est tout à fait comparable à celle de la couche de Pt. La mosaïcité dans PKN serait principalement liée à la couche de Pt.

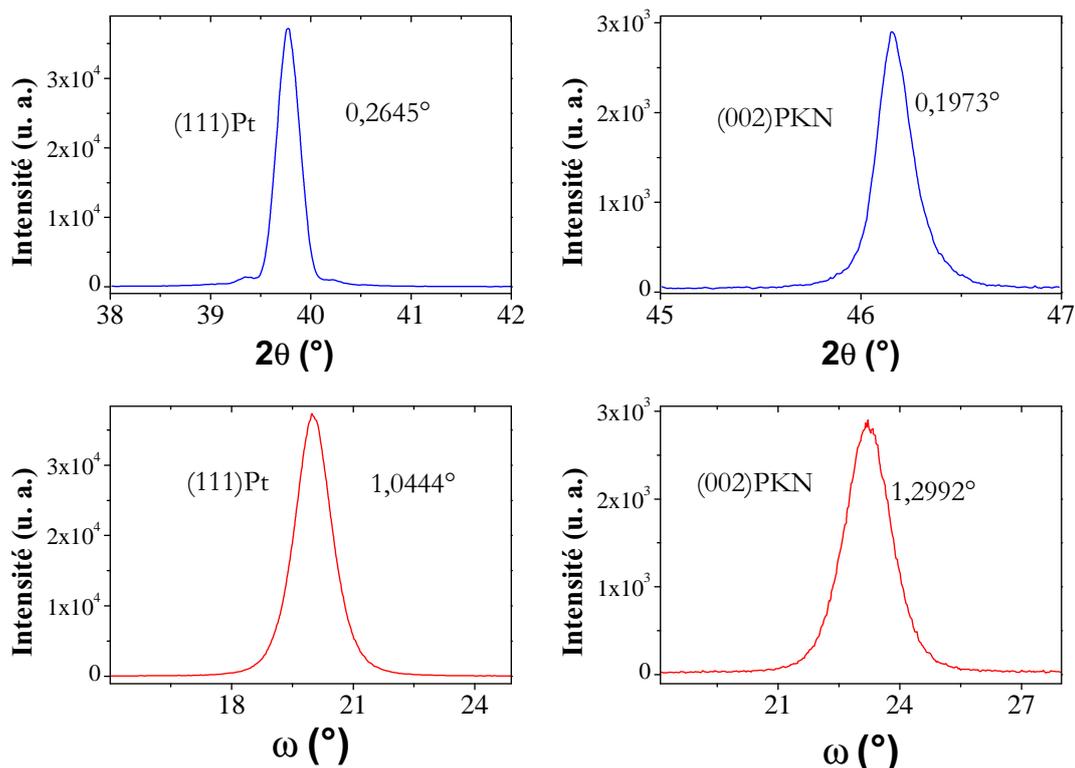


Figure 3.45. – Balayage en θ et en ω autour des pics de diffraction relatifs aux réflexions, (111)Pt et (001)PKN respectivement. La largeur à mi-hauteur de la raie (004) du substrat GG vaut $\Delta\omega=0,298^\circ$.

En balayage $\theta - 2\theta$ on observe que la raie (002)PKN est plus étroite que la raie (111)Pt : rappelons que la largeur des raies est inversement proportionnelle à la la taille des cristallites selon la direction de croissance. Ainsi, la couche de PKN aurait des cristallites de taille plus importante que celle de Pt selon la direction \vec{c} .

La surface de cette couche mince a fait l'objet d'une étude par RHEED et par MEB. La micrographie MEB obtenue est reportée sur la [figure 3.46](#). On observe une surface faisant apparaître des grains de tailles différentes séparés par des interstices. La microstructure ressemble beaucoup à celle du platine ([sec. 2.4](#)).

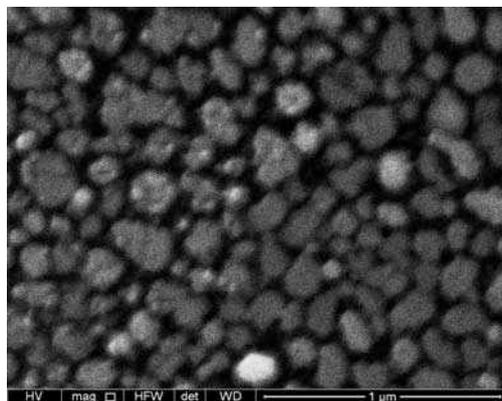
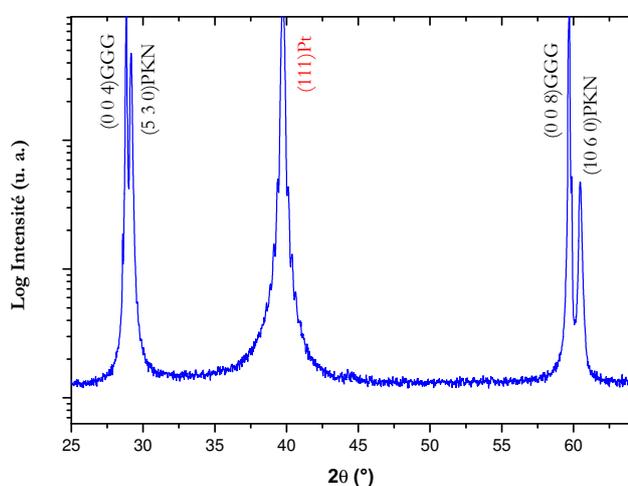


Figure 3.46. – Micrographie MEB de la surface de la couche mince de PKN/Pt/GG.

Dépôt à haute pression

En augmentant la pression partielle de dépôt à 0,15 mbar, la couche de PKN change d'orientation, elle est désormais orientée [530]. Ce résultat est le même sur les trois substrats testés (STO, MgO et GG), puisque a priori cette orientation dépend prioritairement de la pression d'oxygène. Nous analyserons la différence entre ces modes de croissance dans le [Tableau 3.8](#).

La [figure 3.47](#) présente le diagramme de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ obtenu pour une couche mince de PKN de 150 nm d'épaisseur déposée sur Pt(50nm)/GG. On observe les raies (004) et (008) du substrat GG, la raie (111) du Pt et les raies (530) et (1060) de PKN.



Mise en évidence de l'orientation [530], l'axe polaire de PKN est hors plan du substrat.

Figure 3.47. – Diagramme de diffraction de rayons X réalisé sur une couche mince de PKN de 200 nm d'épaisseur, déposée à la pression de 0,15 mbar, sur Pt(50 nm)/GG.

En outre, les raies relatives à PKN, sont bien intenses et présentent des profils symétriques. La couche mince de PKN est dans ces conditions nettement orientée [530]. Ce diffractogramme ne permet de déterminer aucun des paramètres de maille de PKN ([figure 3.47](#)).

La mosaïcité dans cette couche a été examinée par les balayages en ω réalisés autour des réflexions relatives à PKN, à Pt et au substrat ([figure 3.48](#)). Les largeurs à mi-hauteur des raies (111)Pt et (530)PKN sont comparables ($\Delta\omega = 0,861^\circ$), leur valeur est environ trois fois plus importante que celle mesurée sur le pic (004) du substrat GG et qui vaut $0,331^\circ$.

Comme dans le cas de basse pression, la raie (530)PKN est plus étroite que la raie (111)Pt, la couche de PKN aurait des cristallites de taille plus importante selon la direction de croissance comparativement au platine.

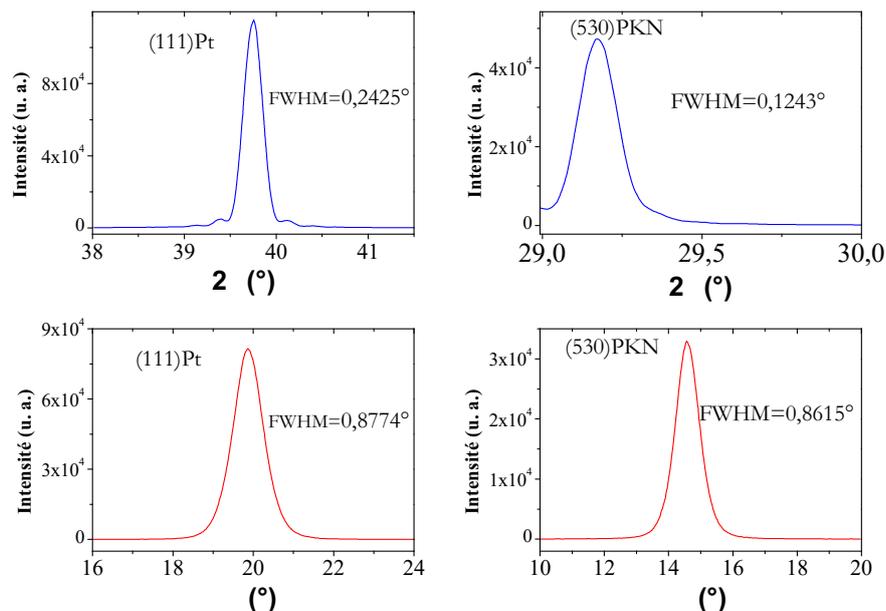


Figure 3.48. – Balayage en θ et en ω autour des pics de diffraction relatifs aux réflexions, (111)Pt et (530)PKN respectivement ($\Delta\omega=0,33$ pour le substrat de GG).

Le diagramme RHEED (figure 3.49) montre des lignes parallèles obtenues au même azimuth auquel apparaissent les lignes relatives au substrat. Cependant, ces lignes sont tournées à 90° , ceci indiquant a priori des grains perpendiculaires au plan du substrat.

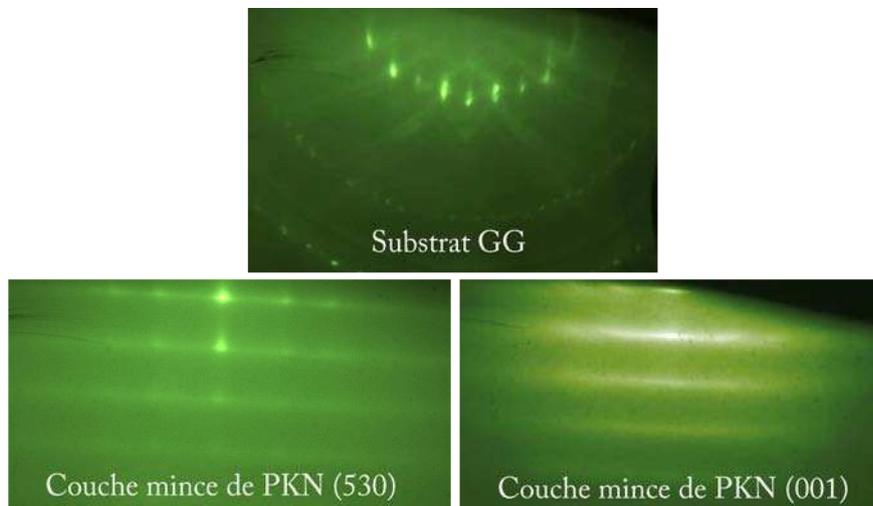


Figure 3.49. – Diagrammes de diffraction RHEED réalisés le long de la direction $[100]$ du substrat sur des couches minces de PKN ayant une épaisseur d'environ 200 nm, le cliché RHEED du substrat est représenté à titre comparatif.

En comparant les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction et ceux des balayages en ω , le substrat GG a permis d'obtenir une faible mosaïcité par rapport aux substrat MgO et STO. La couche PKN est de meilleure qualité sur le substrat GG. Comme le montre le [Tableau 3.8](#), la raie (530)PKN n'apparaît pas à la même position angulaire 2θ et ce malgré

la même pression d'élaboration. Cela indique que PKN subit des contraintes différentes en fonction du substrat, malgré la présence de la même électrode inférieure de Pt.

Substrat	La raie (530)PKN		
	2θ ($\pm 0,002$)	$\Delta 2\theta$ ($\pm 0,002$)	$\Delta\omega$ ($\pm 0,001$)
(001)STO	29,200	0,110	2,530
(001)MgO	29,020	0,490	3,180
(001)GG	29,170	0,120	0,860

Table 3.8. – Résumé comparatif des paramètres de qualité cristalline de la couche de PKN déposée à 0,15 mbar et 750 °C sur différents substrats. Seule la raie (530) PKN a été prise en compte.

3.3.2. Texture d'une couche de PKN déposée sur GG

Dans ce paragraphe nous étudions l'orientation dans le plan d'une couche mince de PKN orientée [001] obtenue à basse pression sur le substrat GG.

Le réseau réciproque de l'hétérostructure PKN/Pt/GG est représenté sur la [figure 3.50](#). Les plans {111} du platine étant parallèles au plan du substrat ; nous avons choisi comme plan oblique, le plan (002)Pt. Le nœud relatif à ce plan n'apparaît pas sur la projection du réseau réciproque représentée sur la [figure 3.50](#).

Comme plan oblique du substrat nous avons choisi le plan (404).

Quant à PKN, et car contrairement à la variété des nœuds disponibles d'après cette simulation ([figure 3.50](#)), aucun nœud n'a été détecté.

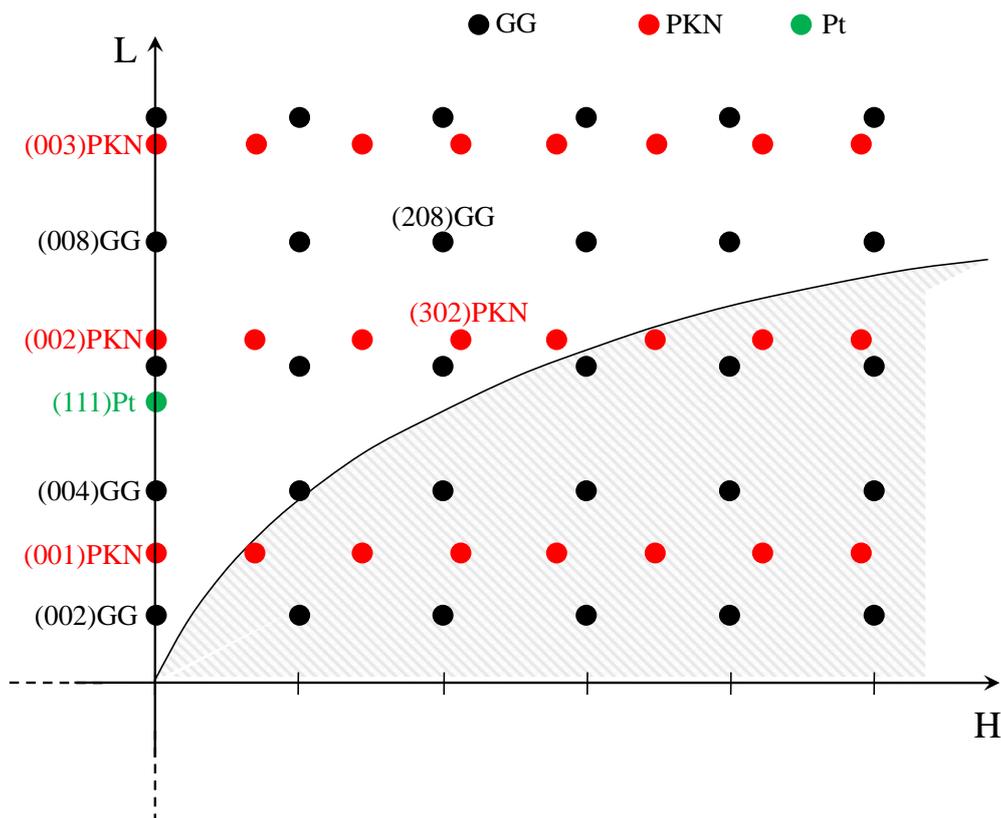


Figure 3.50. – Représentation schématique d’une coupe (H0L) des réseaux réciproques de PKN, Pt et GG. L’arc de cercle délimite la région accessible pour des raisons de la géométrie de l’appareil utilisé.

Sur la [figure 3.50](#), la zone hachurée délimite les nœuds non accessibles en mode asymétrique ($\chi = 0$), car l’angle ω devient plus important que l’angle 2θ . Ces nœuds, néanmoins, restent accessibles en mode symétrique ($\omega = \frac{2\theta}{2} \pm \Delta\theta$, $\chi \neq 0$) en tiltant l’échantillon d’un angle χ . Il est donc possible de réaliser un balayage en ϕ autour de l’un de ces nœuds. Malgré l’extension de la zone de recherche aucun des nœuds de PKN n’a été détecté.

Tous les nœuds susceptibles de diffracter à l’état massif ont fait l’objet d’une recherche, mais sans succès : cela peut être attribué à un changement de symétrie (le changement de paramètre de maille n’expliquerait pas cette absence de pic de diffraction, car les gammes angulaires de recherche ont été suffisamment élargies).

Dans notre cas, où le Pt est orienté (111), nous avons choisi le plan (002) comme plan oblique pour obtenir une information sur l’orientation dans le plan du platine. Le balayage en Φ autour de la famille des plans $\{200\}$ est représenté sur la [figure 3.51](#).

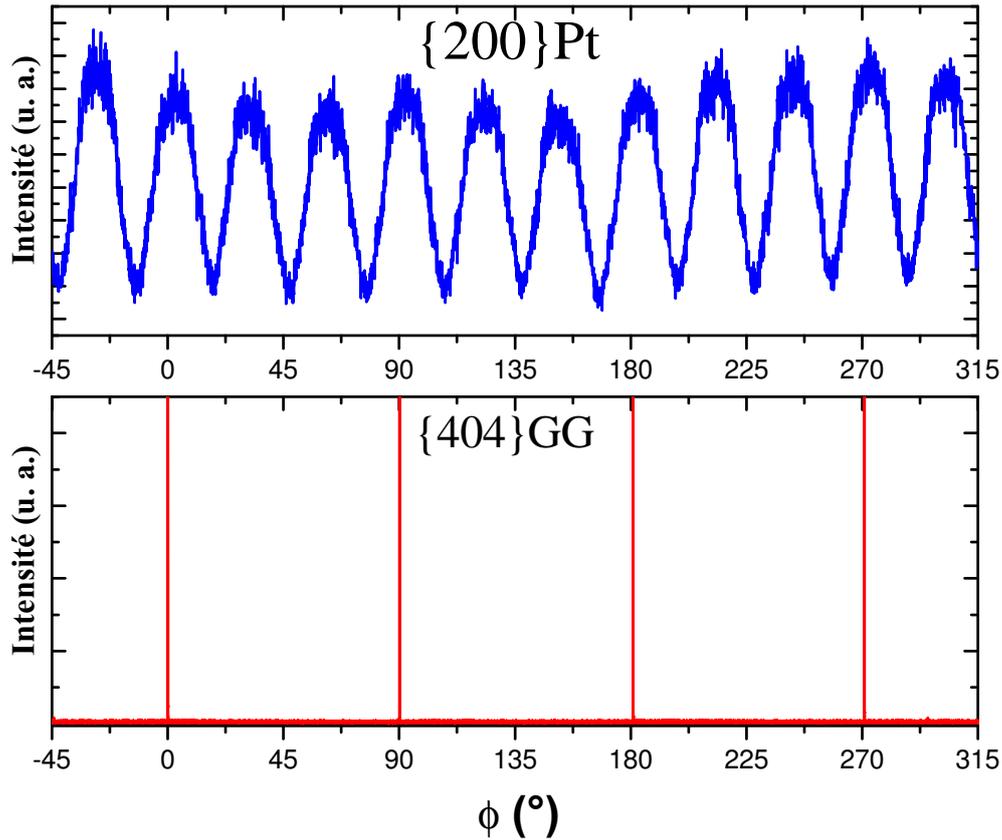


Figure 3.51. – Balayage en Φ pour les familles de plan $\{200\}$ Pt et $\{404\}$ GG.

Le balayage en ϕ autour de $\{404\}$ GG montre quatre pics de diffraction séparés de 90° , indiquant une seule orientation dans le plan (monocristal). En revanche, douze pics de diffraction séparés de 30° apparaissent sur le diffractogramme dans le cas du $\{200\}$ Pt. Quatre de ces pics apparaissent au même azimut que ceux relatifs au substrat²⁸, mais il reste deux autres orientations dans le plan²⁹.

Ces relations entre le Pt et le substrat GG ne sont pas cohérentes car la largeur des pics de diffraction en balayage en ϕ est très importante. Il y a donc une certaine mosaïcité dans le plan (distribution d'orientation dans un cône de 17° d'angle au sommet).

Cette croissance de Pt par ablation laser a aussi été révélée par Takai *et al.* [29] lors des dépôts sur substrat de MgO.

La relation d'épitaxie entre le Pt et le substrat GG ne peut pas s'expliquer seulement en termes de désaccord de paramètres de maille. Il n'y a pas de relation particulière entre le plan (111) Pt (figure 3.52) et (001) GG. De plus, la réflexion (111) Pt est la plus intense à l'état massif, ceci correspondant aux plans les plus denses du platine. Sur les substrats MgO et STO, comme nous l'avons montré dans le chapitre 2, le platine préfère l'orientation $[111]$

28. Relation d'épitaxie : $[11\bar{2}]$ Pt// $[100]$ GG.

29. Où $[11\bar{2}]$ Pt fait 30° avec la direction $[100]$ GG.

hors plan même quand il est déposé à température ambiante. Certains auteurs évoquent alors un minimum local d'énergie correspondant au plan (111) [30].

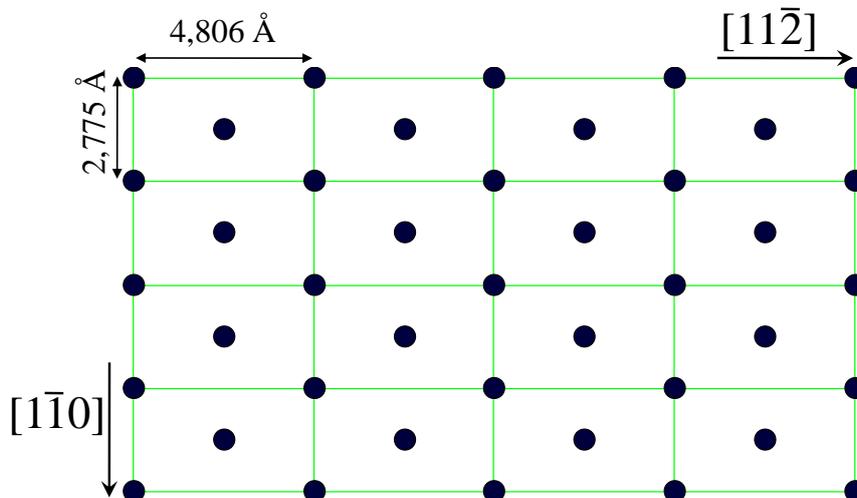


Figure 3.52. – Représentation schématique dans l'espace direct du plan (111)Pt en considérant le paramètre de maille à l'état massif.

3.3.3. Cartographies du réseau réciproque

Comme évoqué précédemment, aucune réflexion autre que celles (00ℓ) de PKN n'a pu être détectée par diffraction de rayons X. Ceci laisse supposer un changement de symétrie de la couche de PKN.

Nous avons fait le choix de balayer de larges zones autour des nœuds types $\{00\ell\}$ dans le but de détecter des pics de diffraction voisins qui révéleraient enfin la structure de la couche mince de PKN. Après différents balayages, aucun pic de diffraction de PKN n'a été détecté. Les cartographies du réseau réciproque réalisées sont représentées sur la [figure 3.53](#). Le mode « PSD-fixed » a été employé pour la réalisation de la cartographie autour des nœuds du substrat, qui ont servi de référence.

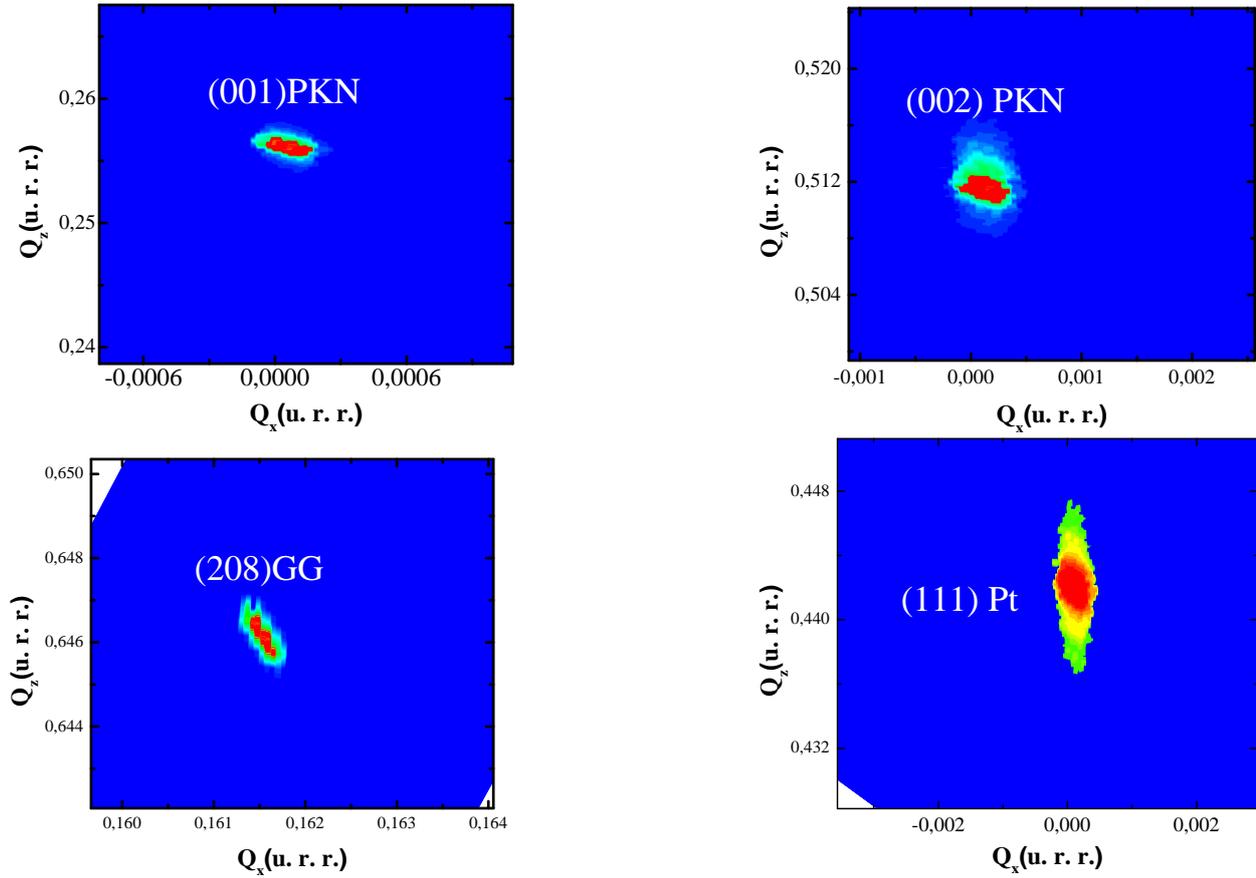


Figure 3.53. – Cartographies du réseau réciproque pour l'hétérostructure PKN/Pt/GG.

À partir de ces cartographies on note que les trois réflexions (001)PKN, (111)Pt et (004)GG sont alignées à $Q_x = 0$, indiquant une croissance cohérente (les plans réticulaires correspondant sont parallèles les uns aux autres), ceci confirme le résultat obtenu par diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$. De plus, aucune trace d'impureté ou d'autre orientation n'a été détectée dans les larges zones balayées³⁰.

Les cartographies autour des nœuds (001) et (002)PKN, alignées à $Q_x = 0$, confirment le paramètre de maille hors plan de PKN déduit du diagramme $\theta - 2\theta$, et qui vaut $c_{PKN} = 3,924 \text{ \AA}$. Cette valeur est supérieure à la valeur du paramètre c de PKN à l'état massif, traduisant a priori une compression dans le plan du substrat.

Le paramètre de maille hors plan de Pt déduit vaut $c_{Pt} = 3,919 \text{ \AA}$.

3.4. Le composé $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$

En plus de PKN et GKN, nous nous sommes intéressés au niobate de lithium et de potassium $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KLN). Ce composé a été beaucoup étudié sous formes de céramique et mono-

³⁰. En pratique, les zones balayées sont plus larges que celles présentées ici.

crystal [20, 21]. Il est ferroélectrique à température ambiante et possède de bonnes propriétés pyroélectriques et piézoélectriques. Il est considéré également comme un bon doubleur de fréquences³¹ [19].

Le composé KLN sous forme de monocristal présente les propriétés suivantes : constante diélectrique $\varepsilon_{33} = 115$, $\varepsilon_{11} = 400$; coefficient piézoélectrique $d_{33} = 52$, $d_{15} = 70$; coefficient électro-optique $r_{33} = 70 \times 10^{-12}$ m/V et $r_{51} = 120 \times 10^{-12}$ m/V ; polarisation (25-30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) [34].

Du fait de ses propriétés intéressantes, le matériau KLN a fait l'objet de plusieurs tentatives de dépôt sur silicium afin de rendre possible son intégration dans les dispositifs microélectroniques [6].

À notre connaissance, il n'y a pas encore eu de dépôts de couches minces de KLN orientées selon l'axe \vec{c} avec une bonne qualité cristalline permettant d'avoir des propriétés similaires ou meilleures que celles connues dans le monocristal.

Le matériau KLN fait partie des composés TTB à canaux pleins, grâce à l'ion³² Li^+ . À température ambiante, il présente une symétrie quadratique avec les paramètres de maille $a = b = 12,577 \text{ \AA}$, $c = 3,963 \text{ \AA}$, sa polarisation est dirigée selon l'axe \vec{c} . Le matériau KLN change de structure à la température de Curie $T_C = 440^\circ\text{C}$. Le [Tableau 3.9](#) indique que ce matériau est paraélastique.

$P4bm$ N° 100		$P4/mbm$ N° 127
ferroélectrique [001]	à T_c vers \implies	paraélectrique
paraélastique		paraélastique

Table 3.9. – Transition de phase dans KLN [16].

Le matériau KLN présente plusieurs propriétés qui rendent son utilisation intéressante. Malheureusement, KLN sous forme de monocristal présente un problème : endommagement du cristal lors de la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique (lors du refroidissement) [33]. C'est surtout cette raison qui nous a poussé à l'élaborer sous forme de couches minces.

La cible utilisée est une céramique élaborée par réaction à l'état solide à partir de poudres d'oxyde (Nb_2O_5) et de carbonates (K_2CO_3 , Li_2CO_3). L'équation bilan est la suivante :



La méthode de préparation est la même que celle détaillée précédemment. La poudre ainsi obtenue est compactée et frittée sous air à une température de 1050°C sous forme d'une

31. Il est doubleur de fréquence dans la gamme de longueurs d'onde : 790-920 nm [31].

32. L'ion Li^+ possédant un rayon ionique de $1,52 \text{ \AA}$ loge en site triangulaire.

pastille de 5 mm d'épaisseur et de 14 mm de diamètre. Sa densité a été estimée à 95 % par rapport à la densité théorique du matériau KLN.

La [figure 3.54](#) présente le diagramme de diffraction de rayons X réalisé à la température ambiante sur la cible de KLN. Aucune phase secondaire n'a été révélée. Tous les pics sont indexés dans le groupe d'espace quadratique $P4bm$. Les paramètres de maille sont : $a = b = 12,577 \text{ \AA}$ et $c = 3,963 \text{ \AA}$ [3].

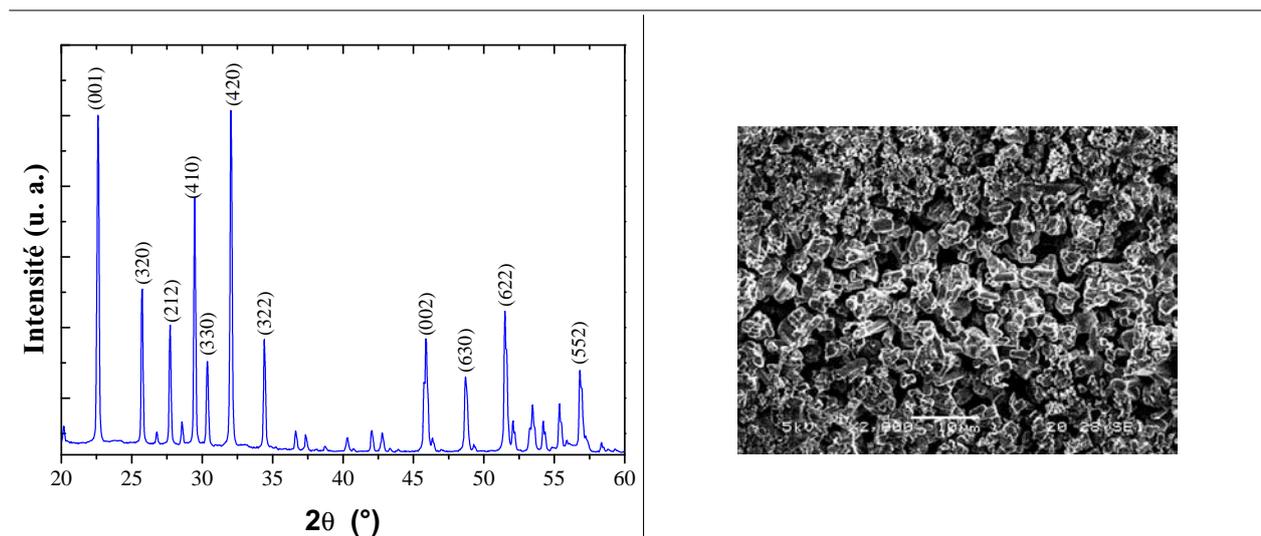


Figure 3.54. – Diagramme de diffraction de rayons X de la céramique cible de KLN (tous les pics ont été indexés dans la phase quadratique $P4bm$). Ce diagramme montre que le plan de densité atomique maximale de KLN est le (420) correspondant au pic le plus intense. À droite : micrographie MEB obtenue sur la surface de la cible de KLN.

3.4.1. Croissance de KLN sur le substrat MgO

Les couches minces de KLN ont été déposées par ablation laser pulsé à partir d'une cible stœchiométrique sur les substrats MgO et STO. Le [Tableau 3.10](#) récapitule les conditions de dépôt utilisées.

Substrats	SrTiO ₃ (001), (001)MgO
Cible	K ₃ Li ₂ Nb ₅ O ₁₅ stœchiométrique
Température du substrat	750 °C
Pression d'oxygène	0,3 mbar
Fréquence des tirs laser	3 Hz
Distance cible-substrat	3,8 cm
Densité d'énergie du laser	1,9 J/cm ²

Table 3.10. – Récapitulatif des conditions de dépôt de KLN par ablation laser.

3.4.1.1. Étude par diffraction des rayons X

La [figure 3.55](#) montre le diagramme de diffraction de rayons X en géométrie $\theta-2\theta$ de la couche mince de KLN déposée sur LSCO/MgO. Sur ce diagramme, en plus du pic (002)MgO, seules les raies (00 ℓ) relatives à LSCO et à KLN apparaissent. La couche de KLN est orientée selon l'axe \vec{c} . Son paramètre de maille hors plan a été déduit de ce diffractogramme et vaut : $c_{KLN} = 3,988 \text{ \AA}$. Cette valeur est supérieure à celle de KLN à l'état massif : la couche mince de KLN serait donc sous contraintes en compression dans le plan, ceci étant cohérent en termes du désaccord de paramètres de maille.

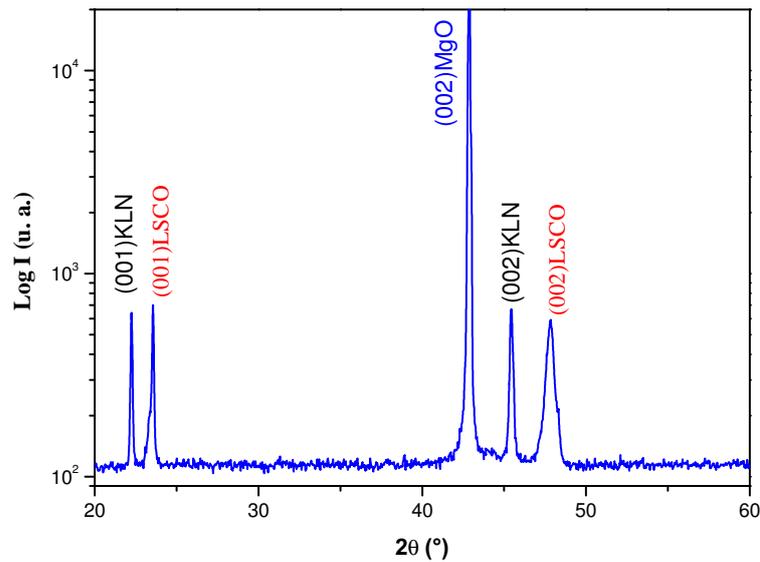


Figure 3.55. – Diagramme de diffraction des rayons X réalisé sur une couche mince de KLN d'environ 400 nm d'épaisseur, déposée sur LSCO(50 nm)/MgO. Seule l'orientation [001] est obtenue, l'axe polaire de KLN est perpendiculaire au plan du substrat.

La [figure 3.56](#) présente les balayages en ω effectués, respectivement, autour des raies (001) et (002) de la couche de KLN. Ces raies ont un profil symétrique et une largeur à mi-hauteur environ deux fois plus grande que la mosaïcité du substrat MgO. La couche de KLN est par conséquent, de très bonne qualité cristalline si l'on compare aux résultats disponibles dans la littérature [19].

En ce qui concerne l'effet de la pression, les meilleurs résultats ont été obtenus pour une forte pression (0,3 mbar). La pression n'influe pas sur l'orientation de KLN mais sur sa qualité cristalline et sa mosaïcité. Les balayages en ω ont révélé, pour une pression de 0,1 mbar, une largeur à mi-hauteur de la raie (002)KLN de $1,7^\circ$.

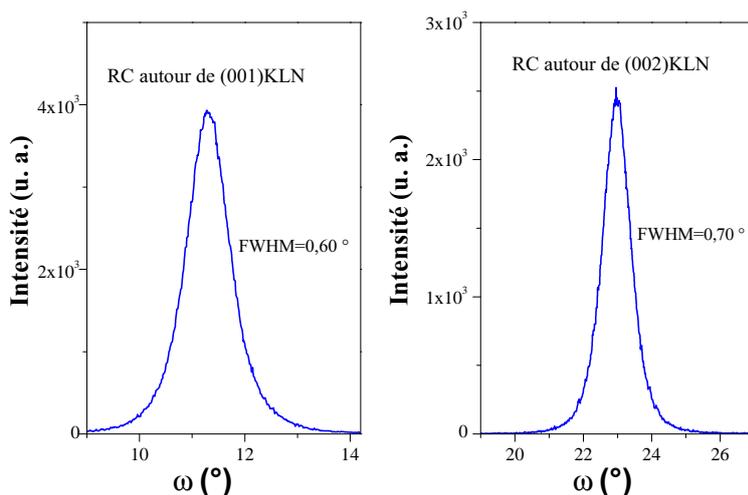


Figure 3.56. – Balayages en ω autour des pics de diffraction relatifs aux réflexions, (001) et (002)KLN respectivement. (Notons que la mosaïcité du substrat MgO est de $\Delta\omega=0,27^\circ$).

3.4.1.2. Étude par RHEED et AFM

La qualité des couches obtenues a également été contrôlée par diffraction RHEED et par AFM en mode topographie. Sur la [figure 3.57](#) des lignes fines et parallèles apparaissent au même azimut, pour le substrat, pour les couches minces de LSCO et de KLN. Ceci est un indicateur en faveur de surfaces lisses d'une part, et d'une croissance épitaxiale d'autre part.

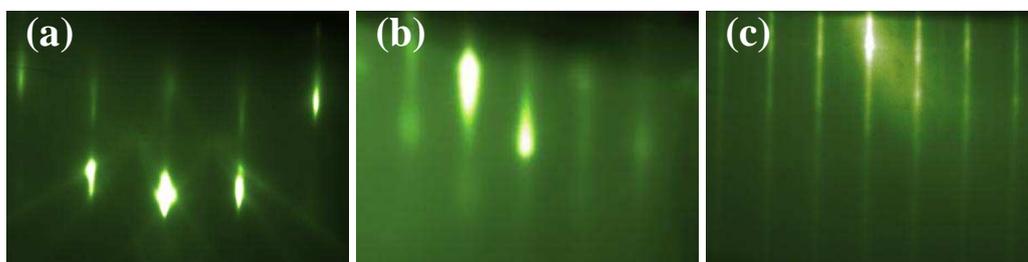


Figure 3.57. – Diagrammes de diffraction RHEED réalisés à l'azimut $[100]$ MgO sur **a)** : le substrat MgO **b)** : la couche de LSCO de 50 nm d'épaisseur **c)** : la couche de KLN d'environ 400 nm d'épaisseur.

Les images AFM de la [figure 3.58](#) montrent des surfaces très homogènes, avec des grains assez fins. La rugosité moyenne a été évaluée à 12,4 nm.

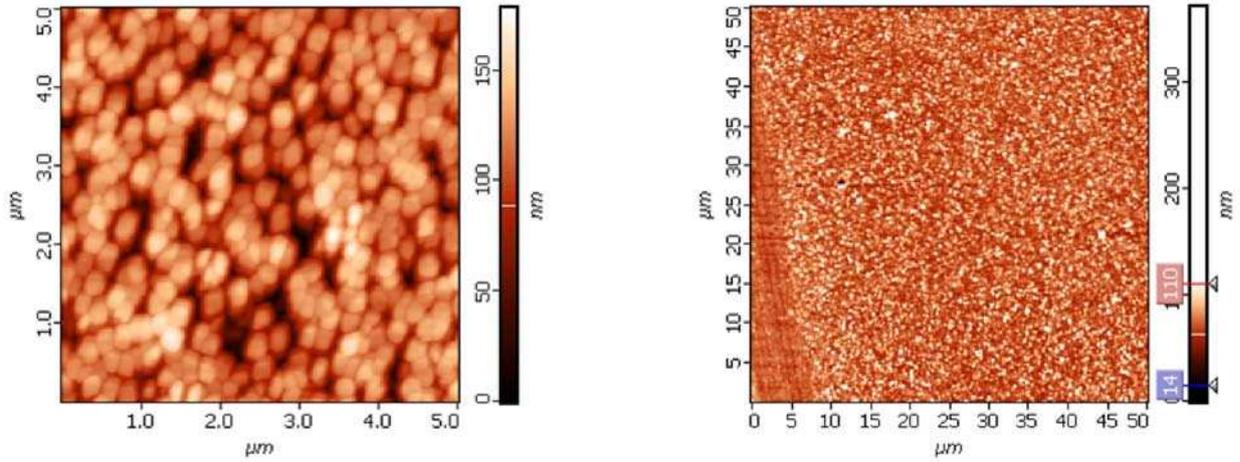


Figure 3.58. – Images AFM obtenues à température ambiante en mode contact sur la surface de la couche mince de KLN d’environ 400 nm d’épaisseur pour deux résolutions différentes.

Les couches minces de KLN de faibles épaisseurs sont encore plus lisses, une rugosité moyenne R_{rms} de 2 nm a été mesurée sur des couches de 100 nm d’épaisseur.

3.4.2. Croissance sur le substrat STO

Plusieurs essais ont été menés en changeant les conditions de dépôt de KLN sur STO. Aucun essai n’a abouti au résultat recherché, les couches de KLN étant polycristallines. Sur un substrat STO non tamponné, l’orientation $[410]$ n’a pas pu être éliminée en jouant sur les conditions de dépôt.

Sur le substrat STO tamponné avec une fine couche de SRO, la couche de KLN est aussi polycristalline : plusieurs orientations coexistent, l’orientation $[00\ell]$ étant majoritaire.

Nous avons néanmoins pu réaliser une croissance avec seulement deux orientations sur STO/LSCO. La [figure 3.59](#) montre le diagramme de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ d’une couche mince de KLN déposée sur LSCO/STO. Sur ce diagramme, on peut observer les raies $\{00\ell\}$ relatives au substrat STO, les raies (00ℓ) relatives à la couche mince de KLN et les raies (101) et (202) de KLN.

La couche de KLN croît donc avec deux orientations hors plan, avec les relations suivantes : $(001)_{KLN} // (001)_{STO}$ et $(202)_{KLN} // (001)_{STO}$.

Le paramètre de maille hors plan a été déduit en considérant la raie $(002)_{KLN}$ de ce diagramme, on trouve $c_{KLN} = 3,980 \text{ \AA}$. Ce paramètre de maille est inférieur à celui mesuré à l’état massif.

Dans cette même configuration, l’augmentation de l’épaisseur de la couche tampon (passage d’une couche tampon à une électrode), fait apparaître d’autres orientations.

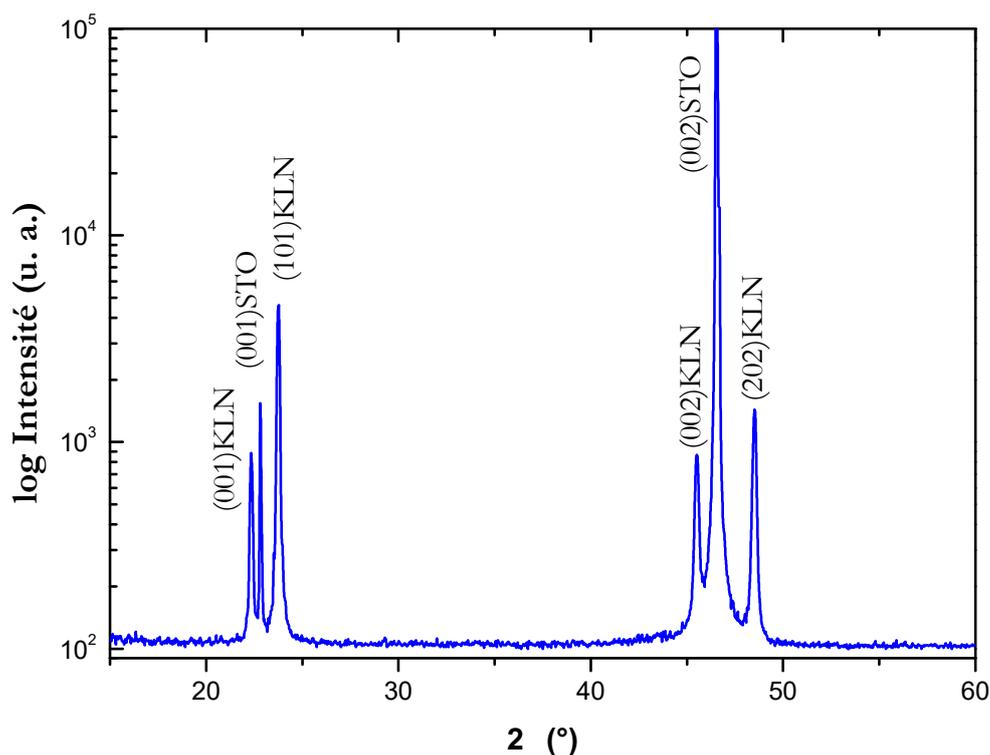


Figure 3.59. – Diagramme de diffraction des rayons X réalisé sur une couche mince de KLN d'environ 200 nm d'épaisseur, déposée sur LSCO(4 nm)/STO. La couche de KLN croît avec deux orientations distinctes.

La qualité des couches de KLN a été contrôlée par les balayages en ω , AFM et diffraction RHEED. Le balayage en ω autour du pic de diffraction (002)KLN a révélé une largeur à mi-hauteur comparable à celle obtenue dans le cas du substrat MgO ($0,7^\circ$). Les clichés RHEED (figure 3.60) montrent des lignes fines et très intenses.

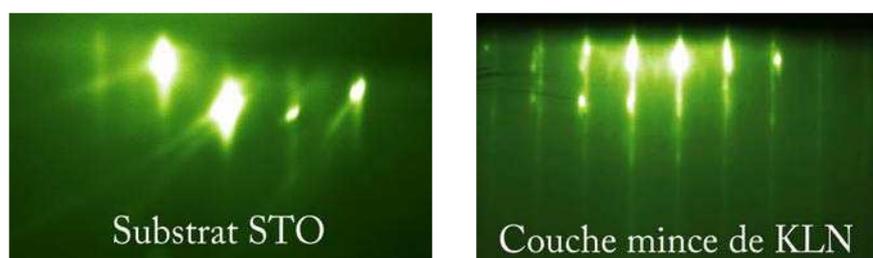


Figure 3.60. – Diagrammes de diffraction RHEED réalisés à l'azimut [100] du substrat.

Les images AFM en mode topographique (figure 3.61) montrent des grains encore plus fins comparativement aux couches déposées sur le substrat MgO. On note des surfaces homogènes avec une forte présence de gouttelettes. Ces couches minces présentent néanmoins une rugosité plus faible par rapport à celle obtenue sur les mêmes couches déposées sur MgO. La valeur moyenne de R_{rms} varie entre 6 et 8 nm.

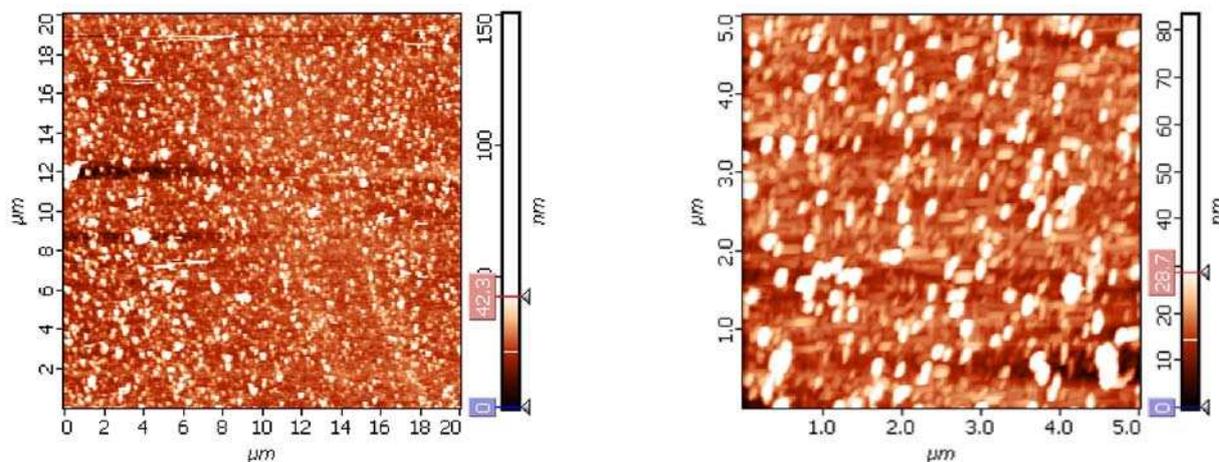


Figure 3.61. – Images AFM de la surface d’une couche mince polycristalline de KLN déposée sur le substrat STO.

3.5. Résumé du chapitre 3

Les conditions de dépôts en couche minces des trois matériaux : GKN, PKN et KLN, à structure TTB, ont été optimisées sur les substrats : STO, MgO et GG.

Le matériau GKN s’építaxie (001) en couches minces sur les deux substrats (001)STO et (001)MgO. La relation d’építaxie a été confirmée par les balayages en Φ . Par diffraction RHEED nous avons montré que GKN a une croissance colonnaire sur MgO et planaire sur STO. Les couches élaborées sont d’une meilleure qualité cristalline lorsque la pression partielle d’oxygène et la température du substrat sont respectivement fixées à 0,25 mbar et 750 °C. Les couches de GKN présentent des contraintes différentes, d’un substrat à un autre. La contraction de volume global de la maille a été attribuée principalement aux lacunes d’oxygène. Aucune transition de phase n’a été mise en évidence dans la gamme de température 25-600 °C.

La structure orthorhombique de PKN est très sensible à la pression. La couche de PKN change d’orientation en fonction de la pression partielle d’oxygène lors du dépôt. Une croissance à basse pression permet d’obtenir des couches orientées [001] dans le cas des trois substrats MgO, STO et GG. Une croissance à une pression plus élevée (0,15 mbar) permet d’obtenir des couches orientées [530]. Pour une pression supérieure ou égale à 0,2 mbar, la couche de PKN est polycristalline ; les deux orientations [530] et [001] coexistent. Ni l’orientation, ni les paramètres de maille dans le plan, n’ont pu être déterminés par diffraction de rayons X.

Les couches minces de KLN, quant à elles, sont orientées [001] seulement sur le substrat de MgO tamponné avec une fine couche de LSCO. Elles subissent des contraintes sous tension

dans le plan du substrat et sont de meilleure qualité cristalline lorsque la pression d'oxygène est fixée à 0,3 mbar.

	T et P	Tampon	Orien.	<i>a</i> et <i>c</i>	Ep.	R_{rms}
Couche de GKN						
STO	750 et 0,25	oui	[001]	12,42 et 3,899	270	1,57
					100	1,55
MgO	750 et 0,25	oui	[001]	12,38 et 3,897	270	16,2
					100	4
Couche de PKN						
STO	750 et 0,03	oui	[001]	... et 3,932	150	...
	750 et 0,15	oui	[530]	...	150	...
MgO	750 et 0,03	non	[001]	... et 3,902	330	...
	750 et 0,03	oui	[001]	... et 3,932	150	...
	750 et 0,15	oui	[530]	...	150	...
GG	750 et 0,03	oui	[001]	... et 3,906	200	...
	750 et 0,15	oui	[530]	...	200	...
	750 et 0,3	oui	[001] et [530]	...	300	...
Couche de KLN						
STO	750 et 0,3	oui	[001] et [101]	...et 3,980	200	8
MgO	750 et 0,25	oui	[001]	...et 3,988	400	12,4
					100	2

Table 3.11. – Récapitulatif des couches à structure TTB déposées dans ce chapitre. Les paramètres de maille a et c sont données en Å. T est la température de dépôt en °C et P la pression partielle d'oxygène lors du dépôt en mbar. L'épaisseur et la rugosité sont données en nm.

Bibliographie

- [1] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *Journal of Applied Crystallography*. 44 (2011) 1272–1276. doi :10.1107/S0021889811038970. [81](#)
- [2] Y. Amira, Matériaux ferroélectriques PKGN : synthèse, études par diffraction de rayons X, diélectriques et par spectroscopie Raman, Amiens, 2010. [81](#), [88](#), [117](#)
- [3] A. Belboukhari, Synthèse, Caractérisation structurale et électrique des matériaux ferroélectriques de la famille des niobates TTB (Céramiques et Couche mince), Université Marrakech, 2013. [82](#), [136](#)
- [4] Y. Amira, Y. Gagou, A. Menny, D. Mezzane, A. Zegzouti, M. Elaati, et al., Structural and Raman properties of the tetragonal tungsten bronze ferroelectric, *Solid State Communications*. 150 (2010) 419–423. doi :10.1016/j.ssc.2009.12.004.
- [5] Y. Gagou, Y. Amira, I. Lukyanchuk, D. Mezzane, M. Courty, C. Masquelier, et al., On the nature of phase transitions in the tetragonal tungsten bronze GdK₂Nb₅O₁₅ ceramics, *Journal of Applied Physics*. 115 (2014) 064104. doi :10.1063/1.4865741. [84](#), [88](#), [112](#)
- [6] C.L. Jia, J. Schubert, T. Heeg, S.B. Mi, H.Y. Chen, B. Joschko, et al., Tailoring the orientations of complex niobate films on perovskite substrates, *Acta Materialia*. 54 (2006) 2383–2391. doi :10.1016/j.actamat.2006.01.011. [86](#), [88](#), [135](#)
- [7] CAILLIEREZ-TOUPET Hélène, Croissance et étude de films minces à base du matériau multiferroïque BiFeO₃, Amiens 2010. [101](#), [102](#)
- [8] Z.L. Wang, *Reflection Electron Microscopy and Spectroscopy for Surface Analysis*, Cambridge University Press, 2005. [95](#)
- [9] W.C. Liu, Y.B. Yao, C.Y. Lam, C.S. Ng, C.L. Mak, K.H. Wong, et al., Epitaxial Sr_{1.8}Ca_{0.2}Nb₅O₁₅ thin film waveguides grown by pulsed laser deposition : Optical properties and microstructure, *Journal of Applied Physics*. 106 (2009) 073523. doi :10.1063/1.3239991. [96](#), [104](#)
- [10] F. Le Marrec, Croissance, étude structurale et spectroscopie Raman de films minces et super-réseaux d'oxydes ferroélectriques bases sur PbTiO₃ et BaTiO₃, Amiens, 2000.

- [11] W.C. Liu, C.L. Mak, K.H. Wong, D.Y. Wang, H.L.W. Chan, Optical properties of epitaxial and polycrystalline $\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ thin-film waveguides grown by pulsed laser deposition, *Journal of Applied Physics*. 100 (2006) 033507. doi :10.1063/1.2218471. [101](#)
- [12] Y.M. Kang, S. Baik, Microstructure and optical loss in epitaxial (Pb, La)TiO₃ thin films on (001) MgO, *Journal of Materials Research*. 13 (1998) 995–1001. doi :10.1557/JMR.1998.0140. [96](#)
- [13] B.A. Scott, E.A. Giess, G. Burns, D.F. O’Kane, Alkali-rare earth niobates with the tungsten bronze-type structure, *Materials Research Bulletin*. 3 (1968) 831–842. doi :10.1016/0025-5408(68)90100-1. [88](#)
- [14] R.R. Neurgaonkar, J.G. Nelson, J.R. Oliver, L.E. Cross, Ferroelectric and structural properties of the tungsten bronze system $\text{K}_2\text{Ln}_3+\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, Ln = La to Lu, *Materials Research Bulletin*. 25 (1990) 959–970. doi :10.1016/0025-5408(90)90002-J. [88](#)
- [15] Z. Xu, K. Jin, L. Gu, Y. Jin, C. Ge, C. Wang, et al., Evidence for a Crucial Role Played by Oxygen Vacancies in LaMnO₃ Resistive Switching Memories, *Small*. 8 (2012) 1279–1284. doi :10.1002/sml.201101796.
- [16] A. Simon, J. Ravez, Solid-state chemistry and non-linear properties of tetragonal tungsten bronzes materials, *Comptes Rendus Chimie*. 9 (2006) 1268–1276. doi :10.1016/j.crci.2006.04.001. [116](#), [135](#), [263](#), [264](#)
- [17] K.J. Choi, S.H. Baek, H.W. Jang, L.J. Belenky, M. Lyubchenko, C.-B. Eom, Phase-Transition Temperatures of Strained Single-Crystal SrRuO₃ Thin Films, *Advanced Materials*. 22 (2010) 759–762. doi :10.1002/adma.200902355. [115](#)
- [18] W.Y. Ai, J. Zhu, Y. Zhang, Y.R. Li, X.Z. Liu, X.H. Wei, et al., Microstructure of epitaxial SrRuO₃ thin films on MgO substrates, *Applied Surface Science*. 252 (2006) 8326–8330. doi :10.1016/j.apsusc.2005.11.059. [113](#)
- [19] S.-K. Park, Crystallographic properties of four-fold grain K₃Li₂Nb₅O₁₅ thin films, *Thin Solid Films*. 457 (2004) 397–401. doi :10.1016/j.tsf.2003.09.069. [135](#), [137](#)
- [20] L.G.V. Uitert, S. Singh, H.J. Levinstein, J.E. Geusic, W.A. Bonner, A NEW AND STABLE NONLINEAR OPTICAL MATERIAL, *Applied Physics Letters*. 11 (1967) 161–163. doi :10.1063/1.1755079. [135](#)
- [21] S. Ono, N. Yamada, S. Hirano, Potassium Lithium Niobate Films Derived from Aqueous Precursor Solution, *Journal of the American Ceramic Society*. 84 (2001) 1415–1420. doi :10.1111/j.1151-2916.2001.tb00853.x. [135](#)
- [22] K. Lin, H. Wu, F. Wang, Y. Rong, J. Chen, J. Deng, et al., Structure and Thermal Expansion in Tungsten Bronze Pb₂KNb₅O₁₅, *Dalton Trans.* (2014). doi :10.1039/C3DT53340A. [117](#), [271](#)

- [23] E.C. Subbarao, G. Shirane, Nonstoichiometry and Ferroelectric Properties of PbNb_2O_6 Type Compounds, *The Journal of Chemical Physics*. 32 (1960) 1846–1851. doi :10.1063/1.1731032. [116](#)
- [24] T. Yamada, Single crystal growth and piezoelectric properties of lead potassium niobate, *Applied Physics Letters*. 23 (1973) 213–214. doi :10.1063/1.1654862. [116](#)
- [25] J. Nakano, T. Yamada, Ferroelectric and optical properties of lead potassium niobate, *Journal of Applied Physics*. 46 (1975) 2361. doi :10.1063/1.321914. [116](#)
- [26] R.M. O’Connell, Cuts of lead potassium niobate, $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$, for surface acoustic wave (SAW) applications, *Journal of Applied Physics*. 49 (1978) 3324. doi :10.1063/1.325285. [116](#)
- [27] P. Sciau, G. Calvarin, J. Ravez, Structures des phases paraélectrique et ferroélectrique de $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$, *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. 55 (1999) 459–466. doi :10.1107/S0108768198017984. [116](#), [117](#)
- [28] M. Trassin, N. Viart, C. Ulhaq-Bouillet, G. Versini, S. Barre, C. Leuvrey, et al., Ultraflat monocrySTALLINE Pt (111) electrodes, *Journal of Applied Physics*. 105 (2009) 106101. doi :10.1063/1.3117528.
- [29] Y. Takai, M. Sato, Epitaxial growth of platinum thin films on (100) MgO by pulsed laser deposition, *Supercond. Sci. Technol.* 12 (1999) 486. doi :10.1088/0953-2048/12/8/303. [132](#)
- [30] P.C. McIntyre, C.J. Maggiore, M. Nastasi, Orientation selection in thin platinum films on (001) MgO, *Journal of Applied Physics*. 77 (1995) 6201–6204. doi :10.1063/1.359147. [133](#)
- [31] C.H. Yang, Y.J. Guo, B. Wang, Photorefractive properties of Mn doped $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ crystal, *Optics Communications*. 225 (2003) 383–386. doi :10.1016/j.optcom.2003.07.023. [135](#)
- [32] J. Ravez, B. Elouadi, Couplage ferroélastique-ferroélectrique dans les phases de structure “bronzes de tungstène quadratiques,” *Materials Research Bulletin*. 10 (1975) 1249–1254. doi :10.1016/0025-5408(75)90035-5. [117](#), [125](#)
- [33] H. Zhang, Y. Zhou, C.H. Kam, S. Cheng, X. Han, Y.L. Lam, et al., Preparation and characterization of sol–gel derived potassium lithium niobate films, *Journal of Crystal Growth*. 211 (2000) 82–85. doi :10.1016/S0022-0248(99)00799-X. [135](#)
- [34] R.R. Neurgaonkar, W.K. Cory, J.R. Oliver, L.E. Cross, Growth and properties of tungsten bronze $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ single crystals, *Materials Research Bulletin*. 24 (1989) 1025–1030. doi :10.1016/0025-5408(89)90188-8. [135](#)

Chapitre 4

Propriétés électriques et optiques des couches à structure TTB déposées

LE PRÉSENT CHAPITRE EST CONSACRÉ À l'étude des propriétés électriques et optiques des couches minces élaborées et reportées dans les chapitres précédents. Nous présentons dans ce chapitre, une étude par spectroscopie d'impédance sur les couches minces de KLN et de GKN déposées sur substrat de MgO.

Les mesures diélectriques sur les couches minces de PKN n'ont pu être réalisées en raison de la forte conductivité électrique que présentent ces couches, élaborées sur substrats platinés. Les mesures diélectriques ont été complétées par les mesures des caractéristiques I-V pour rendre compte de l'effet du basculement de résistance électrique dans ces couches.

Nous présentons aussi dans ce chapitre, les mesures de transmission, mesurée dans le domaine spectral UV-visible, pour évaluer les caractéristiques optiques des couches minces de GKN et de PKN.

4.1. Mesures diélectriques sur les couches minces de GKN et KLN

Les propriétés diélectriques d'une couche mince de GKN déposée sur substrat de MgO ont été étudiées à partir de la mesure de la constante diélectrique ϵ_r , des pertes diélectriques ($\tan \delta$) et des fréquences de relaxation diélectrique.

Pour ce type de mesures, des électrodes circulaires en platine, ayant des diamètres allant de 0,1 à 0,5 mm ont été déposées par ablation laser, à température ambiante, sur la surface des échantillons (figure 4.1).

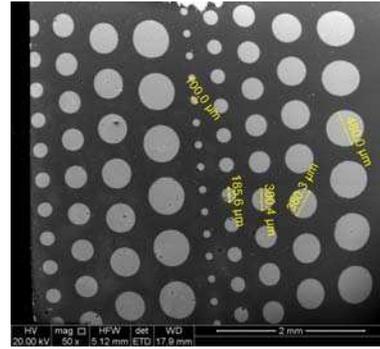


Figure 4.1. – Surface d'une couche de GKN après avoir déposé des électrodes de Pt.

Il est à noter que le platine déposé en électrode inférieure a diffusé¹ à travers la couche mince de PKN lors du dépôt de la couche mince à la température de 750 °C ; ceci étant très défavorable aux mesures électriques (conductivité élevée), or c'était la seule configuration permettant d'avoir une couche de PKN orientée.

4.1.1. Étude par spectroscopie d'impédance

Le diagramme d'Argand, représentant la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance, est reporté sur la figure 4.2, pour les deux couches minces de GKN et KLN respectivement.

Comme nous l'avons expliqué dans l'annexe A, et comme illustré sur la figure A.14, le diagramme d'Argand est intéressant dans la mesure où il permet une classification des dipôles électroniques passifs. En effet, le diagramme d'Argand dans le cas d'une résistance pure, est une ligne parallèle à l'axe des abscisses, alors que dans le cas d'une capacité pure, il présente une ligne perpendiculaire à l'axe des abscisses. Ici, dans le cas de GKN et KLN, il y a une compétition entre les deux contributions (figure 4.2).

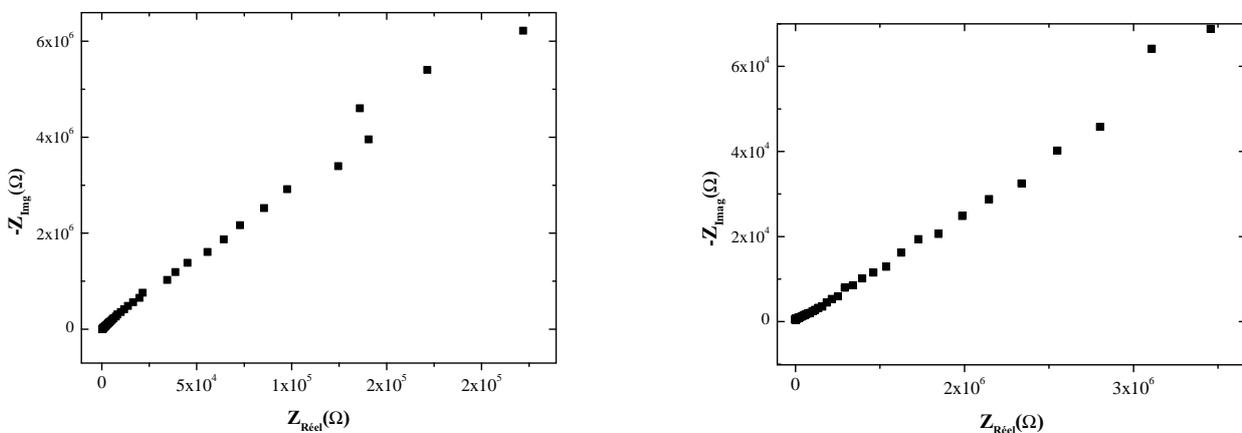


Figure 4.2. – Diagrammes d'Argand typiques $Z'' = f(Z')$ pour les couches minces de GKN (à gauche) et KLN (à droite) déposées sur le substrat MgO.

1. Le platine diffuse à partir de 500 °C comme l'a montré Park *et al.* [48].

Les couches étudiées ici, comme pour la plupart des diélectriques, peuvent être modélisées par des circuits électriques équivalents contenant des résistances et des condensateurs. La disposition de ces éléments dans le circuit, et leur valeurs dépendent aussi des électrodes. Les diagrammes de Cole-Cole sont utiles, dans cette démarche de recherche de circuit équivalent (figure 4.4).

La constante diélectrique et les pertes diélectriques ont été extraites de l'impédance complexe mesurée, et sont présentées en fonction de la fréquence sur la figure 4.3 dans les deux cas de GKN et de KLN, respectivement. La figure 4.3 présente l'évolution typique des permittivités, réelle et imaginaire, en fonction de la fréquence, à température ambiante, pour les couches minces de GKN et de KLN. Une relaxation diélectrique couvrant environ une décade de fréquences est observée pour les deux matériaux. Pour les couches GKN et PKN, la relaxation diélectrique a lieu avec une fréquence de résonance de $f_r = 10^{3,3}$ Hz et de $f_r = 10^{5,5}$ Hz, respectivement. Nous constatons, dans les deux cas, qu'en dessous de la fréquence de relaxation, la permittivité diélectrique réelle reste constante en fonction de la fréquence. À partir de la fréquence de relaxation, elle décroît rapidement pour s'annuler complètement aux fréquences supérieures.

Quant à la partie imaginaire de la permittivité, elle est très faible (inférieure à 10) en dessous de la fréquence de relaxation diélectrique. Elle marque un maximum à la fréquence de relaxation et décroît de nouveau pour les fréquences supérieures, indiquant ainsi une relaxation diélectrique de type Debye pour la couche mince de KLN.

Dans le cas de la couche de GKN, la partie imaginaire de la permittivité présente un comportement différent à basses fréquences². En dessous de 10 Hz, la permittivité imaginaire est plus importante que celle réelle; elle prend des valeurs allant jusqu'à 450, contre environ 90 pour la permittivité réelle. Comme nous l'avons détaillé dans le premier chapitre (sec. 1.3.6.1), ce phénomène est connu sous le nom de l'effet Maxwell-Wagner : il s'agit d'une forte conduction à très basses fréquences³.

Quant aux facteurs de pertes, ils sont reportés en bas de la figure 4.3. Dans le cas de la couche de KLN, ils sont très faibles pour une large gamme de fréquences, et augmentent à partir de $f \geq 10^6$ Hz. Les cycles P(E) de la couche mince de KLN peuvent donc être mesurés dans la gamme de fréquence : $1 \text{ Hz} \leq f \leq 10^6 \text{ Hz}$. Dans le cas de la couche de GKN, les pertes sont

2. Si l'on ignorait les fréquences inférieures à 10 Hz, une relaxation de type Debye permettrait de décrire la réponse du diélectrique, avec une fréquence de relaxation égale à $10^{3,3}$ Hz.

3. Peut être d'écrite comme [1] :

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) - j\sigma''(\omega) \quad (4.1)$$

Ce qui permet d'obtenir une permittivité diélectrique de la forme [1] :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\sigma'}{\omega^s} + j\frac{\sigma''}{\omega^s} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (4.2)$$

élevées aux basses fréquences, et sont maximales à la fréquence de relaxation (figure 4.3). La gamme de fréquences permettant une réponse diélectrique cohérente (P-E, ...) est donc plus réduite par rapport au cas de KLN. Cette visualisation de facteurs de pertes a permis de choisir les fréquences auxquelles la polarisation de ces couches sera mesurée par la suite.

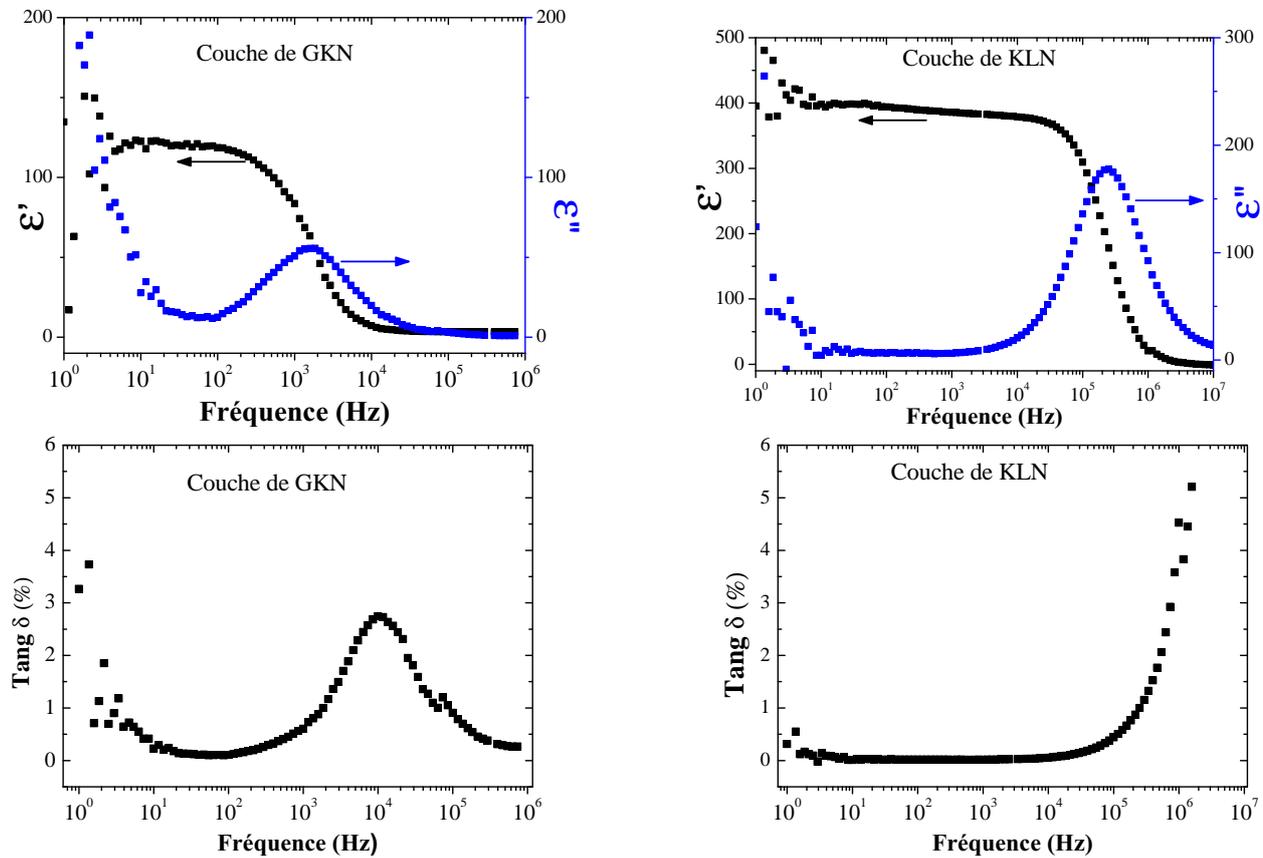


Figure 4.3. – Évolution typique de la permittivité diélectrique pour les couches minces de GKN et KLN déposées sur le substrat MgO. En bas les facteurs de pertes correspondants.

La représentation de Cole-Cole est intéressante dans la mesure où elle permet de trouver un circuit équivalent, décrivant les propriétés électriques du matériau. La représentation de Cole-Cole des réponses diélectriques est similaire pour les couches minces de GKN et de KLN (figure 4.4). Il s'agit d'un arc de cercle, dont le centre se situe en dessous de l'axe des abscisses. Cette caractéristique est typique d'un milieu dipolaire avec pertes diélectriques englobant une contribution de porteurs de charges. Dans le cas des couches de GKN et de KLN étudiées, le comportement capacitif est dominant. On remarque sur la figure 4.4 des effets liés aux charges d'espace et aux électrodes se traduisant par une demi-droite dans le diagramme Cole-Cole, aux basses fréquences.

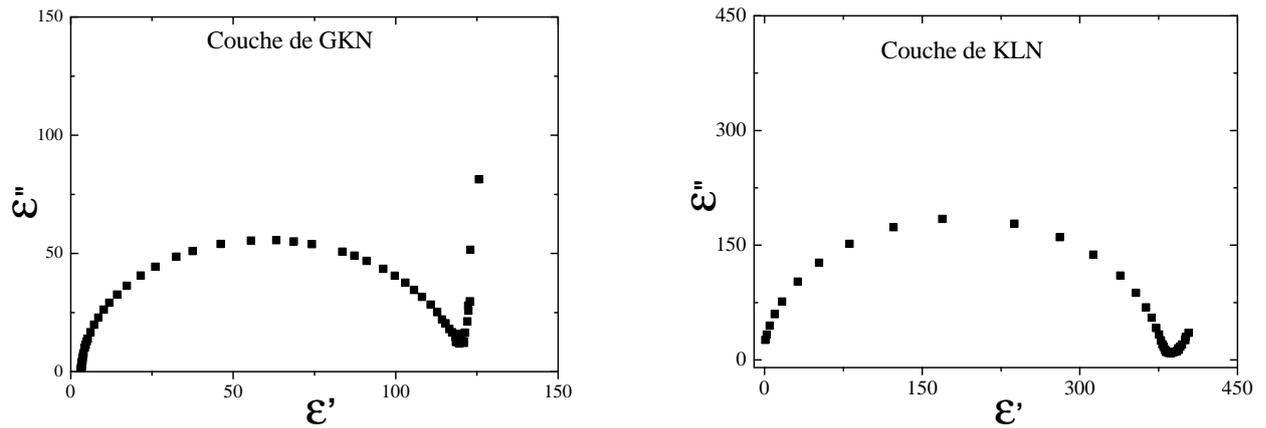


Figure 4.4. – Représentations Cole-Cole de la permittivité diélectrique à température ambiante pour les deux couches de GKN et KLN respectivement.

4.1.2. Cycles d'hystérésis P-E

Des mesures de polarisation ont systématiquement été effectuées afin d'examiner la réponse ferroélectrique de la couche synthétisée. Celles-ci ont été réalisées sur plusieurs électrodes. Il faut noter que les réponses ferroélectriques sont relativement similaires d'une électrode à l'autre, et d'un échantillon du même matériau à l'autre. Les cycles P-E typiques, obtenus en mode dynamique à température ambiante, sur les couches minces de GKN et KLN, sont représentés sur la [figure 4.5](#).

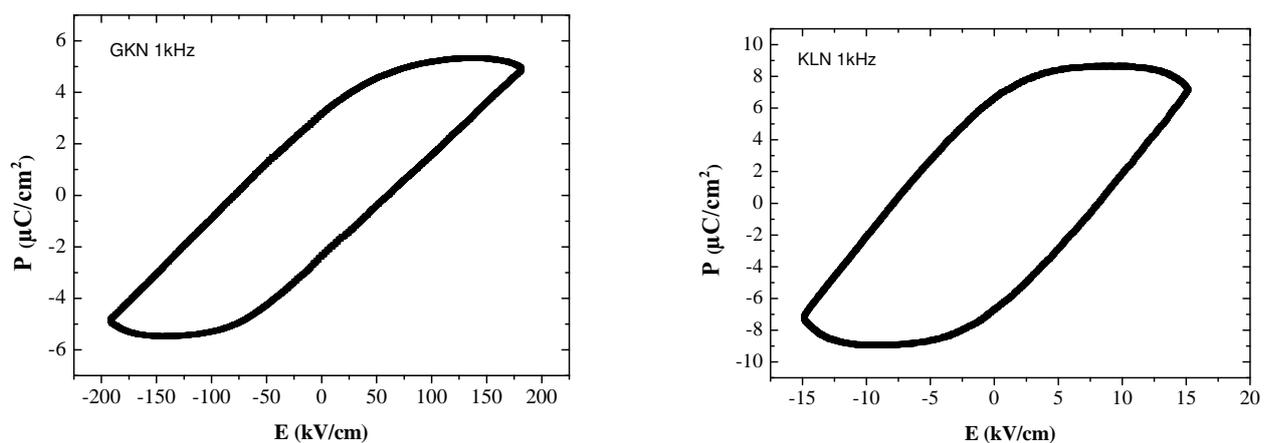


Figure 4.5. – Cycles PE à température ambiante, pour les couches minces de GKN (à gauche) et KLN (à droite).

Ces cycles présentent une forme caractéristique d'un milieu dipolaire à fortes pertes. Il n'a pas été possible d'obtenir un pur signal ferroélectrique car il y a des contributions additionnelles. L'existence de courants de fuite importants au sein de l'échantillon doit être prise en compte. L'origine de ces courants de fuite, comme évoqué par Scott [2], peut provenir de défauts piégés aux joints de grains et aux interfaces (couche/électrodes).

Les lacunes d'oxygène, associées aux lacunes de cations, peuvent également influencer la réponse ferroélectrique des échantillons. On peut s'attendre à des mécanisme de conduction par saut d'ions d'un site à un autre. Les couches étudiées ont une épaisseur de 270 nm et la sollicitation à des champs élevés a conduit au claquage des condensateurs.

4.1.3. Caractéristiques C-V

Les caractéristiques C-V obtenues⁴ en mode statique (champ continu) sur les couches minces de GKN et KLN sont représentées sur la figure 4.6.

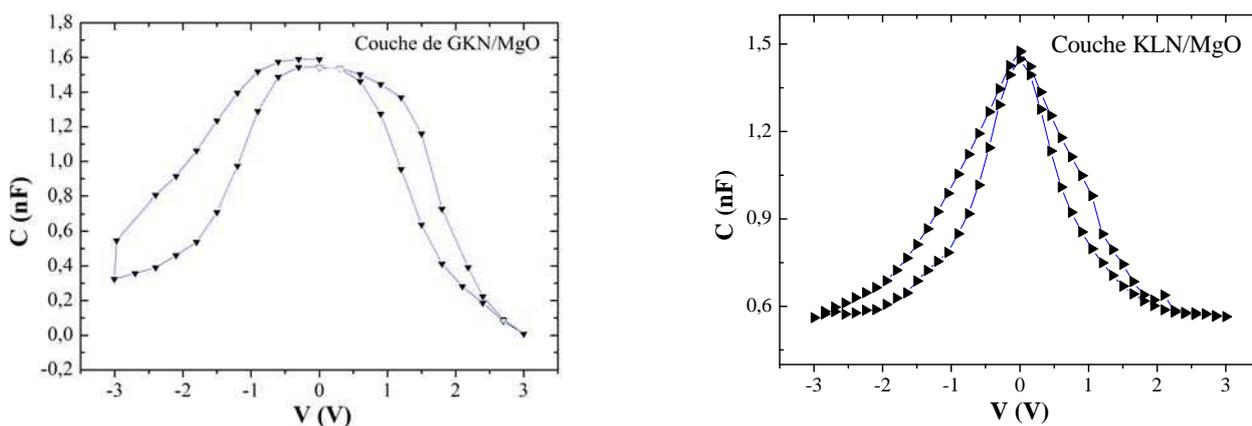


Figure 4.6. – Caractéristiques C-V obtenues, à température ambiante, sur les couches minces de GKN (à gauche) et KLN (à droite).

Ces caractéristiques C-V montrent que la permittivité diélectrique des échantillons est accordable (tunable) par le champ électrique externe (voir figure 1.5). En outre, l'hystérèse observée dans ces courbes est une signature de la ferroélectricité. La forme « papillon » des courbes C-V est caractéristique d'un ferroélectrique, elle permet d'une part, d'accéder à la polarisation réversible [51], et d'autre part de déterminer son champ coercitif.

⁴. Rappelons que la capacité représentée sur ces courbes, est liée à la constante diélectrique par l'équation A.22.

4.2. Effets de commutation résistive

Le courant de fuite a toujours été considéré comme l'un des principaux problèmes pour les mémoires ferroélectriques. Cependant, des études récentes sur la conduction électrique dans les ferroélectriques et les jonctions tunnels ferroélectriques, suggèrent la possibilité d'utiliser ce courant de fuite indésirable (en analyse dipolaire) pour la réalisation de mémoires résistives⁵.

Dans cette section, nous présentons une étude du basculement de résistance dans les couches minces de GKN. Après une brève description de l'effet de basculement de résistance, ainsi qu'une brève présentation des travaux actuels sur le basculement de résistance dans les oxydes, notamment ferroélectriques, nous présentons les résultats obtenus dans le cas de la couche de GKN. Pour ce faire, nous avons utilisé SRO comme électrode inférieure et Pt comme électrode supérieure. Plusieurs paramètres ont été pris en compte ; telles que la fréquence du champ appliqué, la surface de l'électrode et les contraintes épitaxiales et/ou lacunes d'oxygène, afin de déterminer l'origine de cet effet de basculement de résistance et comprendre son mécanisme.

4.2.1. Introduction

La technologie des mémoires non-volatiles est dominée actuellement par les mémoires Flash (semiconducteurs à base de silicium). Cette technologie est utilisée avec un grand succès commercial notamment dans les applications de dispositifs portables (appareils photo numériques, clés USB, disque d'ordinateur portables, ... etc.). Le géant américain Apple vient de remplacer, dans la totalité de ses produits, les disques durs magnétiques traditionnels par des mémoires Flash SSD, plus solides qu'un disque dur traditionnel, en raison de leur résistance aux chocs et aux vibrations, bien plus importante que les disques mécaniques, et aussi à leur consommation relativement faible. Cependant, les mémoires Flash présentent encore des limites par rapport à leur endurance faible (10^3 – 10^6 cycles), leur temps d'écriture

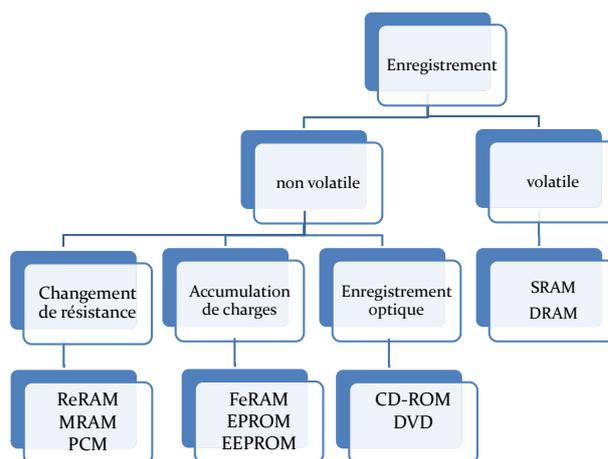


Figure 4.7. – Quelques exemples de mémoires existantes.

5. Utilisation de deux états de résistance ; R_{ON} et R_{OFF} .

long (μs) et leur tension d'écriture élevée ($\geq 10\text{ V}$).

Par ailleurs, la réduction drastique des dimensions des dispositifs élémentaires se heurte, en particulier, aux performances physiques des matériaux intégrés dans l'architecture de la mémoire à partir d'une taille critique. Il s'avère alors nécessaire d'envisager d'autres solutions technologiques.

Contrairement aux mémoires FeRAM dans lesquelles l'accumulation de charges sur les armatures d'un condensateur ferroélectrique est utilisée (mémoires à stockage de charges), les technologies de mémoires résistives (MRAM, PCM et ReRAM ...) reposent sur des concepts dans lesquels la discrimination des deux états du point mémoire est assurée par un changement de résistance.

Durant ces dernières années, un intérêt particulier a été porté aux mémoires OxRAM. La limitation en termes de taille dans les dispositifs actuels, par exemple, une réduction d'épaisseur de l'oxyde ferroélectrique dans les FeRAM favorise une conduction par effet tunnel et par conséquent dégrade la ferroélectricité. Une miniaturisation accrue peut être obtenue plus facilement dans les dispositifs résistifs [4].

4.2.2. Basculement de résistance

Le basculement de résistance (BR) est par définition le passage d'un matériau d'un état de haute résistance à un état de basse résistance. Les deux⁶ états doivent être très stables, et le passage d'un état à l'autre s'obtient par l'application d'une tension dont la polarisation peut ou non être inversée (modes unipolaire ou bipolaire). La [figure 4.8](#) schématise le principe d'un basculement de résistance entre deux états de résistance, ainsi qu'un exemple expérimental des caractéristiques $I(V)$ typiques d'un basculement bipolaire de résistance.

L'opération de « SET » : c'est l'opération qui permet de basculer le matériau de son état de haute résistance ($OFF \equiv 0$) à un état de basse résistance ($ON \equiv 1$). La tension d'écriture doit donc être au moins égale à la tension de seuil « SET », tandis que la tension de lecture doit impérativement être inférieure de la tension seuil, soit :

$$v_{\text{écriture}} \geq v_{\text{seuil}} \quad \text{et} \quad v_{\text{lecture}} \ll v_{\text{seuil}} \quad (4.3)$$

L'opération de « RESET » : c'est l'opération qui permet de rebasculer le système de l'état « 1 » vers l'état « 0 ». Cette opération peut s'effectuer avec une tension supérieure à la tension V_{set} dans les systèmes unipolaires, ou par une tension $-V_{\text{set}}$ pour les systèmes bipolaires.

6. Certains matériaux peuvent avoir plusieurs états de résistance, selon la tension à laquelle ils sont soumis, cela est extrêmement avantageux pour la réalisation des mémoires logiques et/ou de niveaux multiples.

En effet, le basculement de résistance semble différer d'un système à un autre, les caractéristiques $I(V)$ indiquent deux types de comportement : unipolaire (non polaire) et bipolaire (figure 4.9(a) et (b)).

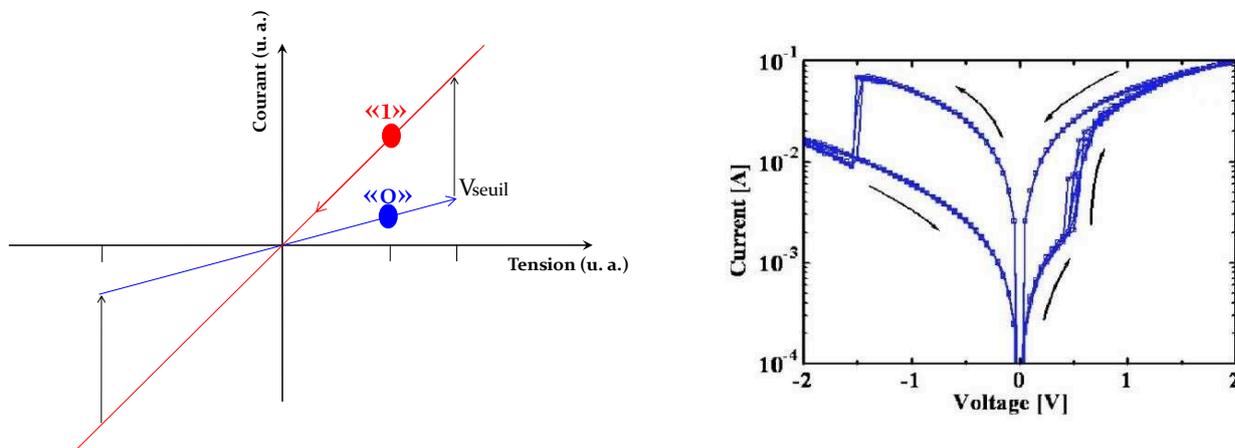


Figure 4.8. – Principe du basculement de résistance (à gauche). Un exemple d’une observation expérimentale du basculement de résistance (à droite, extrait de [5]).

Une des caractéristiques du BR est le rapport de résistance entre l’état de haute résistance et celui de basse résistance. Rappelons que seul un rapport de 1,2 suffit pour réaliser les dispositifs de type ReRAM [32]. Cependant, un rapport de 10 est nécessaire pour être compétitif avec la technologie Flash.

4.2.2.1. Basculement unipolaire

Comme son nom l’indique, le basculement de résistance unipolaire ne nécessite qu’une seule polarité de la tension appliquée. Dans ce mode unipolaire, le passage d’un état de résistance à un autre dépend de l’amplitude de la tension appliquée et non pas de sa polarité ; les deux tensions V_{set} et V_{reset} se trouvent dans la même polarité ; la tension « SET » est toujours supérieure à la tension « RESET », le courant « RESET » est toujours supérieur au courant dit de « compliance⁷ » durant l’opération « set ». Les caractéristiques $I(V)$ montrent une symétrie et on retrouve le même comportement dans les deux polarités (positive et négative). Ce comportement est avantageux car il nécessite une seule polarité du champ appliqué pour fonctionner (figure 4.9(a)).

Une étape appelée plus communément "forming" est souvent nécessaire pour initier la commutation de résistance. Cette étape a lieu lors de la première mise sous tension de l’échantillon : il s’agit de basculer l’échantillon de son état de très haute résistance (état dit « vierge »)

7. Courant de contrôle de circuit

vers un état de faible résistance. Cette étape requiert des tensions relativement élevées et nécessite, une limitation de courant pour éviter le claquage de l'oxyde. Ce comportement a été observé dans plusieurs oxydes binaires [9, 11, 6].

4.2.2.2. Basculement bipolaire

Comme son nom l'indique, deux polarités de la tension sont indispensables pour basculer la résistance d'un état à l'autre. Dans ce mode bipolaire [26], le passage à l'état de basse résistance a lieu dans une polarité alors que le passage de l'état de basse résistance à l'état de haute résistance a lieu dans la polarité opposée (figure 4.9(b)). Ce comportement a été observé dans plusieurs types de matériaux [17, 19, 14, 15, 16, 18, 20, 21, 22, 25, 13].

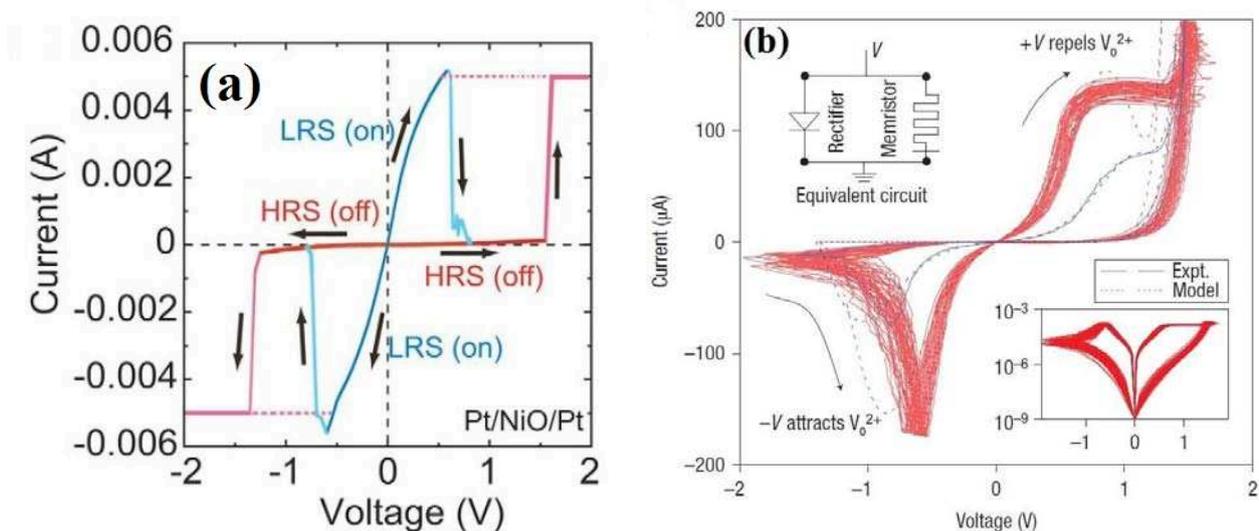


Figure 4.9. – (a) : Un BR unipolaire Pt/NiO/Pt, extrait de [9]. (b) : Caractéristiques bipolaires I(V) expérimentales et simulées de Pt/TiO₂(50nm)/Pt. Les courbes rouges présentent une cinquantaine de cycles montrant ainsi la reproductibilité de l'échantillon. Extrait de [12].

4.2.3. Mécanismes physiques du basculement de résistance

Nous présentons ici brièvement les différents mécanismes physiques proposés pour expliquer le basculement de résistance dans les oxydes. Parmi les origines des contributions dominantes on peut distinguer des phénomènes thermiques, des phénomènes électroniques et ioniques (électromigration, ...). La liste de ces hypothèses n'est pas exhaustive car dans la littérature le débat continue.

Les seuls systèmes dont le BR est tranché sont les isolants de Mott, où l'effet de basculement de résistance est d'origine purement électronique. À l'état initial le matériau est isolant, la

structure des bandes montre un grand gap et une bande de conduction vide. En revanche, l'application d'un champ électrique induit une modification totale de bandes électroniques du système, la maille se contracte et donne lieu à une structure métallique conductrice. Cet effet représente un cas favorable pour la réalisation d'une mémoire non-volatile.

4.2.3.1. Effets thermiques

Suite à l'application d'une tension (supérieure ou égale à V_{set}) le matériau subit un claquage (court-circuit partiel), les deux électrodes (inférieure et supérieure) étant désormais reliées par un filament. Grâce au courant de contrôle du circuit (courant de *compliance*), la résistance dans cet état (ON) peut être contrôlée. Ce filament dont la microstructure est encore largement débattue, est constitué de défauts tels que des lacunes d'oxygène, des éléments métalliques provenant des électrodes . . .

Au cours de l'opération « Reset », ce filament conducteur est rompu en raison d'une densité de puissance thermique élevée, de l'ordre de $10^{12} \text{ W.cm}^{-3}$. Ce type de BR est semblable à un fusible classique, mais à l'échelle nanométrique. Par conséquent, ce type de systèmes est appelé dans la littérature « fusible-antifusible ». Il présente typiquement une commutation résistive unipolaire (V_{reset} inférieure à V_{set}). Un des matériaux les plus connus est le NiO. Récemment, la formation du chemin conducteur à l'état ON a été confirmée par observation expérimentale pour NiO [23] et TiO₂ [24].

Un paramètre critique de cet effet de commutation unipolaire semble être la valeur du courant limite. En fait, il a récemment été démontré qu'une couche mince de TiO₂ montre une commutation bipolaire, et que celle-ci peut être changée à une commutation unipolaire en changeant le courant limite vers des valeurs plus élevées.

4.2.3.2. Effets de charges

Les charges semblent jouer un rôle très important dans le processus de BR. Les modèles décrivant cet effet de charges proposés sont nombreux. Plusieurs mécanismes peuvent coexister dans un même système. Ci-dessous quelques modèles, proposés dans la littérature, qui ont permis d'éclaircir le basculement de résistance dans des matériaux spécifiques.

a) Ferroélectricité

Le modèle basé sur la ferroélectricité fut proposé par Esaki *et al.* [7]. Ce même modèle a été décrit théoriquement par Kohlstedt *et al.* [28, 8].

Le basculement de résistance a été observé dans des oxydes ferroélectriques tels que le BiFeO₃

et le BaTiO_3 [10, 16, 27]. La polarisation a donc été mise en cause quant à l'origine du basculement de résistance dans ces matériaux.

Notons préalablement, que si la polarisation avait été à l'origine du basculement de résistance, ces processus devraient être bipolaires et plus ou moins symétriques au regard des deux polarités de la tension appliquée (le renversement de la polarisation est aussi un phénomène bipolaire). La synchronisation entre la polarisation et le basculement de la résistance a été expérimentalement démontrée par Wang *et al.* [27]. Comme le montre la figure 4.10(c) la polarisation prend une valeur non nulle à partir de $V=6\text{ V}$, tension correspondant à la tension seuil à partir de laquelle le matériau passe de son état de haute résistance à son état de basse résistance figure 4.10(a) et (b). Malheureusement, ce résultat n'est pas suffisant, car l'application d'une tension, en plus du renversement de la polarisation, provoque un échauffement par effets Joule non négligeable ; étant donnée que le courant mesuré est de l'ordre du μA .

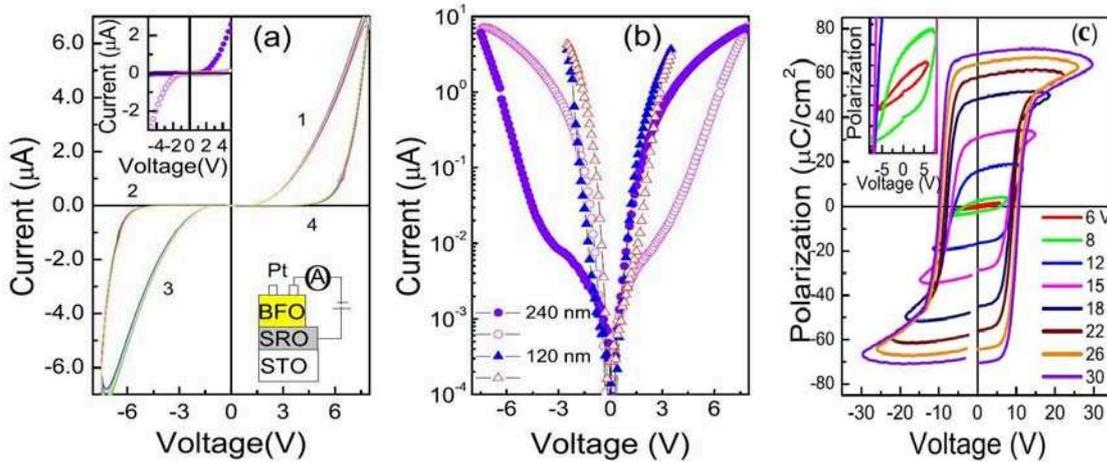


Figure 4.10. – Basculement ferroélectrique de la résistance dans une couche mince de BiFeO_3 [27] : **(a)** : 25 cycles $I(V)$ montrant une grande reproductibilité dans la couche d'épaisseur 240 nm, la polarisation agit de la même façon dans les deux polarités du champ appliqué. **(b)** : Échelle semilogarithmique montrant la parfaite symétrie de l'hystérésis. **(c)** : Cycles $P(E)$ réalisés à 50 kHz et à différentes tensions, montrant l'apparition de la polarisation à 6 V.

L'utilisation de pulses de faible amplitude et de courte durée s'avère une bonne solution afin de renverser la polarisation et éviter l'échauffement local dans le matériau. Jiang *et al.* [29] ont utilisé des pulses de 18 V d'amplitude qui ne durent que 5 μs pour étudier les mêmes couches minces (BFO). Les résultats étaient concluants : l'hypothèse d'effet Joule est écartée et le basculement de résistance est bien lié au renversement de la polarisation. Ce basculement dans BFO est d'origine ferroélectrique et est appelé « basculement ferroélectrique de résistance » ou « basculement ferrosistif ».

A l'état massif, le mécanisme de basculement de résistance (BR) a été aussi lié⁸ à la polarisation dans le BFO (monocristal) par Scott *et al.* [16].

b) Piégeage de charges

Les effets d'injection et/ou de déplacement de charges électriques dans l'isolant, ou au niveau des interfaces, peuvent induire une modification électrostatique de la barrière dans les empilements MIM. Ce mécanisme est connu dans la littérature sous le nom du modèle⁹ de « charge-trap » [30], dans lequel l'injection des charges peut se faire avec un champ électrique très élevé, et ainsi piéger les charges sur certains défauts structuraux ou des nanoparticules métalliques existant dans l'isolant, entraînant par conséquent une modification de la résistance. En effet, l'injection de charges dans un diélectrique peut être considérée comme un dopage qui pourrait provoquer une transition métal-isolant, comme dans le cas des oxydes de structure perovskite tels que $(\text{Pr,Ca})\text{MnO}_3$ et SrTiO_3 :Cr.

c) Modification de la barrière de Schottky

Ce modèle est envisageable pour les systèmes contenant une barrière Schottky à l'interface électrode/isolant, comme c'est le cas pour la plupart des jonctions ferroélectrique/métal. Le transport électrique dans ces systèmes est contrôlé par cette barrière de potentiel, celle-ci étant perturbée ou modifiée par la présence d'une couche interfaciale par exemple.

Par ailleurs, les mesures sur l'oxyde TiO_2 montrent que le basculement de résistance n'était pas intrinsèque à l'oxyde [12] mais au couple oxyde/métal. Cet effet s'avère très dépendant du travail de sortie du métal comme l'a montré Wu *et al.* [41]. On trouve tous les modèles d'interfaces, proposés à ce stade, dans la revue de Sawa [31].

d) Effets ioniques

Les réactions électrochimiques d'oxydoréduction peuvent aussi être à l'origine du BR bipolaire. C'est un nouveau domaine d'étude où la nanoélectronique devient intimement liée à la nanoionique [33]. On peut distinguer l'électromigration des cations de celle des anions.

Électromigration des cations

Par oxydation d'une électrode métallique électrochimiquement active tel que Ag, les cations Ag^+ mobiles dans l'électrolyte solide migrent vers la contre-électrode. Après réduction, un

8. Les auteurs mettent en évidence par CAFM, la synchronisation entre la polarisation et la résistance.

9. Ce modèle n'est pas le seul proposé.

processus de croissance d'un fil de Ag se produit. Ce filament hautement conducteur peut être associé à l'état ON du système. Quand la polarité de la tension appliquée est inversée, une dissolution électrochimique des filaments a lieu, avec un rebasculé du système dans son état OFF. En remplacement de Ag, il est possible d'utiliser le cuivre et d'autres métaux à fort coefficient de diffusion [33].

Électromigration des anions

La migration des anions d'oxygène, due à une modification de stœchiométrie, conduit à l'oxydation de l'électrode. La conductivité électronique est ainsi modifiée en raison du changement de valence du sous-réseau cationique associé [33].

Pour les principales similitudes et différences entre l'électromigration des anions et de cations on peut se référer à la revue de Waser *et al.* [33].

4.2.3.3. Filaments et effet d'interface

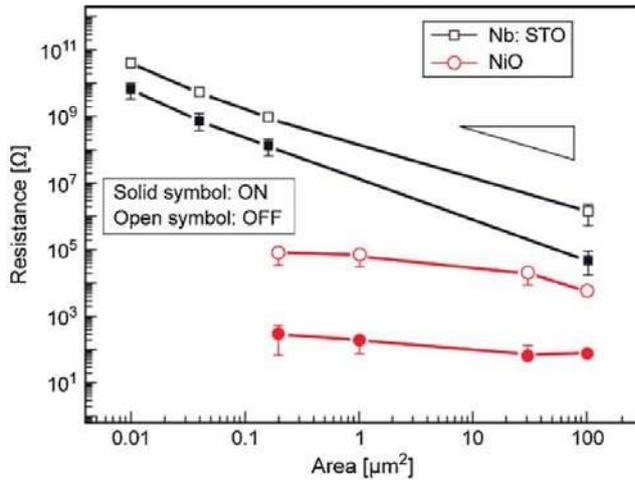
La surface de l'électrode est un élément essentiel qui permet une discrimination entre les deux mécanismes ; la formation de nanofils conducteurs et l'effet d'interface. En effet, lors de la mesure de résistance¹⁰ à travers des électrodes de différentes surfaces, deux cas de figure sont possibles (figure 4.11) :

- la résistance diminue avec l'augmentation de la surface de l'électrode : l'effet de basculement s'opère sur toute la surface (effet d'interface) (cas du Nb :STO de la figure 4.11).
- la résistance reste la même quelle que soit la surface de l'électrode : la résistance mesurée est bien celle d'un nanofil¹¹ conducteur local qui possède à peu près les mêmes dimensions quelle que soit la surface de l'électrode utilisée¹² (cas du NiO de la figure 4.11).

10. Valeur de la résistance à l'état ON et OFF.

11. De quelques nanomètres de diamètre.

12. Cela provoque généralement des réponses électriques homogènes à travers la surface de l'échantillon.



Ici la résistance de Nb :STO décroît linéairement avec la surface de l'électrode, ce qui suggère que le BR est de type d'interface. En revanche, la résistance de NiO est presque indépendante de la surface de l'électrode, suggérant ainsi que le BR est de type filamentaire (à travers le volume).

Figure 4.11. – La dépendance de la résistance dans les états ON et OFF pour SrTiO_3 dopé au Nb (Nb :STO) et pour NiO. Extrait de [32].

4.2.4. Effet de commutation de résistance dans la couche de GKN

Dans cette section nous présentons l'étude du transport électrique dans la couche mince de GKN dans la configuration suivante :

$$\text{Pt}(50 \text{ nm})/\text{GKN}(270 \text{ nm})/\text{SRO}(50 \text{ nm})/\text{LSCO}(4 \text{ nm})/\text{MgO} \quad (4.4)$$

Rappelons que les trois couches de GKN, de SRO et de LSCO sont épitaxiées maille-sur-maille sur le substrat MgO. Afin de former un condensateur plan, des plots de platine ayant un diamètre allant de 0,1 à 0,5 mm ont été déposés par ablation laser à température ambiante et à très basse pression ($<10^{-6}$ mbar) sur la face supérieure de la couche (figure 4.1).

La ferroélectricité dans cette hétérostructure a été mise en évidence par des mesures $C(V)$ (sec. 4.1.3); aucun cycle d'hystérésis $P(E)$ n'a présenté une saturation pour ce système en mode dynamique.

La densité de courant-tension (J-V) a été mesurée à température ambiante à l'aide d'un *TF analyzer 1000 (aixACCT)*. Pour les pulses de courte durée (100 ns), nous avons utilisé un *Keithley 2635B*¹³. Toutes les mesures présentées dans ce chapitre ont été réalisées sous lumière ambiante.

La figure 4.12 présente la caractéristique densité de courant-tension obtenue à température ambiante sur la couche mince de GKN. Pour mettre en évidence l'effet d'hystérésis, la tension est variée suivant la procédure : $0 \rightarrow +U_{max} \rightarrow -U_{max} \rightarrow 0$. La tension maximale V_{max} est de 3 V dans le cas de cette figure. Tous les échantillons ont montré un effet non linéaire des caractéristiques J(V).

13. Sensible au picoAmpère.

Cette caractéristique montre clairement un effet de diode¹⁴ ; à la montée dans les tensions positives ($0 \leq U \leq 3V$) le comportement de GKN est similaire à celui d'une diode polarisée en direct. Lors de la descente (en restant toujours dans les tensions positives), la courbe $J(V)$ est quasiment linéaire présentant une hystérésis par rapport à la montée ; la couche de GKN est complètement conductrice. En continuant dans les tensions négatives ($0 \geq U \geq -3V$) la couche de GKN entre dans l'état d'une diode bloquante, aucune transition ni hystérésis n'est observée ; la couche de GKN reste donc diélectrique¹⁵. Le phénomène inverse est obtenu lorsque nous inversons les positions des potentiels du générateur. Ces deux réponses de la couche de GKN sont présentées sur la [figure 4.13](#).

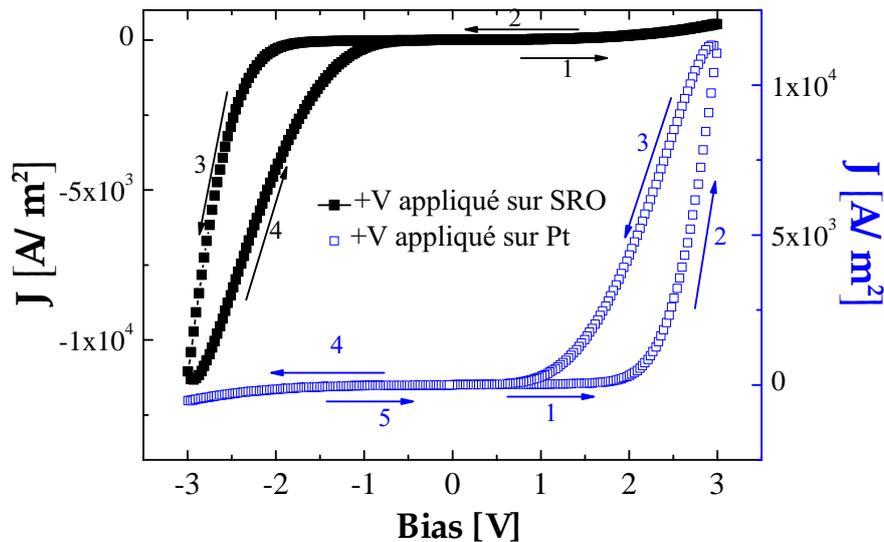


Figure 4.12. – Caractéristiques $J(V)$ de l'hétérostructure Pt/GKN/SRO/LSCO/MgO. Le potentiel positif du générateur est appliqué : à l'électrode supérieure de Pt (courbe bleue), puis à l'électrode inférieure de SRO (courbe noire).

Pour une tension $|U| \leq 1,3V$, la couche de GKN montre le même comportement : une caractéristique $J(V)$ plus ou moins linéaire et symétrique ; le matériau est alors dans son état de haute résistance (EHR). Lorsque la tension $|U| \geq 1,3V$, le courant croît brutalement et de plus en plus vite, comme si une deuxième source d'injection vient s'ajouter au circuit ; le matériau est alors dans son état de basse résistance (EBR). La valeur de tension (1,3 V) est la tension seuil caractéristique de la jonction.

Cette tension seuil a été déterminée de manière précise : on détermine les résistances à partir des caractéristiques $J(V)$ pour plusieurs valeurs de tension en montée positive, on trace la valeur des résistances en fonction de la tension ; le point de changement de pente représente la tension seuil comme le montre la [figure 4.15](#).

14. Dans la polarité positive.

15. Comme pour la polarité positive pour des tensions inférieures au seuil 1,3 V.

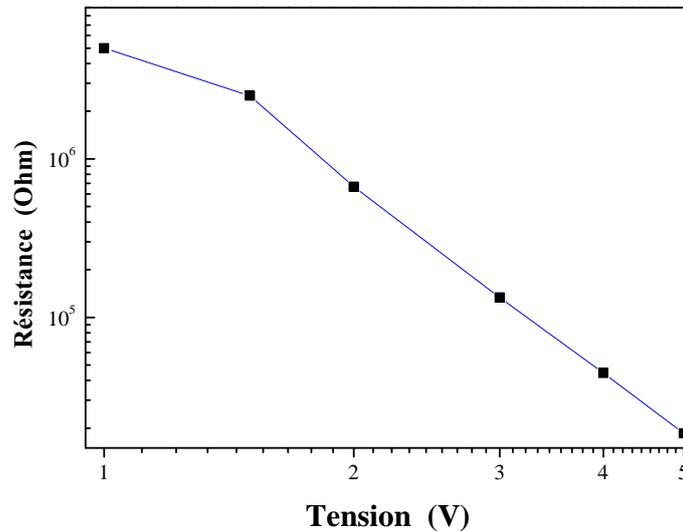


Figure 4.13. – Résistance en fonction de la tension pour la détermination de la tension seuil.

Lee *et al.* [34] attribuent ce comportement à la formation d'une fine couche riche en porteurs de charges (probablement de lacunes d'oxygène) localisée au niveau de l'interface diélectrique/métal. Cette hypothèse est effectivement acceptable, et explique bien l'apparition de l'hystérésis pour une seule polarité de la tension appliquée.

Toutefois, il n'est toujours pas possible de renverser la diode dans notre système, car elle est toujours bloquante dans un sens. Notons que cet effet de diode a été observé à plusieurs reprises lors des études sur des oxydes à structure pérovskite, tels que Au/PbTiO₃/La_{0,5}Sr_{0,5}CoO₃ [36], BiFeO₃ [37, 38] et LiNbO₃ [39].

Dans le cas de la couche de GKN sollicitée sous 3V, le rapport de résistance entre l'état de haute résistance et l'état de basse résistance est d'environ 70 avec un courant maximum de l'ordre de 10⁻⁵ A.

Les couches minces ferroélectriques possèdent une polarisation spontanée. Il semble que lors du dépôt à haute température, l'orientation naturelle de la polarisation vers le bas entraîne les charges positives à migrer vers la surface supérieure pour compenser les charges négatives de polarisation [40]. Ceci provoquerait la formation d'une couche riche en porteurs de charges entre l'électrode supérieure métallique et la couche ferroélectrique.

Cependant, si cette couche interfaciale est responsable de cette transition diélectrique/conducteur, sa modification et son contrôle devrait permettre de piloter le système. Lee *et al.* [34], afin d'avoir une diode directe pour les tensions positives et une diode inverse pour les tensions négatives, se proposent de faire migrer une partie de cette couche interfaciale vers l'électrode du bas. Ils obtiennent cela, en appliquant une tension continue pendant 15 minutes et en maintenant l'échantillon sous une température de 200 °C. Ceci fut une preuve expérimentale de l'existence de cette couche interfaciale riche en porteurs de charges.

4.2.4.1. Jonction GKN/électrodes

Lors de la mise en contact de deux matériaux (un diélectrique et un métal), le contact peut être de nature ohmique ou de type Schottky. Les courbes $J(V)$ qui sont l'indicateur du type de contact, peuvent être linéaires ou non. Les hauteurs de barrière des deux matériaux formant la jonction sont, en général, déterminées par le travail de sortie du métal et surtout des états d'interface. Dans un modèle simple, où les effets d'interface ne sont pas pris en compte, le travail de sortie du métal contrôle les propriétés de la jonction. Si le travail de sortie (W_s) du métal est plus important que l'affinité des électrons χ du diélectrique, une barrière de potentiel ϕ (pour les électrons) est formée à l'interface. En revanche, si l'affinité électronique des électrons dans le ferroélectrique est supérieure au travail de sortie du métal, un contact ohmique devrait avoir lieu, et donc la barrière n'existe pas : $\phi = 0$ eV. La hauteur de cette barrière est simplement donnée par la relation :

$$\phi = W_s - \chi \quad (4.5)$$

Dans le cas de la couche de GKN, il n'y a pas de domaine de linéarité claire, l'hétérostructure présente des contacts fortement de type Schottky, les caractéristiques $J(V)$ sont présentées sur la [figure 4.14](#), en échelle linéaire (à gauche) et semi-logarithmique (à droite). Rappelons que les deux électrodes utilisées dans notre cas (Pt et SRO), possèdent pratiquement le même travail de sortie (5,6 eV pour Pt et 5,2 eV pour SRO [34]). En dessous de 1,3 V, une jonction type Schottky semble se former aux interfaces GKN/Pt et GKN/SRO ([figure 4.14](#)) avec des barrières très faibles; on définit alors une zone très restreinte de comportement Ohmique.

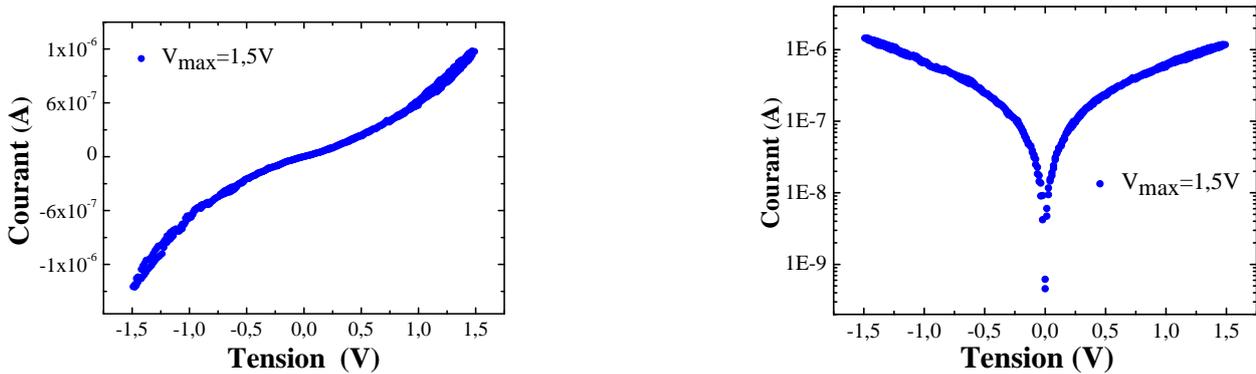


Figure 4.14. – Courbes $I(V)$ de l'hétérostructure Pt/GKN/SRO/LSCO/MgO en échelle linéaire et semilogarithmique pour les faibles tensions $V \leq 1,5$ V.

Dans le cas du modèle de Schottky ([équation 4.6](#)), la densité de courant dépend de la température et du champ électrique :

$$J \propto T^2 \exp \left[\frac{1}{K_B T} \left(\frac{q^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon} E \right)^{0,5} \right] \quad (4.6)$$

avec : q : la charge électrique, T : la température, ε_0 : la permittivité diélectrique du vide, ε : la permittivité diélectrique du matériau et K_B : la constante de Boltzman.

Parmi les mécanismes de conduction possibles on trouve aussi le mécanisme SCLC¹⁶, dont la densité de courant et la tension sont liées par la relation suivante [6] :

$$J = \frac{9\mu\varepsilon_0KV^2}{8d^3} \quad (4.7)$$

Il existe aussi le modèle de Poole-Frenkel (équation 4.8), traduisant un effet de volume avec le courant qui dépend de l'épaisseur de l'échantillon. L'augmentation du champ électrique entraîne la libération des électrons piégés, qui sont émis soit dans la bande de conduction, soit dans un piège (défaut) voisin. On peut écrire alors :

$$\frac{J}{E} \propto \exp \left[\frac{1}{K_B T} \left(\frac{q^3}{\pi\varepsilon_0 K} E \right)^{0,5} \right] \quad (4.8)$$

Bien que les deux mécanismes (Schottky et Poole-Frenkel) traduisent deux effets différents, les deux relations de dépendance courant-tension se ressemblent. En pratique, il n'est pas facile de discriminer ces deux mécanismes de conduction et ces deux mécanismes peuvent co-exister.

La figure 4.15(a) présente la caractéristique $J(V)$ typique¹⁷ (en échelle semi-logarithmique) de la couche de GKN sollicitée à une tension maximale de 3V. La figure 4.15(b) montre la représentation semi-logarithmique de J/T^2 en fonction de \sqrt{V} pour l'état de haute résistance (phase 0 \rightarrow +3V). Habituellement on obtient une variation linéaire dans le cas du modèle de Schottky. Dans le cas de la couche de GKN, la figure 4.15(b) montre deux domaines linéaires. Cela indique que la conduction se fait, a priori, selon deux modes de Schottky différents avant et après la tension seuil. Une nouvelle pente de la courbe $J/T^2 = f(\sqrt{V})$ apparaît à partir de la tension seuil : la barrière de Schottky a été modifiée. Les lacunes d'oxygène ou la couche interfaciale riche en porteurs de charges pourraient être à l'origine de cette modification de barrière. A partir de l'ajustement par la loi de Schottky, la constante diélectrique déterminée est bien inférieure à celle de GKN à l'état massif ($\varepsilon = 80$), bien que l'ajustement par cette loi soit cohérent. Cela montre que le mode de conduction Schottky n'est pas le seul à considérer dans le cas de la couche de GKN. La coexistence de ces deux mécanismes de conduction, a été reporté par Lee *et al.* dans le cas des couches minces de BFO [34].

16. Space-Charge-Limited Current. Il s'agit d'un mécanisme de conduction où les courants sont limités par charges d'espace.

17. Cette caractéristique est la même que celle de la figure 4.12, représentée en échelle semilogarithmique.

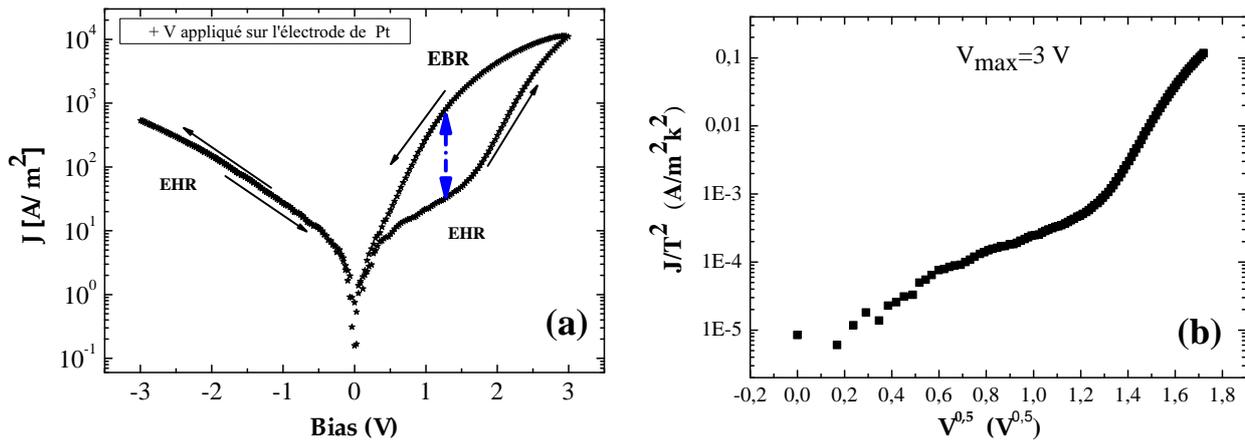


Figure 4.15. – (a) : Caractéristique $J(V)$, en échelle semi-logarithmique, de la couche de GKN à température ambiante. (b) : Représentation semi-logarithmique de J/T^2 en fonction de $V^{0,5}$ montrant la nature d'interface de type Schottky. Le potentiel positif est appliqué sur l'électrode supérieure de Pt.

4.2.4.2. Rapport de résistance

Le rapport des résistances OFF et ON se calcule à partir des valeurs extraites de l'inverse des pentes des caractéristique $J(V)$ au voisinage de la tension seuil (R_{OFF}/R_{ON}). Afin d'affirmer l'irréversibilité entre les diodes directe et inverse, nous avons étudié l'effet de la tension maximale V_{max} sur les courbes $I(V)$ dans GKN. Nous avons effectué des mesures jusqu'à $V_{max}=10$ V et la couche mince de GKN/MgO a toujours montré une hystérèse pour une seule polarité avec une hystérèse de plus en plus ouverte avec la tension appliquée. L'hypothèse d'une interface riche en porteurs de charges est renforcée, mais la diode n'est pas réversible. Par ailleurs, le rapport de résistance augmente avec la tension maximale V_{max} (figure 4.16). Cette figure montre que l'état de haute résistance est le même quelle que soit la tension maximale appliquée. En revanche, l'état de basse résistance change en fonction de la tension maximale appliquée. Plus la tension est élevée, plus il y aura de porteurs de charges entraînés par le champ électrique. On peut s'attendre à la formation d'un chemin de plus en plus conducteur avec l'augmentation de la tension maximale appliquée, la résistance à l'état ON diminue par conséquent ; ce qui profite à l'augmentation du rapport de résistance (comme le montre la figure 4.16(c) : le rapport ΔR augmente plus au moins linéairement en fonction de la tension maximale appliquée).

Généralement, on fixe le courant de compliance pour éviter le claquage de l'échantillon sous test. Dans le cas de la figure 4.16(a) et (b), aucun courant de compliance n'a été pris en compte, étant donné que la valeur du courant mesuré reste très faible dans les conditions expérimentales utilisées.

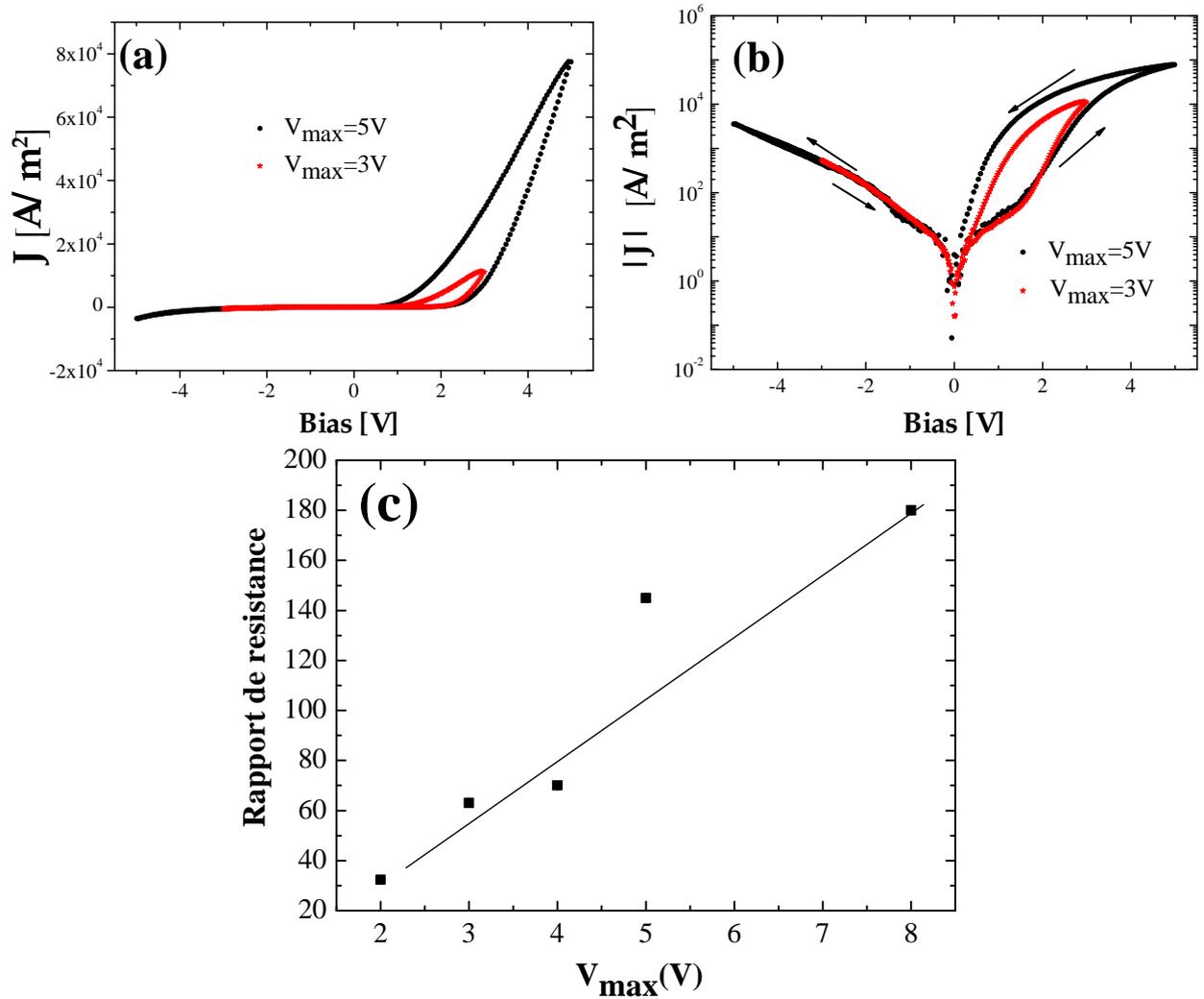


Figure 4.16. – Caractéristiques $J(V)$ de la couche de GKN pour différentes valeurs de tension maximale en échelle (a) linéaire et (b) semilogarithmique. (c) : le rapport de résistance en fonction de V_{max} .

4.2.4.3. Rôle des lacunes d'oxygène

Plusieurs auteurs ont montré que l'augmentation de la densité de lacunes d'oxygène permet d'améliorer considérablement le rapport de résistance [35]. Pour confirmer cet effet, d'autres auteurs ont montré qu'une diminution de la densité de lacunes d'oxygène¹⁸ conduit à la diminution du rapport de résistance, et même à la suppression de l'hystérèse des caractéristiques $J(V)$ [31].

Dans le cas de la couche de GKN, la mobilité des ions O^{2-} (ou de lacunes d'oxygène) est très probable, à cause de la structure présentant des tunnels suivant l'axe \vec{c} . En effet, comme le montre la figure 4.17, les ions d'oxygène possèdent un faible rayon ionique devant les autres ions formant le cristal et ont une mobilité importante.

18. Un recuit sous air à 400°C peut réduire la densité de lacunes d'oxygènes [31].

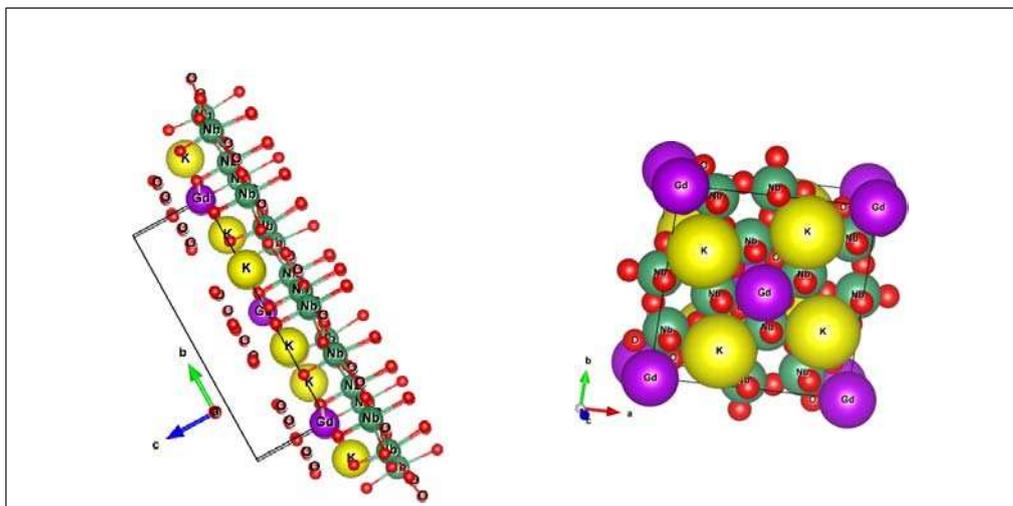


Figure 4.17. – Atomes d’oxygène (colorés en rouge) dans la structure quadratique de GKN.

Pour mieux comprendre l’origine du BR dans GKN, nous étudions ici dans le cas de la couche de GKN/MgO, le rôle des lacunes d’oxygène. Pour appréhender l’effet des lacunes d’oxygène, il est intéressant d’oxyder la couche de GKN afin de supprimer des lacunes d’oxygène, étant donné que la couche de GKN déposée sur ce substrat, subit un déficit en oxygène non négligeable¹⁹ et est sous contrainte en compression (Tableau 3.5). Pour ce faire, la couche mince de GKN a été élaborée dans les conditions annoncées dans le Tableau 3.3, mais à la fin de la croissance, l’échantillon a subi un recuit à 400 °C sous une atmosphère d’oxygène pur de 0,3 mbar de pression, et ce, pendant 45 minutes. Les diagrammes de diffraction des rayons X de l’échantillon avant et après oxydation sont présentés sur la figure 4.18. Aucun changement notable du paramètre de maille hors plan n’a été observé. L’ajustement de pics de Bragg donne un paramètre de maille hors plan de $c_{GKN} = 3,898 \text{ \AA}$. On note la diminution de la mosaïcité²⁰ mesurée autour du pic (002)GKN, ainsi que la diminution de la largeur à mi-hauteur de ce même pic (la raie (002)GKN étant plus étroite après recuit).

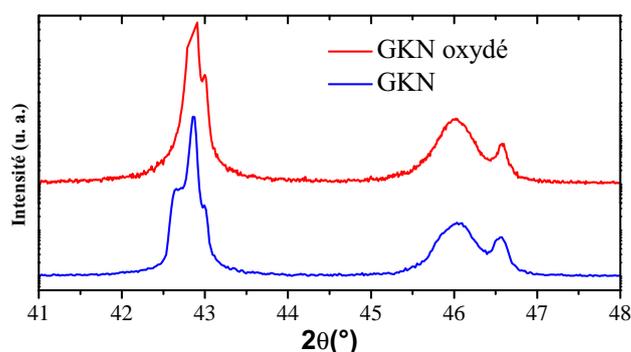


Figure 4.18. – Diagrammes de diffraction des rayons X réalisés sur la couche mince de GKN. Comparaison avec la couche ayant subi le processus d’oxydation. Pas de changement de paramètre de maille hors plan.

19. Une diminution de volume a été mise en évidence dans le chapitre 3.

20. Une diminution de mosaïcité de 0,3° a été observée.

La mesure des caractéristiques $J(V)$ des deux échantillons (oxydé et non-oxydé) ont été ensuite réalisées dans les mêmes conditions. Le résultat obtenu est présenté sur la [figure 4.19\(a\)](#). Elle montre que la caractéristique $J(V)$ de la couche oxydée ne présente pas d'hystérèse claire et semble être symétrique par rapport à l'axe des ordonnées. La [figure 4.19\(b\)](#) présente les caractéristiques $J(V)$ de la couche oxydée pour différentes valeurs de la tension maximale appliquée V_{\max} . Nous observons que les courbes $J(V)$ sont symétriques et l'hystérèse est supprimée. Il n'y a pas de saut brutal de courant comme c'est le cas pour la couche non-oxydée. Par ailleurs, l'hystérèse très faible observée sur cette figure, pour les tensions élevées, est la même pour les deux polarités du champ appliqué, indiquant ainsi que la distribution des lacunes d'oxygène²¹ est homogène dans la couche mince de GKN ; la diode est presque bloquante pour les deux signes de tension. Il n'y a pas, a priori, de couche interfaciale au niveau des électrodes (les deux interfaces sont similaires du point de vue électrique et ce jusqu'au des tensions les plus élevées).

Ce résultat montre le rôle crucial du recuit sous oxygène. On peut envisager, soit le rôle des lacunes d'oxygène, soit le piégeage des charges dans des défauts localisés au niveau de l'interface supérieure (entre GKN et le Pt), pour expliquer la réponse de la couche de GKN. Dans les deux cas, le recuit tend à faire disparaître ces défauts et à supprimer l'hystérèse.

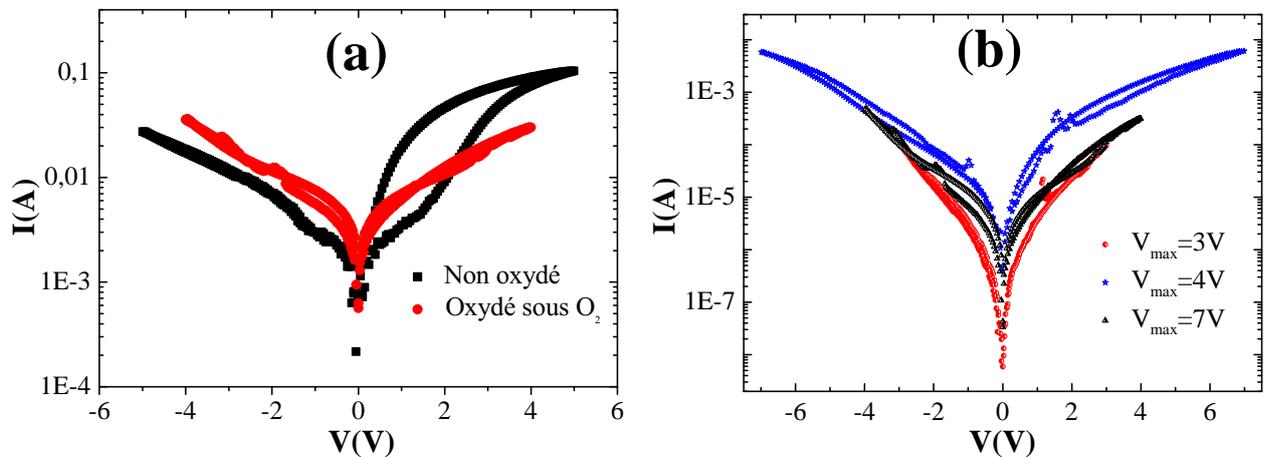


Figure 4.19. – (a) : Caractéristiques $J(V)$ d'une couche GKN oxydée et d'une couche témoin. (b) : Caractéristiques $J(V)$ de la couche de GKN oxydée pour différentes valeurs de tensions V_{\max} .

4.2.4.4. Effet de la fréquence

Dans le cas d'un basculement de résistance lié à une électromigration, la fréquence du champ appliqué joue un rôle important. Dans notre cas, l'électrode de Pt n'est pas facilement oxydable, et il n'est pas imaginable qu'une électrode puisse se dissoudre et migrer à travers la

21. Très faible concentration de lacunes d'oxygène dans ce cas précis.

couche de GKN. La [figure 4.20\(a\)](#) montre les caractéristiques I(V) de la couche de GKN à température ambiante pour différentes fréquences²², la tension maximale appliquée étant fixée à 5 V. On observe que le courant traversant l'hétérostructure diminue drastiquement quand la fréquence augmente; la résistance R_{ON} augmente avec la fréquence. L'hystérèse disparaît à la fréquence de 1 kHz. La [figure 4.20\(b\)](#) et (c) montre l'allure de la tension appliquée et du courant correspondant, en fonction du temps pour les fréquences de 0,1 Hz et 100 Hz, respectivement. On note, pour la fréquence de 0,1 Hz un courant asymétrique de grande intensité et qui devient de plus en plus faible et symétrique avec l'augmentation de la fréquence.

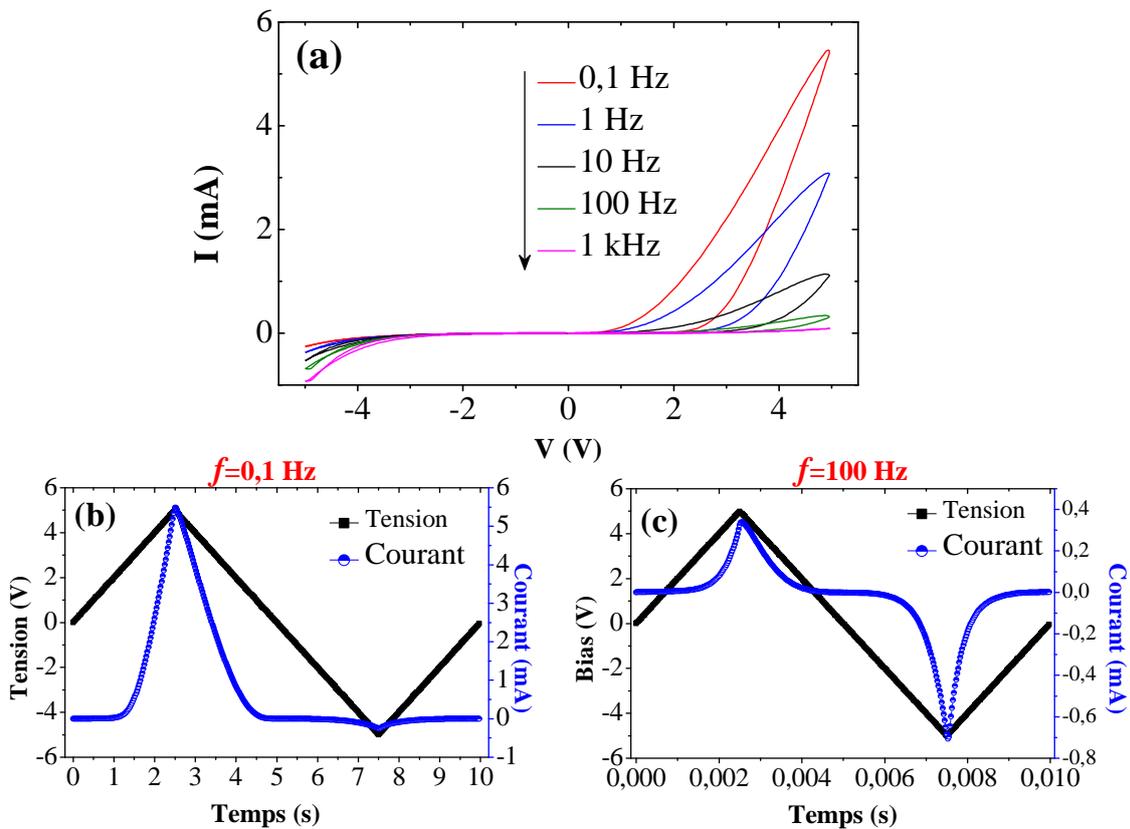


Figure 4.20. – (a) : caractéristiques I(V) de la couche de GKN/MgO pour différentes fréquences, (b) et (c) : Tension appliquée et courant correspondant en fonction du temps pour les fréquences respectivement de 0,1 et 100 Hz. Dans tous les cas, le potentiel positif du générateur est appliqué sur l'électrode supérieure de Pt.

Ces observations confirment que l'électromigration des charges, lors de l'application du champ électrique, est le phénomène qui est à la base de l'hystérèse des courbes de courant-tension. Ces charges pourraient être initialement piégées dans des défauts, au niveau des interfaces ou dans le cœur de l'échantillon et commencent à migrer sous l'effet d'un champ appliqué

22. Les mesures des caractéristiques I(V) en fonction de la fréquence ont été effectuées en utilisant l'appareil : aixACCT-TF Analyser 1000, disponible au département de physique.

supérieur à la valeur seuil, ce qui contribue à l'augmentation du courant. Quand la fréquence du champ est trop élevée, ces charges ne peuvent plus suivre le champ appliqué.

4.2.4.5. Effets de la surface de l'électrode

La surface de l'électrode est un élément qui permet de discriminer un effet d'interface d'un mécanisme filamentaire. Nous avons étudié, dans le cas de la couche de GKN/MgO, l'effet de la surface de l'électrode sur la résistance à l'état ON et OFF. Le résultat obtenu est représenté sur la [figure 4.21](#) : la résistance, notamment à l'état ON, diminue considérablement quand d (diamètre de l'électrode) augmente de 0,3 à 0,5 mm, ce qui traduit l'augmentation du courant. Plus la surface de l'électrode est importante, plus le courant est fort.

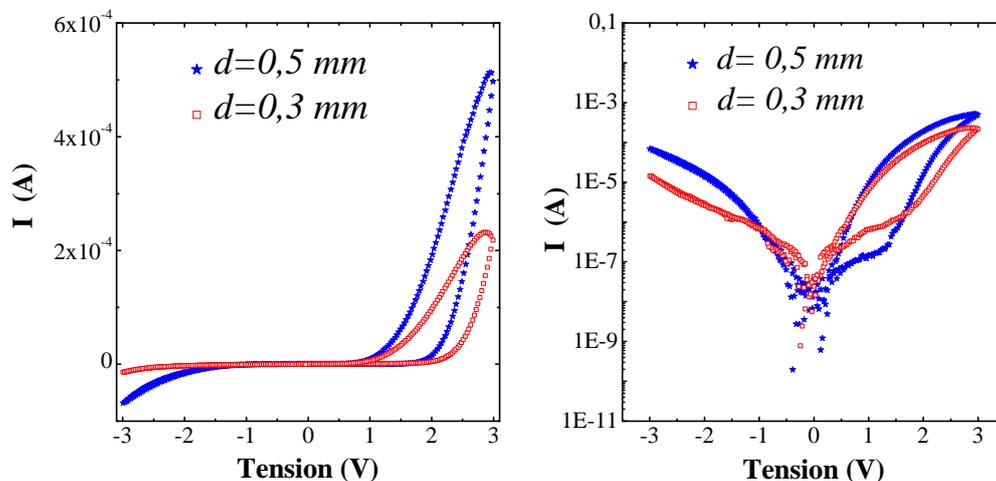


Figure 4.21. – caractéristiques $I(V)$ de la couche de GKN/SRO/LSCO/MgO, réalisées à température ambiante, pour 2 surfaces d'électrode différentes. d est le diamètre de l'électrode supérieure.

Par ailleurs, il est souvent admis que le basculement de résistance ne se produit pas de façon identique partout dans l'échantillon²³ et peut différer d'une électrode à une autre. La [figure 4.21](#) montre que la résistance à l'état ON est inversement proportionnelle à la surface de l'électrode ; cela montre que le basculement de résistance s'établit à travers toute la surface de l'électrode et il n'est pas de caractère local. En revanche, d'autres résultats observés durant ce travail ont montré que la résistance est la même quelle que soit la surface de l'électrode. Les caractères filamentaire et interfacial de la couche de GKN ne peuvent donc pas être séparés.

23. Puisqu'il s'agit de piégeage de charges dans des défauts et ceux-ci étant distribués aléatoirement.

4.2.4.6. Effet du substrat sur le basculement de résistance dans la couche de GKN

Afin d'étudier l'effet des contraintes épitaxiales sur le basculement de résistance dans la couche de GKN, nous avons déposé des couches minces sur deux substrats différents (MgO et STO) en utilisant les mêmes conditions de dépôt.

Pour rappel, les deux couches minces subissent des contraintes en compression hors plan comme dans le plan, par rapport au même matériau à l'état massif. Elles sont donc de volume réduit et par conséquent déficitaires en oxygène; le déficit en oxygène étant plus important dans le cas du substrat de MgO. Par ailleurs, la microstructure de GKN change en fonction du substrat : la couche de GKN présente des grains rectangulaires allongés dans le plan du substrat dans le cas de STO alors que ces grains sont perpendiculaires au plan du substrat dans le cas de MgO.

La [figure 4.22](#) présente les caractéristiques $I(V)$ de la couche de GKN déposée sur les deux substrats de MgO et STO. Sur cette figure, une hystérèse est observable dans les deux cas, ce qui signifie que la résistance de la couche de GKN peut être basculée entre deux états de manière bipolaire. On note la présence de l'hystérèse pour les deux signes de la tension appliquée pour la couche GKN/STO et seulement pour les tensions positives pour la couche GKN/MgO. La couche de GKN se comporte comme une diode classique (passante dans un seul sens) dans le cas du substrat MgO et comme une diode passante dans les deux sens pour le substrat STO. La [figure 4.22](#) montre une nette différence dans les intensités des courants mesurés. Le courant traversant l'échantillon est de l'ordre de 10^{-7} A dans le cas de la couche de GKN/STO et est de l'ordre de 10^{-3} A dans le cas de la couche de GKN/MgO. Cependant, on note que la valeur de la tension seuil est la même dans le cas des deux substrats, elle est d'environ 1,3 V.

Rappelons que l'hystérèse dans la couche de GKN/MgO a été attribuée essentiellement aux lacunes d'oxygène et est gouvernée essentiellement par l'interface GKN/Pt. Dans la couche GKN/STO, l'apparition de l'hystérèse dans les deux polarités du champ appliqué peut s'expliquer par la contribution des deux interfaces GKN/Pt (au-dessus) et GKN/SRO (en dessous). L'état des interfaces²⁴ changeant d'un substrat à l'autre, pourrait être à la base de la variation des caractéristiques $I(V)$ de la couche de GKN.

Le rapport de résistance²⁵ (R_{OFF}/R_{ON}) a été estimé à environ 70 dans le cas de GKN/MgO et à environ 3 seulement dans le cas de GKN/STO (4,5 pour la polarité négative du champ appliqué). En comparant l'état de contraintes dans la couche de GKN déposée sur les deux substrats, nous remarquons que le volume de la maille de GKN est réduit de 0,63% dans le cas du substrat MgO, par rapport à son volume sur le substrat STO. Nous concluons

24. La qualité de l'interface dépend de la mosaïcité de la couche.

25. Les résistances R_{ON} et R_{OFF} ont été déduites à partir des pentes des caractéristiques $I(V)$.

également que l'ouverture de l'hystérèse est liée aux lacunes d'oxygène (majoritaire dans le cas du substrat MgO).

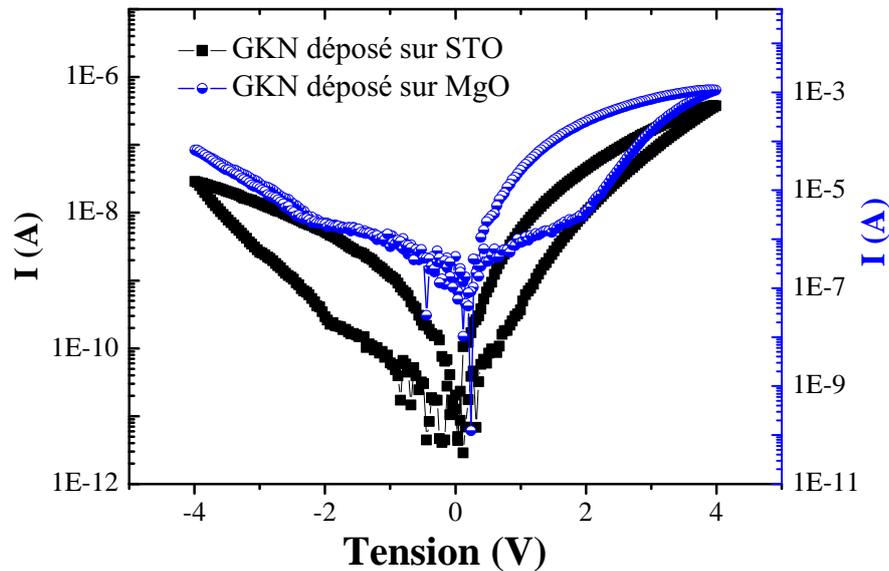


Figure 4.22. – Caractéristiques $I(V)$ de la couche GKN déposée sur deux substrats différents (STO noir et MgO bleu). *Le potentiel positif du générateur est appliqué à l'électrode supérieure de Pt dans les deux cas.*

4.2.4.7. Effet de la température

La [figure 4.23\(a\)](#) montre les caractéristiques $I(V)$ obtenues sur la couche de GKN/MgO à différentes températures. Les deux résistances correspondant respectivement à l'état ON et à l'état OFF ont été extraites de ces courbes et sont représentées en fonction de la température sur la [figure 4.23\(b\)](#). Les deux résistances R_{ON} et R_{OFF} diminuent très peu, mais simultanément, en fonction de la température, ceci traduisant une augmentation du courant dans le matériau. Le rapport de résistance est par contre, conservé quelle que soit la température (entre 25 et 140 °C). Dans la gamme de température étudiée, les deux états de résistance restent facilement discriminables.

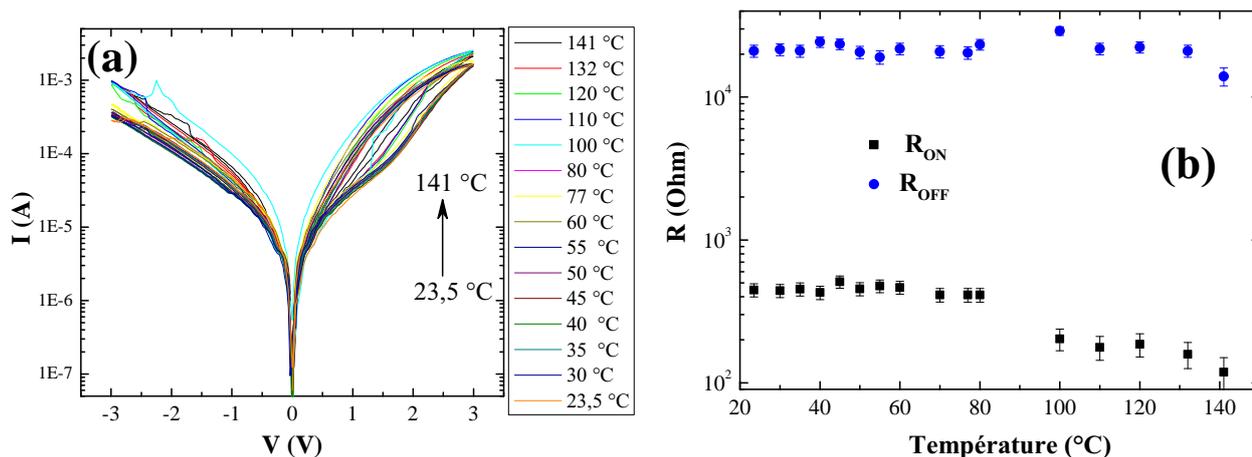


Figure 4.23. – Évolution des caractéristiques $I(V)$ de GKN/MgO en fonction de la température. (a) : Courbes $I(V)$ à différentes températures (b) : Résistances R_{ON} et R_{OFF} en fonction de la température.

4.2.4.8. Durée d'écriture et endurance

Selon les exigences des mémoires non volatiles haute densité et selon les prédictions sur la technologie pour les 15 prochaines années, un seuil d'exigence a été fixé [32]. La tension d'écriture doit être de quelques centaines de millivolts pour être compatible avec les circuits actuels, jusqu'à quelques volts²⁶ pour concurrencer la technologie Flash. Il est aussi souhaitable que le temps d'écriture, qui en réalité détermine la vitesse du dispositif mémoire, soit inférieur à 100 ns²⁷. Quant à l'endurance, la technologie Flash présente actuellement un nombre moyen de cycles d'écriture variant entre 10^6 et 10^7 . La technologie OxRAM devrait fournir au moins la même endurance, de préférence meilleure, afin d'être compétitive.

Le protocole utilisé pour étudier l'endurance du basculement de résistance dans la couche de GKN consiste à :

1. appliquer une tension de +5 V pendant quelques nanosecondes²⁸ (écriture).
2. lire la résistance du matériau (lecture).
3. appliquer une tension de -2 V pendant la même durée de quelques nanosecondes afin de rebasculer le système dans son état OFF (effacement).
4. lire la résistance du matériau, en utilisant le même protocole de lecture (faible tension).
5. l'opération consiste à répéter ce protocole (4 étapes précédentes) plusieurs fois (voir le nombre de cycles sur les figures suivantes, ici $\sim 10^4$).

26. Dans le cas de la couche de GKN la tension d'écriture doit être supérieure à 1,3 V.

27. La mémoire Flash possède actuellement une vitesse de quelques dizaines de μ s. La mémoire volatile SRAM, quant à elle, possède une vitesse inférieure à 10 ns.

28. Les temps d'écriture de 10 et 100 ns ont été étudiés.

La [figure 4.24](#) montre le résultat du test d'endurance effectué sur la couche mince de GKN. Ce résultat montre qu'une durée de 10 ns est largement suffisante pour permettre au matériau de passer de son état de haute résistance à son état de basse résistance, et vice versa, tout en préservant un bon rapport de résistance. Effectivement, les deux états de résistance restent facilement discriminables un grand nombre de cycles écriture/effacement. Le système peut être lu en courant (1 μA) ou en tension (0,9V) sans impacter ses performances.

Par ailleurs, cette étude montre que la résistance à l'état OFF n'est pas très stable comme celle à l'état ON. Il s'agit de très faible fluctuation de la valeur de la résistance autour d'une valeur moyenne fixe. Il est à rappeler que cette résistance à été déterminée par la lecture du courant à une seule valeur de tension (opération de lecture à 0,9V) et qu'il ne s'agit pas d'une véritable pente (pente ponctuelle).

La [figure 4.24](#) montre qu'avec une tension d'écriture de 5 V et une tension d'effacement de -2 (ou -3 V), il est possible d'écrire et d'effacer un grand nombre de fois avec des impulsions d'écriture de 100 ns (ou 10 ns). En effet, après environ 10^4 cycles aucun signe de fatigue n'a été détecté, les résistances correspondant respectivement aux états ON et OFF sont constantes et montrent une grande stabilité en restant facilement discriminables.

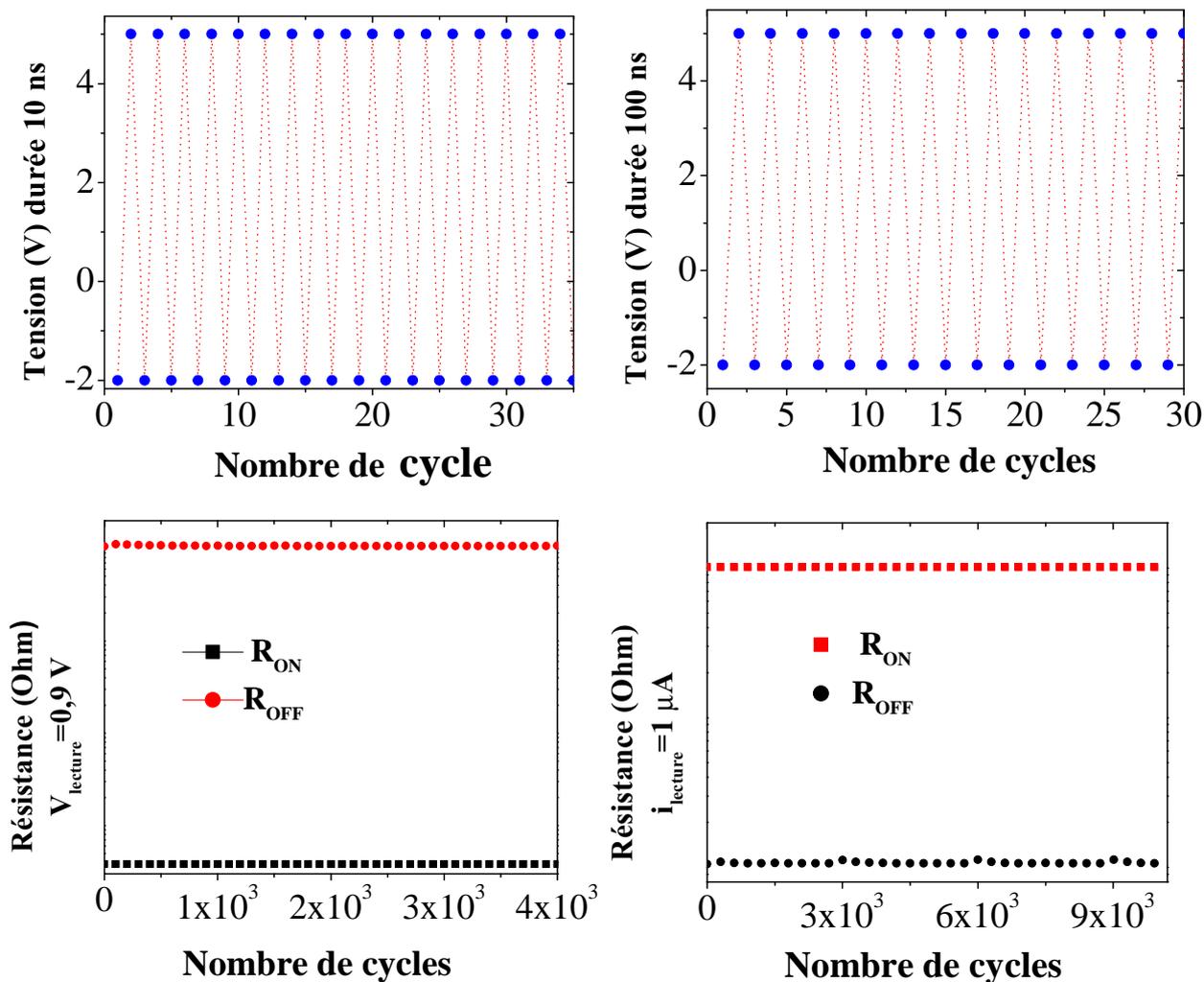


Figure 4.24. – Test d’endurance : résistances ON et OFF en fonction du nombre de cycle de basculement. Résistance mesurée à 0,9 V (à gauche) et 1 μA (à droite), les pulses d’écriture et d’effacement ayant une durée de 100 ns et 10 ns.

4.2.4.9. Rétention

Par définition, la rétention étant le temps de conservation d’un état mémoire, une durée supérieure ou égale à 10 ans est exigée pour les mémoires non volatiles.

Dans cette section la stabilité dans le temps des deux états de résistance dans la couche de GKN a été étudiée. Pour l’état de basse résistance, celui-ci a été écrit par l’application de 5 V pendant 100 ns, ensuite l’opération consiste à lire en tension (0,9 V) cet état plusieurs fois, entre deux lectures successives, une pause de 5 s a été respectée. Pour l’état de haute résistance, celui-ci a été écrit par l’application de -5 V pendant 100 ns. Même protocole pour la lecture de résistance à 0,9 V toutes les 5 s. Le résultat obtenu est présenté sur la [figure 4.25](#). On remarque que les deux états de résistance restent relativement stables en fonction du temps. Le rapport de résistance diminue très peu après la durée écoulée.

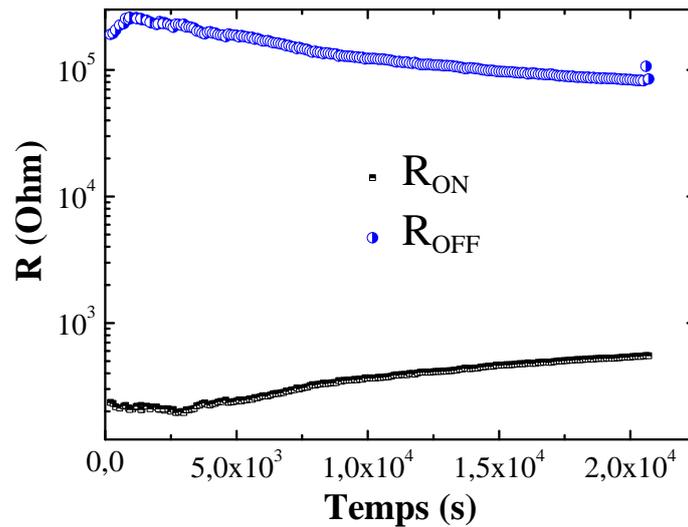


Figure 4.25. – Test de rétention : résistances ON et OFF en fonction du temps.

4.3. Mesures optiques

La température de transition de phase, relativement élevée, des matériaux (450 °C pour PKN et 240 °C pour GKN) étudiés ici favorise davantage leur application en optique. Dans ce paragraphe, les propriétés optiques linéaires des couches minces de GKN et de PKN déposées sur substrat de MgO vont être déterminées, à savoir ; les constantes optiques (n , k , α) et la valeur du gap optique E_g ainsi que sa nature (gap direct ou indirect).

- avec :
- n l'indice de réfraction
 - k le coefficient d'extinction
 - α le coefficient d'absorption
 - E_g le gap optique

Pour des raisons techniques, seule la transmission a été mesurée. Par ailleurs, la mesure de la transmittance UV-Visible des couches minces nécessite un substrat transparent de préférence poli sur ses deux faces. Dans notre cas, le substrat de MgO n'est poli que sur une seule face. La face qui n'est pas polie porte aussi des restes de laque d'argent ayant servi au collage du substrat au porte-substrat lors de la croissance par PLD. Une fine couche de laque d'argent doit être rajoutée au modèle afin de décrire les véritables propriétés optiques des couches étudiées. Dans le but de contourner le problème de diffusion, une sphère intégrante a été également utilisée lors des mesures.

Rappelons que la croissance des couches épitaxiées de GKN sur le substrat MgO n'a été possible que dans le cas où le substrat est tamponné deux fois ; GKN/SRO/LSCO/MgO (sec. 3.2.2). L'épaisseur de la couche analysée a été pré-estimée grâce au taux de dépôt à 202 nm.

Pour remonter à la transmittance des couches de GKN, nous avons suivi la démarche suivante :

1. mesure de la transmission du substrat nu.
2. mesure de la transmission du substrat tamponné 2 fois ²⁹.
 - Trouver un modèle qui ajuste au mieux le profil de la courbe de transmission. Ce modèle décrit l'assemblage d'un substrat de MgO dont on connaît parfaitement la dispersion de l'indice de réfraction ainsi que son gap (figure 4.26), et une couche (SRO+LSCO) dont on connaît l'épaisseur.
3. mesure de la transmission de la couche de GKN déposée sur le même substrat dont on connaît désormais le modèle optique (SRO/LSCO/MgO).

Il ne nous reste plus qu'à ajouter une couche de GKN au modèle précédent afin d'ajuster la courbe de transmission obtenue sur l'hétérostructure GKN/SRO/LSCO/MgO.

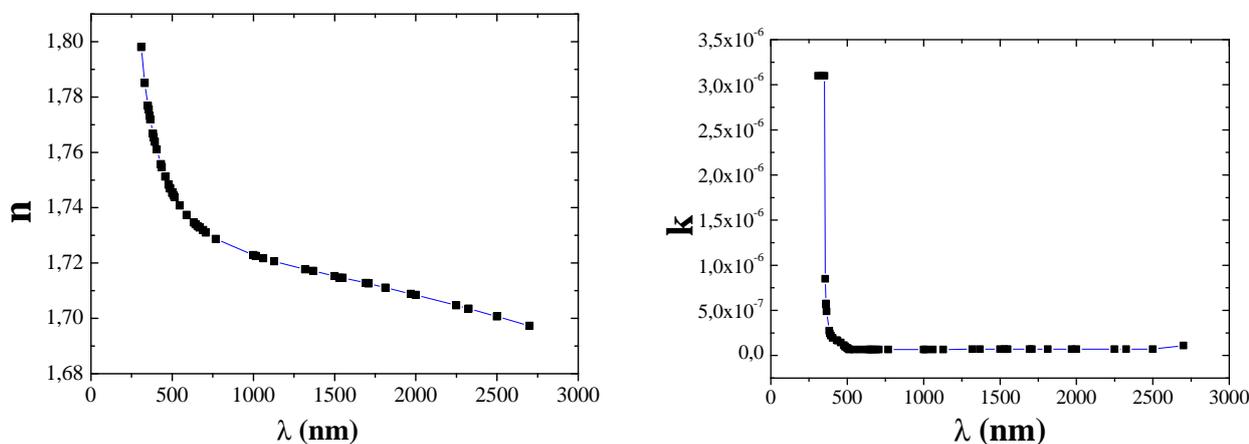


Figure 4.26. – Évolution de l'indice de réfraction (n et k) du substrat de MgO avec la longueur d'onde [49].

4.3.1. Mesure de transmittance et modélisation

Les spectres de transmittance optique des couches minces de GKN et PKN ont été mesurés dans la gamme de longueur d'onde 250-1400 nm et sont présentés sur la figure 4.27. La courbe noire représente l'ajustement par le modèle final choisi. Cette courbe coïncide bien avec le résultat expérimental, validant ainsi notre modèle de la détermination des paramètres optiques des couches étudiées. Le modèle utilisé pour ajuster les résultats expérimentaux est un mélange de deux modèles d'absorption proposés dans la littérature pour décrire le

²⁹. SRO(2nm)/LSCO(2nm)/MgO(0,5mm).

comportement optique de la couche active, les modèles OJL [43] et Tauc-Lorentz [44]. Ces modèles décrivent la partie imaginaire de la fonction diélectrique, la partie réelle est ensuite reconstituée en utilisant les relations Kramers-Kronig [45, 46]. Dans le cas de la couche de GKN, la composante Tauc-Lorentz reste présente et le gap OJL est de l'ordre de 3,9 eV. Dans le cas de la couche de PKN, la composante Tauc-Lorentz disparaît en faveur de la composante OJL. Le gap inhérent à ce modèle pour ce matériau est de 4,3 eV.

Les spectres de transmission UV-Visible (figure 4.27) présentent des oscillations dans la gamme spectrale $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1000 \text{ nm}$. Celles-ci sont le résultat des interférences dues aux réflexions multiples aux interfaces substrat/couche et couche/air. L'amplitude et la largeur de ces oscillations dépendent fortement de l'épaisseur de la couche mince. En effet, la courbe est très sensible à l'épaisseur : ainsi le nombre d'oscillations, leurs minima et maxima permettent de déterminer avec précision l'épaisseur de la couche. L'épaisseur de la couche de GKN a été déterminée à la valeur de 200 nm, ce qui est très proche de la valeur estimée lors du dépôt³⁰. Celle obtenue pour la couche de PKN est de 330 nm.

La région de forte transparence est située entre 400 et 1400 nm, la valeur de la transmittance se stabilise à environ 60 % à partir de $\lambda = 800 \text{ nm}$. Cette valeur, comparable à celle trouvée dans la littérature sur d'autres couches minces de composés à structure TTB [3], confère aux couches minces de GKN et PKN le caractère de matériaux transparents dans le visible et l'IR.

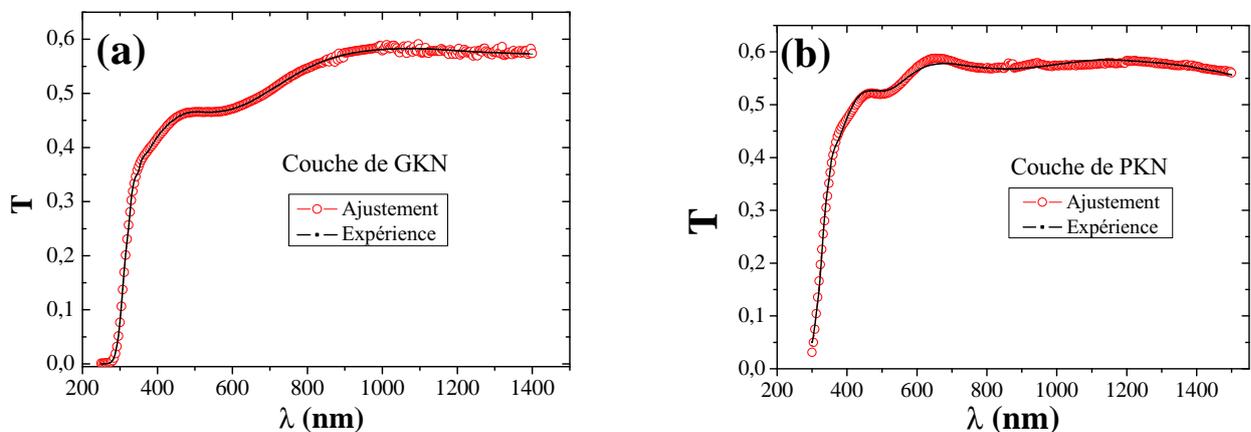


Figure 4.27. – Courbes de transmission UV-Visible-IR et ajustement, en fonction de la longueur d'onde, des couches minces de GKN (a) et de PKN (b) déposées sur le substrat MgO.

4.3.2. Indice de réfraction

En utilisant un logiciel de simulation (le CODE), les différents paramètres optiques ont été extraits. La figure 4.28 présente la courbe de dispersion de l'indice de réfraction et du

³⁰. Valeur attendue 202 nm.

coefficient d'extinction pour les couches de GKN (a) et PKN (b). Dans le visible, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction restent constants, k est quasiment nul et n se situe aux alentours de 2,16 pour la couche de GKN, et à environ 2 pour la couche de PKN.

Dans la littérature, à notre connaissance, aucune étude optique concernant le matériau GKN n'a été rapportée. Toutefois, la valeur de l'indice ($n_{GKN} = 2,16$) de réfraction trouvée est comparable aux valeurs obtenues sur d'autres matériaux ferroélectriques à base d'octaèdres d'oxygène sans plomb. Dans le cas du composé à structure TTB, $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x = 0,28$), sous forme de monocristal, Eßer *et al.* [50] ont reporté une valeur de 2,195 pour une longueur d'onde de 1083 nm.

Dans le cas de la couche de PKN, la valeur de l'indice de réfraction trouvée est bien inférieure à celle obtenue par Nakano *et al.* [47] où l'indice de réfraction de PKN-monocristal³¹ a été mesuré par la méthode du minimum de déviation à l'aide d'un prisme. Les auteurs ont déterminé un indice de réfraction selon la direction c de $n_c = 2,46$ pour la longueur d'onde $\lambda = 589$ nm. Cette différence peut être expliquée, tout d'abord, par la faible densité des couches minces, car elles sont déposées à basse pression partielle d'oxygène ; soit 0,03 mbar (P. 119).

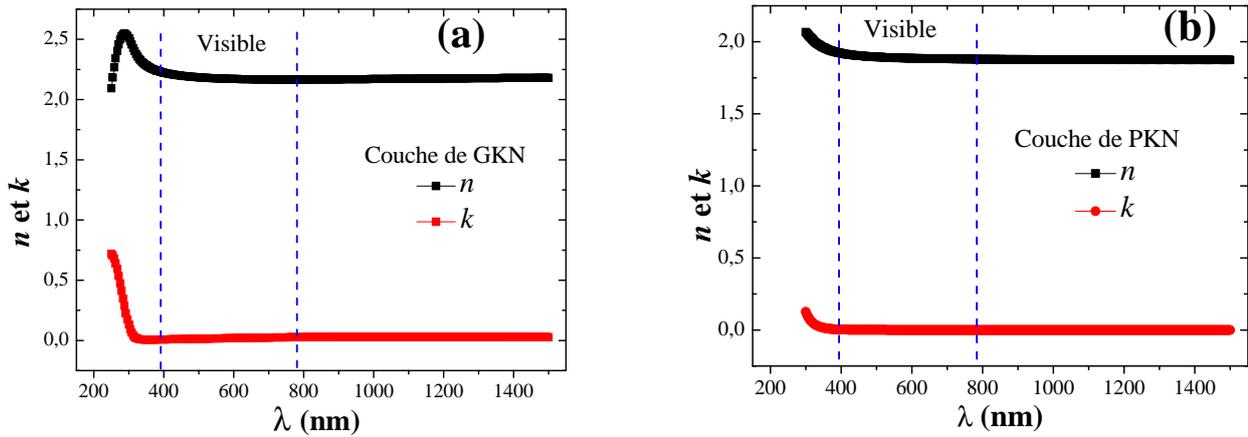


Figure 4.28. – Dispersion des indices de réfraction pour les couches minces de GKN (a) et PKN (b).

4.3.3. Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption est lié au coefficient d'extinction par la relation :

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (4.9)$$

31. De formule $\text{Pb}_{1,90}\text{K}_{1,2}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

La [figure 4.29](#) présente la courbe de dispersion des coefficients d'absorption pour les couches de GKN et PKN, respectivement. Dans le cas de la couche de GKN, on remarque à partir du visible que le coefficient α est très faible par rapport à celui obtenu dans le cas de la couche de PKN. La couche de PKN est beaucoup plus absorbante que celle de GKN (le rapport des deux coefficients à 600 nm est d'environ 10^6). Ceci est attribué à la présence du plomb dans ce composé.

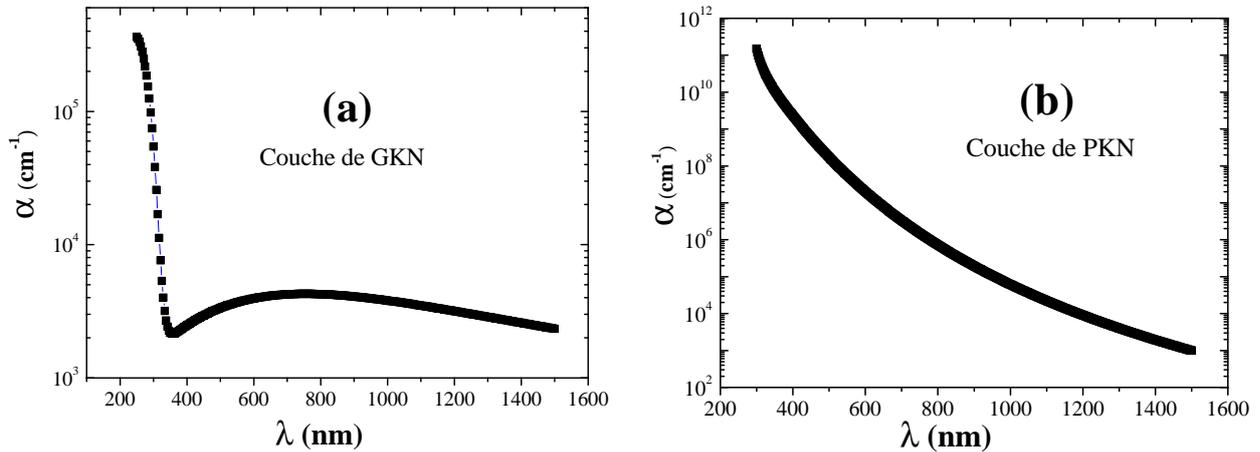


Figure 4.29. – Dispersion des coefficients d'absorption des couches minces de GKN (a) et PKN (b) respectivement (échelle semilogarithmique).

4.3.4. Détermination du gap

Le gap (largeur de la bande interdite) peut être déduit de la partie de forte absorption. L'exploitation de la région de haute absorption se situant entre 250 et 400 nm sur la [figure 4.27](#) permet de déterminer le gap optique. En effet, cette absorption est due à la transition électronique inter-bandes. Lorsque l'énergie associée à l'onde électromagnétique incidente est au moins égale à la largeur de la bande interdite, les photons associés sont absorbés par les électrons qui quittent la bande de valence pour peupler la bande de conduction. Ceci explique la chute brutale de la transmission.

La relation de Tauc ([équation 4.10](#)) permet de déterminer la valeur du gap optique du matériau ainsi qu'une indication sur sa nature :

$$(\alpha h\nu)^r = A \cdot (h\nu - E_g) \quad (4.10)$$

La valeur de r renseigne sur la nature du gap. La valeur ³² de $r = 2$ désigne un gap direct ³³ alors que la valeur de $r = 1/2$ désigne un gap indirect ³⁴.

32. r peut également prendre d'autres valeurs.

33. Transition directe permise.

34. Transition indirecte permise.

En traçant les différentes courbes $(\alpha h\nu)^r = f(h\nu)$, pour les différentes valeurs possibles de r , et par extrapolation de la partie linéaire de la courbe, il est possible d'extraire le gap. La valeur de r qui permet la meilleure linéarité des courbes détermine la nature du gap.

Les [figure 4.30\(a1\)](#) et (a2) présentent les tracés de Tauc dans le cas d'une transition directe permise $(\alpha E)^2 = f(E)$, puis dans le cas d'une transition indirecte permise $(\alpha E)^{1/2} = f(E)$, pour la couche mince de GKN, respectivement. Les mêmes tracés sont reportés en bas de la même figure dans le cas de la couche mince de PKN ([figure 4.30\(b1\)](#) et (b2)).

La valeur du gap optique est déterminée en considérant l'intersection de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses. Pour GKN et PKN, les deux valeurs de r permettent d'obtenir une bonne linéarité d'une partie des courbes et de déterminer les gaps de (4,31 et 3,78) eV, puis (0,94 et 3,70) eV, respectivement. De plus, les valeurs de gap extraites des courbes en raisonnant en termes de permittivité diélectrique (ε) sont en parfait accord avec celles obtenues ici ([Tableau 4.1](#)), pour les deux transitions directe et indirecte.

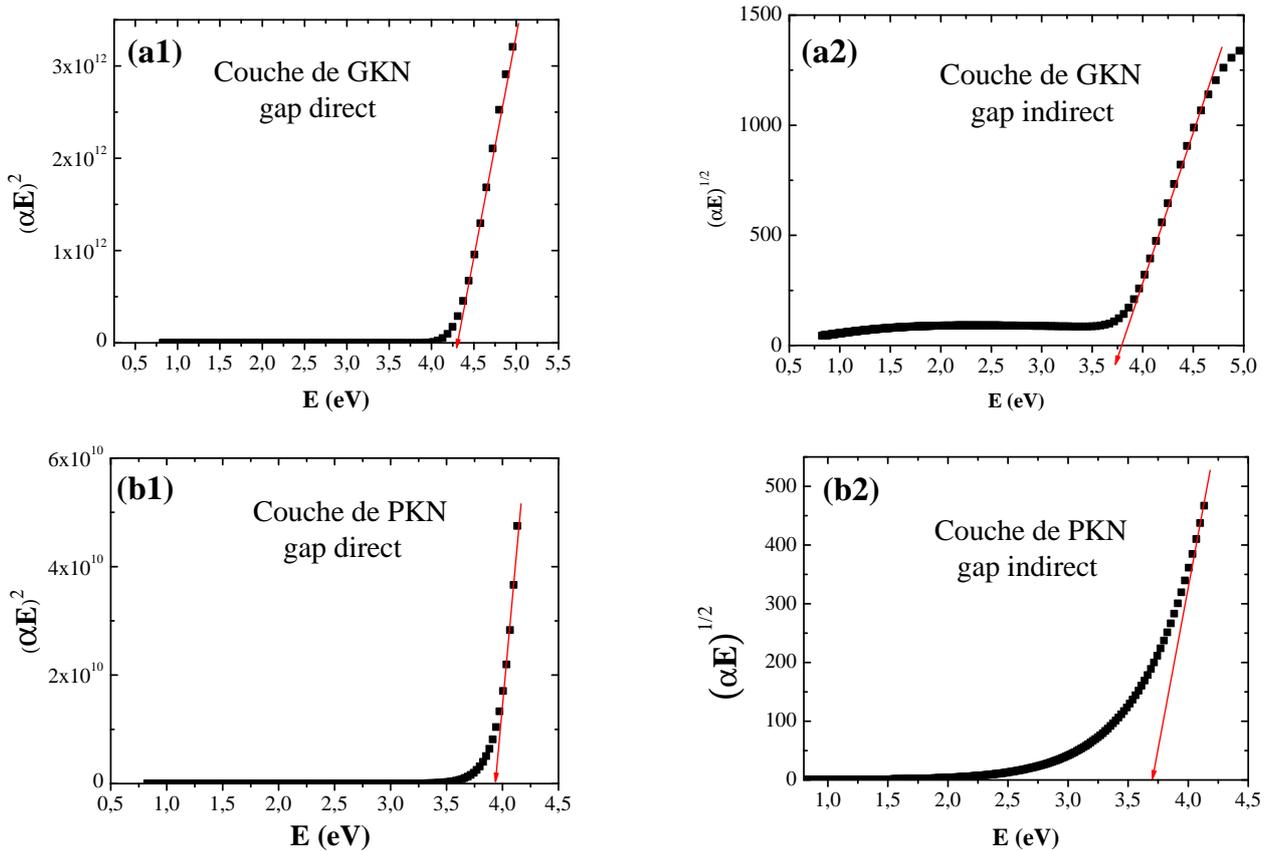


Figure 4.30. – Tracés de Tauc pour la détermination du gap optique dans le cas des couches de GKN [(a1) et (a2)] et PKN [(b1) et (b2)].

Dans une telle situation, en ne considérant que les seules données de transmittance optique, il est difficile de trancher de la nature du gap, ou de justifier la probabilité d'une transition

électronique par rapport à l'autre, puisque le résultat semble indiquer la coexistence de ces deux mécanismes.

Le [Tableau 4.1](#) résume les valeurs des grandeurs optiques et diélectriques obtenues sur les couches étudiées dans ce travail.

	Couche de GKN	Couche de PKN	Couche de KLN
n	2,16	1,9	
E_g [eV]	4,31 ; directe 3,78 ; indirecte	3,94 ; directe 3,70 ; indirecte	
ε_r	100		400
f_r [Hz]	$10^{3,3}$		$10^{5,5}$

Table 4.1. – Récapitulatif de paramètres optiques et diélectriques des couches minces synthétisées.

4.4. Résumé du chapitre 4

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés diélectriques et optiques des couches minces de GKN, KLN et PKN déposées sur le substrat de MgO. Une étude de l'effet du substrat a été effectuée en considérant la couche de GKN déposée sur un substrat de STO.

Les mesures diélectriques ont été effectuées par spectroscopie d'impédance et ont permis de définir la gamme de fréquence correspondant à la meilleure réponse diélectrique. Le caractère capacitif a été mis en évidence dans les couches de GKN et KLN, mais les courants de fuites, non négligeables, n'ont pas permis d'obtenir des cycles d'hystérésis P-E saturés. Par des mesures C-V nous avons confirmé le caractère ferroélectrique de ces couches.

L'étude des caractéristiques $I(V)$ de la couche de GKN a permis d'attribuer un comportement de diode à la couche de GKN/MgO. Nous avons étudié l'influence de la température, de la fréquence de la source et du substrat sur les caractéristiques $I(V)$ pour cette couche. Cette étude nous a permis de donner de façon précise chacun de ces effets sur le comportement de la couche.

L'étude du basculement de résistance dans les couches GKN/MgO et GKN/STO a confirmé que pour les faibles tensions, inférieures à la valeur seuil de 1,3 V, le transport électrique est dominé par la formation d'une barrière type Schottky, ce qui permet d'avoir un courant de fuite minimal. Au-dessus de cette tension seuil, la barrière Schottky est modifiée à cause des lacunes d'oxygène, le matériau devient alors conducteur et passe à un état de basse résistance. Ce basculement est réversible de façon bipolaire. Le rapport de résistances R_{OFF}/R_{ON} dans

la couche de GKN/MgO a été estimée à environ 180. Le rapport de résistance trouvé, dans le cas de la couche mince de GKN/MgO est plus important en comparaison au GKN/STO. Une vitesse de basculement d'environ 10 ns a été mesurée. Les résultats expérimentaux montrent que le transport électrique dépend fortement de la nature de l'interface métal/oxyde. Les défauts, la concentration et la distribution des lacunes d'oxygène de la couche mince de l'oxyde influent fortement la résistance du système. Cette étude montre qu'il est possible d'écrire et d'effacer un grand nombre de fois (environ 10^4). En effet, les résistances ON et OFF présentent une grande stabilité, démontrant l'absence de toute dégradation ou de fatigue.

L'étude par spectroscopie UV-visible a permis de déterminer les constantes optiques des couches minces de GKN. Celles de PKN ont été déterminées et comparées à celles disponibles dans la littérature. Les couches minces de GKN possèdent un indice de réfraction supérieur à celui déterminé pour les couches minces de PKN élaborées à basse pression.

Bibliographie

- [1] M. Maglione, Polarons, free charge localisation and effective dielectric permittivity in oxides, Springer Series of Topics in Solid-State Sciences, Edited by V. S. Vikhnin and G. K. Liu (Springer, New York, 2008), ArXiv Preprint ArXiv :1006.3719. (2010). [149](#)
- [2] J.F. Scott, Ferroelectrics go bananas, Journal of Physics : Condensed Matter. 20 (2008) 021001. [152](#)
- [3] W.C. Liu, C.L. Mak, K.H. Wong, D.Y. Wang, H.L.W. Chan, Optical properties of epitaxial and polycrystalline Sr_{1.8}Ca_{0.2}Nb₅O₁₅ thin-film waveguides grown by pulsed laser deposition, Journal of Applied Physics. 100 (2006) 033507. doi :10.1063/1.2218471. [179](#)
- [4] Une mémoire non volatile ReRam chez Fujitsu, Futura-Sciences. (n.d.). [154](#)
- [5] D. Lee, D. Seong, I. Jo, F. Xiang, R. Dong, S. Oh, et al., Resistance switching of copper doped MoO_x films for nonvolatile memory applications, Applied Physics Letters. 90 (2007) 122104. doi :10.1063/1.2715002. [155](#), [274](#)
- [6] S.-W. Chen, J.-M. Wu, Unipolar resistive switching behavior of BiFeO₃ thin films prepared by chemical solution deposition, Thin Solid Films. 519 (2010) 499–504. [156](#), [165](#)
- [7] L. Esaki, R. B. Laibowitz, and P. J. Stiles, Polar switch, IBM Tech. Discl. Bull, 13 (1971), p. 2161. [157](#)
- [8] E. Y. Tsymbal and H. Kohlstedt, Tunneling across a ferroelectric, Science, 313 (2006), pp. 181 – 183. [157](#)
- [9] I.G. Baek, M.S. Lee, S. Seo, M.-J. Lee, D.H. Seo, D.-S. Suh, et al., Highly scalable nonvolatile resistive memory using simple binary oxide driven by asymmetric unipolar voltage pulses, in : Electron Devices Meeting, 2004. IEDM Technical Digest. IEEE International, 2004 : pp. 587–590. [156](#), [274](#)
- [10] C.J. Won, Y.A. Park, K.D. Lee, H.Y. Ryu, N. Hur, Diode and photocurrent effect in ferroelectric BaTiO_{3-δ}, Journal of Applied Physics. 109 (2011) 084108. doi :10.1063/1.3569619. [158](#)

- [11] L. Goux, Y.-Y. Chen, L. Pantisano, X.-P. Wang, G. Groeseneken, M. Jurczak, et al., On the Gradual Unipolar and Bipolar Resistive Switching of TiN\HfO₂\Pt Memory Systems, *Electrochem. Solid-State Lett.* 13 (2010) G54–G56. [156](#)
- [12] J.J. Yang, M.D. Pickett, X. Li, D.A.A. Ohlberg, D.R. Stewart, R.S. Williams, Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices, *Nature Nanotechnology.* 3 (2008) 429–433. [156](#), [159](#), [274](#)
- [13] X. Chen, H. Zhang, K. Ruan, W. Shi, Annealing effect on the bipolar resistive switching behaviors of BiFeO₃ thin films on LaNiO₃-buffered Si substrates, *Journal of Alloys and Compounds.* 529 (2012) 108–112. [156](#)
- [14] Q. Xu, X. Yuan, Y. Cao, L. Si, D. Wu, Bipolar resistive switching in BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O₃ films, *Solid State Communications.* 152 (2012) 2036–2039. [156](#)
- [15] X. Chen, G. Wu, H. Zhang, N. Qin, T. Wang, F. Wang, et al., Nonvolatile bipolar resistance switching effects in multiferroic BiFeO₃ thin films on LaNiO₃-electrodized Si substrates, *Applied Physics A.* 100 (2010) 987–990. [156](#)
- [16] T. Choi, S. Lee, Y.J. Choi, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong, Switchable Ferroelectric Diode and Photovoltaic Effect in BiFeO₃, *Science.* 324 (2009) 63–66. [156](#), [158](#), [159](#)
- [17] Y. Shuai, S. Zhou, D. Bürger, M. Helm, H. Schmidt, Nonvolatile bipolar resistive switching in Au/BiFeO₃/Pt, *Journal of Applied Physics.* 109 (2011) 124117. [156](#)
- [18] J. Zhang, H. Yang, Q. Zhang, S. Dong, J.K. Luo, Bipolar resistive switching characteristics of low temperature grown ZnO thin films by plasma-enhanced atomic layer deposition, *Applied Physics Letters.* 102 (2013) 012113. [156](#)
- [19] R. Bruchhaus, R. Muenstermann, T. Menke, C. Hermes, F. Lentz, R. Weng, et al., Bipolar resistive switching in oxides : Mechanisms and scaling, *Current Applied Physics.* 11 (2011) e75–e78. [156](#)
- [20] K. Tsunoda, Y. Fukuzumi, J.R. Jameson, Z. Wang, P.B. Griffin, Y. Nishi, Bipolar resistive switching in polycrystalline TiO₂ films, *Applied Physics Letters.* 90 (2007) 113501–113501–3. [156](#)
- [21] A. Prakash, S. Maikap, C.S. Lai, T.C. Tien, W.S. Chen, H.Y. Lee, et al., Bipolar resistive switching memory using bilayer TaO_x/WO_x films, *Solid-State Electronics.* 77 (2012) 35–40. [156](#)
- [22] L. Goux, W. Polspoel, J.G. Lisoni, Y.-Y. Chen, L. Pantisano, X.-P. Wang, et al., Bipolar Switching Characteristics and Scalability in NiO Layers Made by Thermal Oxidation of Ni, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) G187–G192. [156](#)
- [23] D.C. Kim, S. Seo, S.E. Ahn, D.-S. Suh, M.J. Lee, B.-H. Park, et al., Electrical observations of filamentary conductions for the resistive memory switching in NiO films, *Applied Physics Letters.* 88 (2006) 202102. doi :10.1063/1.2204649. [157](#)

- [24] B.J. Choi, D.S. Jeong, S.K. Kim, C. Rohde, S. Choi, J.H. Oh, et al., Resistive switching mechanism of TiO₂ thin films grown by atomic-layer deposition, *Journal of Applied Physics*. 98 (2005) 033715. doi :10.1063/1.2001146. [157](#)
- [25] D.S. Jeong, H. Schroeder, R. Waser, Coexistence of Bipolar and Unipolar Resistive Switching Behaviors in a Pt / TiO₂ / Pt Stack, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) G51–G53. [156](#)
- [26] M.J. Rozenberg, M.J. Sánchez, R. Weht, C. Acha, F. Gomez-Marlasca, P. Levy, Mechanism for bipolar resistive switching in transition-metal oxides, *Phys. Rev. B*. 81 (2010) 115101. [156](#)
- [27] C. Wang, K. Jin, Z. Xu, L. Wang, C. Ge, H. Lu, et al., Switchable diode effect and ferroelectric resistive switching in epitaxial BiFeO₃ thin films, *Applied Physics Letters*. 98 (2011) 192901. [158](#), [274](#)
- [28] H. Kohlstedt, N.A. Pertsev, J. Rodríguez Contreras, R. Waser, Theoretical current-voltage characteristics of ferroelectric tunnel junctions, *Phys. Rev. B*. 72 (2005) 125341. [157](#)
- [29] A.Q. Jiang, C. Wang, K.J. Jin, X.B. Liu, J.F. Scott, C.S. Hwang, et al., A Resistive Memory in Semiconducting BiFeO₃ Thin-Film Capacitors, *Advanced Materials*. 23 (2011) 1277–1281. [158](#)
- [30] Y. Xia, W. He, L. Chen, X. Meng, Z. Liu, Field-induced resistive switching based on space-charge-limited current, *Applied Physics Letters*. 90 (2007) 022907. doi :10.1063/1.2430912. [159](#)
- [31] A. Sawa, Resistive switching in transition metal oxides, *Materials Today*. 11 (2008) 28–36. [159](#), [167](#)
- [32] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot, Redox-Based Resistive Switching Memories - Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges, *Advanced Materials*. 21 (2009) 2632–2663. doi :10.1002/adma.200900375. [155](#), [161](#), [174](#), [274](#)
- [33] R. Waser, M. Aono, Nanoionics-based resistive switching memories, *Nature Materials*. 6 (2007) 833–840. [159](#), [160](#)
- [34] D. Lee, S.H. Baek, T.H. Kim, J.-G. Yoon, C.M. Folkman, C.B. Eom, et al., Polarity control of carrier injection at ferroelectric/metal interfaces for electrically switchable diode and photovoltaic effects, *Physical Review B*. 84 (2011) 125305. doi :10.1103/PhysRevB.84.125305. [163](#), [164](#), [165](#)
- [35] Z. Xu, K. Jin, L. Gu, Y. Jin, C. Ge, C. Wang, et al., Evidence for a Crucial Role Played by Oxygen Vacancies in LaMnO₃ Resistive Switching Memories, *Small*. 8 (2012) 1279–1284. doi :10.1002/smll.201101796. [167](#)
- [36] P.W.M. Blom, R.M. Wolf, J.F.M. Cillessen, M.P.C.M. Krijn, Ferroelectric Schottky Diode, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 2107–2110. doi :10.1103/PhysRevLett.73.2107. [163](#)

- [37] H. Yang, H.M. Luo, H. Wang, I.O. Usov, N.A. Suvorova, M. Jain, et al., Rectifying current-voltage characteristics of BiFeO₃/Nb-doped SrTiO₃ heterojunction, *Applied Physics Letters*. 92 (2008) 102113. doi :10.1063/1.2896302. 163
- [38] S.Y. Yang, L.W. Martin, S.J. Byrnes, T.E. Conry, S.R. Basu, D. Paran, et al., Photovoltaic effects in BiFeO₃, *Applied Physics Letters*. 95 (2009) 062909. doi :10.1063/1.3204695. 163
- [39] H. Li, Y. Xia, B. Xu, H. Guo, J. Yin, Z. Liu, Memristive behaviors of LiNbO₃ ferroelectric diodes, *Applied Physics Letters*. 97 (2010) 012902. doi :10.1063/1.3462067. 163
- [40] M.F. Chisholm, W. Luo, M.P. Oxley, S.T. Pantelides, H.N. Lee, Atomic-Scale Compensation Phenomena at Polar Interfaces, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 197602. doi :10.1103/PhysRevLett.105.197602. 163
- [41] S.X. Wu, L.M. Xu, X.J. Xing, S.M. Chen, Y.B. Yuan, Y.J. Liu, et al., Reverse-bias-induced bipolar resistance switching in Pt/TiO₂/SrTi_{0.99}Nb_{0.01}O₃/Pt devices, *Applied Physics Letters*. 93 (2008) 043502. doi :10.1063/1.2965469. 159
- [42] D.J. Kim, H. Lu, S. Ryu, S. Lee, C.W. Bark, C.B. Eom, et al., Retention of resistance states in ferroelectric tunnel memristors, *Applied Physics Letters*. 103 (2013) 142908. doi :10.1063/1.4823989.
- [43] S.K. O'Leary, S.R. Johnson, P.K. Lim, The relationship between the distribution of electronic states and the optical absorption spectrum of an amorphous semiconductor : An empirical analysis, *Journal of Applied Physics*. 82 (1997) 3334–3340. doi :10.1063/1.365643. 179
- [44] J., G. E. Jellison, Spectroscopic ellipsometry data analysis : measured versus calculated quantities, *Thin Solid Films*. 313–314 (1998) 33–39. doi :10.1016/S0040-6090(97)00765-7. 179
- [45] H.A. Kramers, La diffusion de la lumière par les atomes, *Atti Cong. Intern. Fisica*, (Transactions of Volta Centenary Congress) Como, (1927) 2, p. 545-557 179
- [46] R.D.L. KRONIG, ON THE THEORY OF DISPERSION OF X-RAYS, *J. Opt. Soc. Am.* 12 (1926) 547–556. doi :10.1364/JOSA.12.000547. 179
- [47] J. Nakano, T. Yamada, Ferroelectric and optical properties of lead potassium niobate, *Journal of Applied Physics*. 46 (1975) 2361. doi :10.1063/1.321914. 180
- [48] K.H. Park, C.Y. Kim, Y.W. Jeong, H.J. Kwon, K.Y. Kim, J.S. Lee, et al., Microstructures and interdiffusions of Pt/Ti electrodes with respect to annealing in the oxygen ambient, *Journal of Materials Research*. 10 (1995) 1790–1794. doi :10.1557/JMR.1995.1790. 148
- [49] E.D. Palik, *Handbook of optical constants of solids*, Academic Press, San Diego, Calif, 1998. 178, 275

- [50] M. Eßer, M. Burianek, P. Held, J. Stade, S. Bulut, C. Wickleder, et al., Optical characterization and crystal structure of the novel bronzetype $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x = 0.28$; CBN-28), *Crystal Research and Technology*. 38 (2003) 457–464. doi :10.1002/crat.200310057. [180](#)
- [51] D. Bolten, U. Böttger, R. Waser, Reversible and irreversible piezoelectric and ferroelectric response in ferroelectric ceramics and thin films, *Journal of the European Ceramic Society*. 24 (2004) 725–732. doi :10.1016/S0955-2219(03)00317-0. [152](#)
- [52] Raevski I. et al. : Physics Department and Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090 Rostov on Don, Russia. [217](#)

Chapitre 5

Multicouches et superréseaux

CE CHAPITRE EST CONSACRÉ À l'étude de multicouches et superréseaux à base de GKN et BaTiO_3 (BT). Nous présentons dans un premier temps les résultats de l'étude structurale menée sur une bicouche de GKN/BT déposée par ablation laser, sur un substrat de MgO. Ensuite, nous présentons l'étude structurale de deux séries de superréseaux, à base de GKN/BT, élaborés sur les deux substrats de STO et MgO. L'intérêt d'un tel assemblage est la possible amplification de la polarisation et l'amélioration des propriétés diélectriques en hétérostructure grâce à l'effet des contraintes épitaxiales (désaccord de paramètres de maille de 3,75 % entre BT et GKN) [1].

Le contrôle des épaisseurs¹ lors du dépôt par ablation laser conduit à une meilleure croissance épitaxiale. Ceci permet l'élaboration de nouveaux matériaux ferroélectriques artificiels, tels que les hétérostructures bicolorées² [2] et tricolorées³ [3, 5, 4], dont l'amélioration de la ferroélectricité a été prédite [6, 7]. Lee *et al.* [1] ont élaboré des superréseaux tricolorés constitués de BaTiO_3 , SrTiO_3 , et CaTiO_3 sur des électrodes très lisses de SrRuO_3 . Les auteurs ont constaté une augmentation de 50 % de la polarisation par rapport à une couche mince de BaTiO_3 (BT) pure élaborée dans les mêmes conditions et de même épaisseur. Une caractéristique intéressante de ces superréseaux, est que, même dans une matrice paraélectrique, la couche de BT reste ferroélectrique. Ceci montre que les asymétries locales et les interfaces jouent un rôle très important dans l'augmentation de la polarisation.

Les propriétés ferroélectriques des superréseaux élaborés durant ce travail sont présentées à la fin du chapitre, en utilisant LSCO comme électrode inférieure.

1. À une maille élémentaire près.
2. Période composée de deux matériaux.
3. Période composée de trois matériaux.

5.1. Bicouche GKN/BT

Suite à plusieurs tentatives, aucune combinaison en superréseaux ou multicouches n'a été possible entre les trois composés à structure TTB étudiés dans le [chapitre 3](#). Nous avons donc pensé à introduire un nouveau composé de structure pérovskite, et notre choix s'est porté sur le titanate de baryum BaTiO_3 , un matériau ferroélectrique bien connu et disponible au laboratoire LPMC.

Il est souvent admis, que la concentration de dislocations est moins importante dans les hétérostructures (multicouches et superréseaux), par rapport aux couches minces. Dans une hétérostructure (couches alternées), les deux matériaux adjacents se déforment mutuellement afin d'ajuster leurs paramètres de maille au niveau des interfaces. C'est pourquoi, nous avons envisagé d'effectuer une telle combinaison entre un pur ferroélectrique et un matériau présentant une faible ferroélectricité.

L'élaboration d'une bicouche peut s'avérer facile même si les deux constituants n'ont pas les mêmes conditions de dépôt. Dans le cas des superréseaux cette condition est nécessaire. Un compromis a été trouvé pour le dépôt des couches de GKN et BT dans les mêmes conditions. Les paramètres de dépôt sont récapitulés dans le [Tableau 5.1](#).

Substrats	(001) SrTiO_3 , (001) MgO
Cibles	$\text{GdK}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ et BaTiO_3 stœchiométriques
Température du substrat	750 °C
Pression d'oxygène	0,15 mbar
Fréquence des tirs laser	3 Hz
Distance cible-substrat	4,4 cm
Densité d'énergie du laser	1,9 J/cm ²

Table 5.1. – Récapitulatif des conditions de dépôt des multicouches et superréseaux.

La [figure 5.1](#) présente le diagramme de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ obtenu sur l'hétérostructure GKN(202 nm)/BT(170 nm)/LSCO(65 nm)/MgO. Nous constatons, tant pour GKN et BT que pour LSCO, que seules les raies indexées (00 ℓ) apparaissent sur ce diffractogramme. Les trois matériaux sont orientés selon l'axe c ⁴. Le rapport des intensités dans ce diagramme montre que cet empilement a considérablement amélioré la qualité cristalline de la couche de GKN : on voit apparaître la raie (003)GKN et celle-ci est bien plus

4. Sauf dans le cas de BT, qui peut être orienté axe a . Il est trop tôt à ce stade pour pouvoir se prononcer sur l'orientation de BT (axe a ou c).

intense que celle de LSCO, ce qui n'est pas le cas en couche de GKN seule avec les mêmes épaisseurs. À partir de la loi de Bragg nous obtenons les paramètres de maille hors-plan suivants : 4,016 Å pour BT, 3,902 Å pour GKN et 3,807 Å pour LSCO.

On remarque que la valeur du paramètre de maille hors plan de la couche de BT est comprise entre les valeurs de a et c de BT à l'état massif. L'orientation stricte de la couche mince de BT ne peut à ce stade être déterminée. La valeur du paramètre de maille hors plan de GKN est légèrement inférieure à celle de l'état massif. La couche de GKN croît avec une déformation dans le plan d'environ $-0,1\%$. Cette déformation, résultant du désaccord de paramètres de maille entre GKN et BT, a fait que la couche de GKN croît facilement sur BT, voire plus facilement que sur un substrat de MgO ou ST (d'après le diffractogramme de la [figure 5.1](#)).

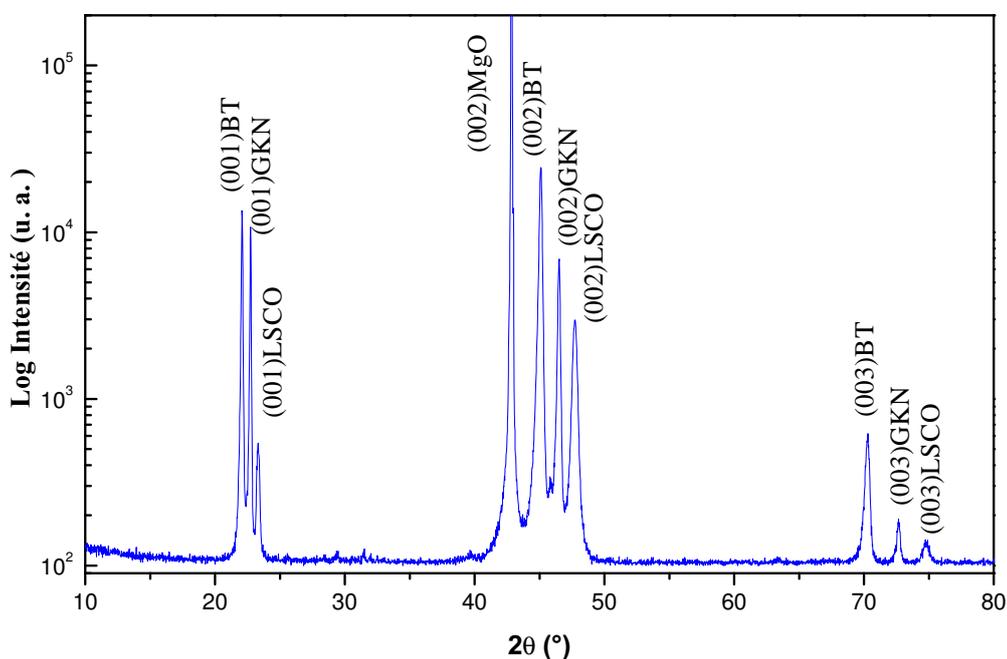


Figure 5.1. – Diagramme (en échelle semi-logarithmique) de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ réalisé sur une bicouche GKN/BT déposée sur LSCO/MgO.

La [figure 5.2\(a\)](#) présente l'agrandissement autour de la raie (001)GKN. La [figure 5.2\(b\)](#) présente les balayages en ω effectués autour des pics de Bragg (002) des trois matériaux de l'hétérostructure. Les largeurs à mi-hauteur déterminées à partir de ces balayages en ω sont : $0,809^\circ$ pour la couche de BT, $1,758^\circ$ pour la couche de GKN, $0,783^\circ$ pour la couche de LSCO et $0,376^\circ$ pour le substrat MgO.

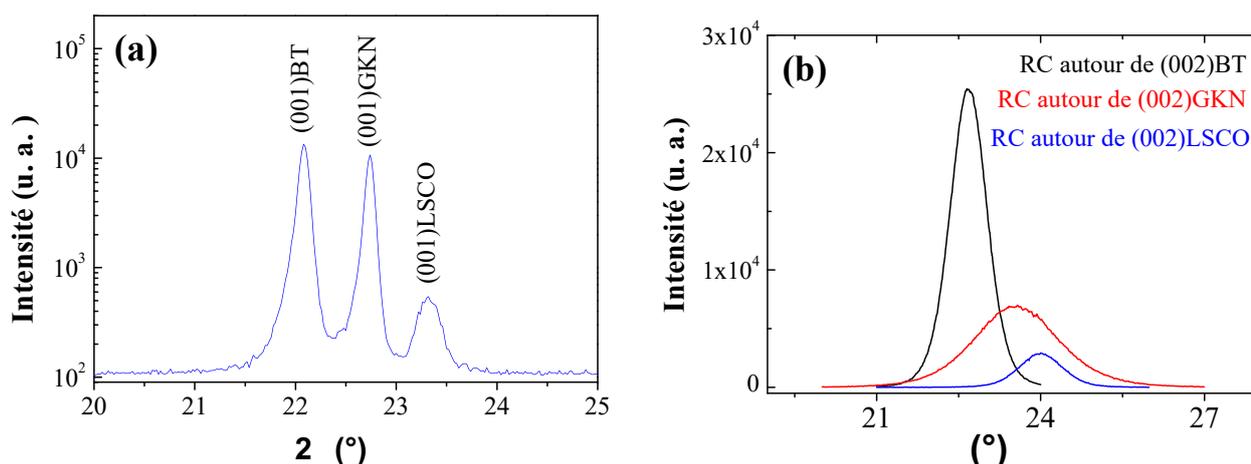


Figure 5.2. – (a) : Agrandissement du diffractogramme autour de la raie (001)GKN. (b) : Balayage en ω sur les trois réflexions (002) de GKN, BT et LSCO.

La [figure 5.3](#) présente les différents diagrammes RHEED réalisés sur le substrat et sur les différentes couches de l'hétérostructure lors du dépôt. La présence de lignes parallèles dans les clichés RHEED pour toutes les couches indique un état de surface assez lisse.

Comme nous l'avons obtenu sur le substrat de MgO, les lignes relatives à GKN sont tournées à 90° par rapport à celles du substrat et de la couche de BT.

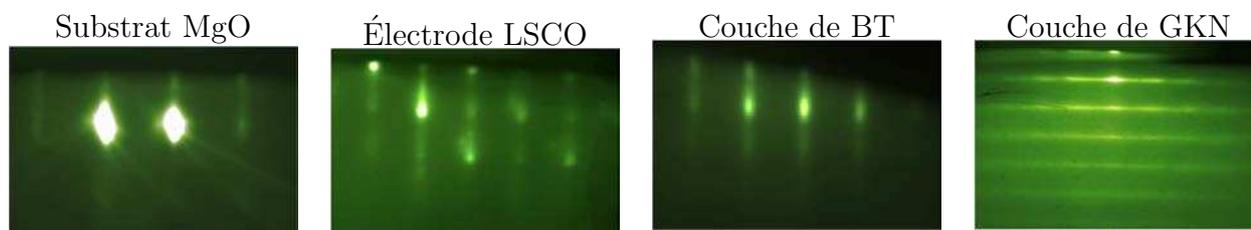


Figure 5.3. – Diagrammes de diffraction RHEED réalisés suivant la direction [100] du substrat sur les différentes couches de l'hétérostructure GKN/BT/LSCO/MgO.

La rugosité moyenne mesurée par microscopie à force atomique en mode contact sur la couche de GKN (dernière couche de l'hétérostructure) est comprise entre 14 et 15 nm ([figure 5.4](#)). Ces valeurs sont comparables à celles obtenues sur des couches minces de GKN de même épaisseur déposées sur SRO/LSCO/MgO.

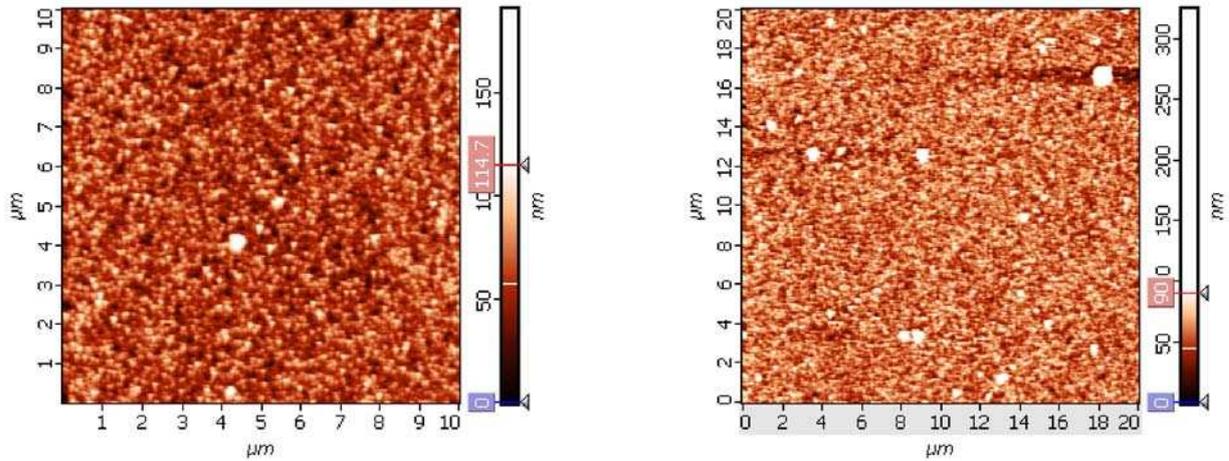


Figure 5.4. – Images AFM obtenues pour deux résolutions différentes, à température ambiante, en mode contact sur la surface de la bicouche GKN/BT.

La qualité cristalline de la couche de BT dépend de celle de la couche de LSCO sur laquelle cette dernière a été déposée. La couche de LSCO ne présente pas un très bon état de surface sur le substrat MgO, ni de qualité cristalline en comparant au substrat STO (sec. 2.2.2). La moins bonne qualité cristalline de la couche de BT affecte, à son tour, celle de la couche de GKN. Le substrat de STO permettrait une meilleure qualité cristalline et de surface, ce qui va être très utile pour l'élaboration de superréseaux.

5.2. Superréseaux

5.2.1. Superréseaux $[\text{GKN}]_{\Lambda/2}/[\text{BT}]_{\Lambda/2}$

Nous présentons ici l'élaboration d'une série de cinq superréseaux ($[\text{GKN}]_{\Lambda/2}/[\text{BT}]_{\Lambda/2}$) déposés sur un substrat de STO, en commençant l'empilement par BT. La période de modulation Λ varie de 50 à 1000 Å. L'épaisseur de la période du superréseau, est constituée à 50 % de l'épaisseur de chacun des deux constituants. L'épaisseur totale de ces superréseaux a été maintenue constante autour de 2000 Å, et c'est donc le nombre de périodes qui change d'un superréseau à l'autre.

La figure 5.5 montre les diagrammes (en échelle semi-logarithmique) de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ obtenus à température ambiante sur les cinq superréseaux élaborés sur le substrat (001)STO. La présence de pics satellites sur ces diagrammes est la preuve d'une modulation chimique artificielle. Ceci est très important et signifie que, lors de la croissance, il y a bien eu un empilement des deux constituants (GKN et BT) et pas simplement la formation d'une solution solide. Ces pics satellites sont beaucoup plus visibles et intenses

aux premiers ordres des diagrammes de diffraction. On remarque que ces pics satellites se rapprochent davantage en fur et à mesure que la période Λ augmente : ils sont très espacés et bien visibles dans le cas de la période de 50 Å ; ils sont difficiles à discriminer pour une période de 1000 Å.

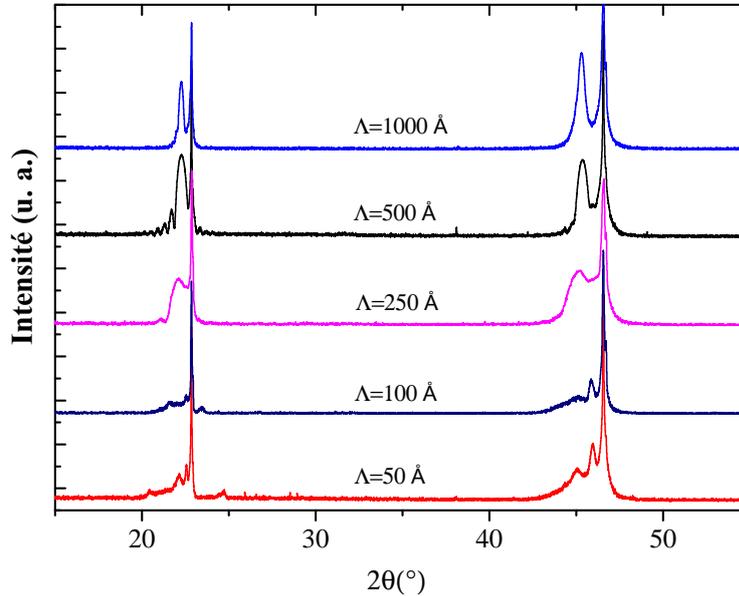


Figure 5.5. – Diagrammes (en échelle semi-logarithmique) de diffraction de rayons X réalisés en géométrie $\theta - 2\theta$ sur les superréseaux $[\text{GKN}]_{\Lambda/2}/[\text{BT}]_{\Lambda/2}$ pour différentes périodes Λ , déposés sur un substrat de STO. La période Λ est indiquée sur les diagrammes.

Il est très important de calculer à partir des positions de ces pics satellites la période des superréseaux et la comparer avec celle prévue. La difficulté ici est d'obtenir une modulation, c'est à dire des pics satellites cohérents pour ces superréseaux, élaborés pour la première fois. La période se calcule par l'expression :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2(\sin \theta_{n+1} - \sin \theta_n)} \quad (5.1)$$

Les périodes déterminées à partir des diffractogrammes ne sont pas toutes en bon accord avec celles prévues par les taux de dépôts de GKN et celui de BT. Seuls les trois premiers superréseaux ($\Lambda=50, 100$ et 250 Å) ont des périodes en très bon accord avec celles prévues (à un Ångström près).

Quant aux deux autres superréseaux ($\Lambda=500$ et 1000 Å), les réflexions satellites apparaissant de part et d'autre du pic de Bragg sont des oscillations dites de Laüie, signature d'une bonne qualité cristalline des premières couches de BT. Les valeurs calculées sont complètement aberrantes (300 au lieu de 1000 Å par exemple), et leur ajustement en supposant que ce sont des oscillations de Laüie d'une part, et considérant le nombre de tirs laser correspondant à la première couche de BT d'autre part, donne exactement le taux de dépôt de BT. Nous en

déduisons que les couches de GKN n'ont pu s'accorder lorsque l'épaisseur de la couche de BT dans la période devient importante (à partir de 250 Å).

Les balayages en ω autour des pics satellites principaux montrent que le superréseau de petite période est de meilleure qualité cristalline. La [figure 5.6](#) présente des balayages en ω dans le cas du superréseau ayant une période de 100 Å. La largeur à mi-hauteur mesurée sur le deuxième ordre est loin d'être comparable à celle du substrat, indiquant une mosaïcité importante dans ces superréseaux.

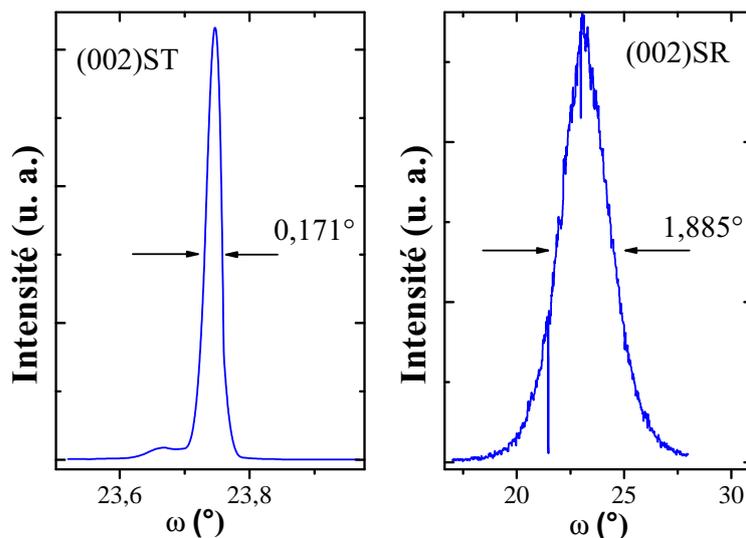


Figure 5.6. – Balayages en ω autour du pic de diffraction relatif à la réflexion (002)STO et au pic satellite principal du superréseau (002)SR respectivement, dans le cas de la période $\Lambda = 100$ Å.

Tous les superréseaux ont fait l'objet d'un contrôle de leur état de surface par RHEED, et ce, à plusieurs étapes de croissance. La [figure 5.7](#) présente les diagrammes RHEED obtenus sur les superréseaux de périodes 50 et 100 Å respectivement. Pour le superréseau de petite période (50 Å), nous obtenons des lignes au même azimuth pour le substrat, la couche de BT de la première et la onzième périodes. Cette figure montre également le cliché RHEED de la couche de GKN de la dernière période au même azimuth. Ces lignes sont parallèles et témoignent d'une croissance, a priori, de bonne qualité cristalline et de surface. En outre, nous constatons la dégradation de la qualité de surface de BT entre la première et la onzième période.

Le cliché RHEED obtenu sur la surface de la couche de GKN de la dernière période est constitué de points équidistants indiquant un état de surface ordonné de moins bonne qualité par rapport à celui de simples couches minces de GKN de même épaisseur déposées sur le substrat STO. Les lignes relatives à GKN sont orientées dans le même sens que celles obtenues sur le substrat et sur les couches de BT, comme nous l'avons observé lors de la croissance de ce même matériau sur le substrat STO ([sec. 3.2.3.1](#)). Cependant on note des renforcements dans le sens perpendiculaire prévenant d'une croissance colonnaire.

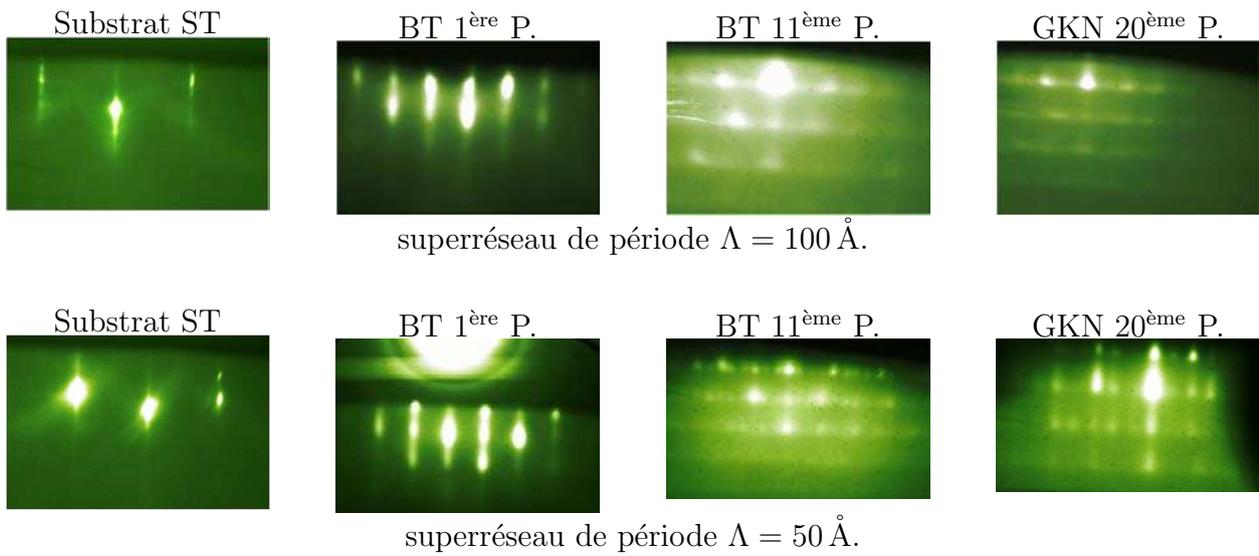


Figure 5.7. – Diagrammes de diffraction RHEED obtenus, selon la direction $[100]$ du substrat, sur les superréseaux $[\text{GKN}]_{\Lambda/2}/[\text{BT}]_{\Lambda/2}$ de différentes périodes déposés sur le substrat STO.

Pour le superréseau de période $\Lambda = 100 \text{ \AA}$, nous obtenons des lignes, au même azimut que le substrat, pour la couche de BT de la première et de la onzième périodes ainsi que pour la couche de GKN de la dernière période du superréseau. Les lignes obtenues sur la première période sont typiques d'une couche de BT de très bonne qualité cristalline de surface, cela étant une première indication que la croissance a commencé dans les bonnes conditions. Les lignes obtenues sur ce même constituant (BT) mais à la onzième période, comme celles obtenues sur la couche de GKN de la dernière période, sont tournées à 90° par rapport à celles du substrat. Dans cette proportion (50 \AA d'épaisseur pour chaque constituant) la couche de GKN a une épaisseur suffisante pour qu'elle ne soit pas complètement soumise aux contraintes imposées aux interfaces par BT. La couche de BT adapte cette microstructure, ceci conduit aux lignes tournées à 90° par rapport à celles obtenues sur le substrat indiquant une croissance colonnaire.

La proportion de BT dans les superréseaux semble être un paramètre déterminant de leur qualité cristalline. Nous présentons dans le paragraphe suivant une étude de superréseaux en fonction de la proportion de BT dans la période unitaire.

5.2.2. Superréseaux $[\text{GKN}]_{(1-x)\Lambda}/[\text{BT}]_{x\Lambda}$

Cette section est consacrée à l'étude de superréseaux $[\text{GKN}]_{(1-x)\Lambda}/[\text{BT}]_{x\Lambda}$, en faisant varier la proportion x dans la période élémentaire de 0,1 à 0,9. La période⁵ de ces superréseaux a été maintenue constante et égale à $\Lambda = 100 \text{ \AA}$, tout comme l'épaisseur totale fixée à 2000 \AA environ.

Ces superréseaux ont été déposés sur les substrats de STO et de MgO tamponné par une fine couche d'environ 4 nm de STO en utilisant les mêmes conditions que celles reportées précédemment (Tableau 5.1).

Pour toutes les proportions x , nous avons mené des études systématiques par diffraction RHEED et diffraction de rayons X, afin de s'assurer de la modulation chimique artificielle et d'examiner l'état de surface et la qualité cristalline de ces systèmes.

5.2.2.1. Dépôt sur le substrat STO

La figure 5.8 présente les diagrammes (en échelle semi-logarithmique) de diffraction de rayons X en géométrie $\theta-2\theta$, obtenus à température ambiante sur les quatre superréseaux de période $\Lambda = 100 \text{ \AA}$, élaborés sur le substrat (001)STO. Ces diffractogrammes sont caractérisés par la présence de pics satellites équidistants, la distance entre pics satellites étant la même pour les quatre superréseaux. Comme dans le cas des superréseaux $[\text{GKN}]_{\Lambda/2}/[\text{BT}]_{\Lambda/2}$, les pics satellites sont beaucoup plus visibles au premier ordre, à l'exception du superréseau correspondant à $x = 0,9$, qui présente des pics satellites visibles jusqu'au troisième ordre.

Les périodes calculées à partir des diffractogrammes sont en très bon accord avec celles prévues par les taux de dépôt ($\Lambda = 100 \text{ \AA}$). Il s'agit donc bien d'une modulation chimique artificielle le long de la direction perpendiculaire au plan du substrat. Le superréseau contenant le plus de BT est de meilleure qualité cristalline. Le diffractogramme associé à ce superréseau présente des pics satellites très intenses qui apparaissent même aux grands angles de diffraction (70°).

On remarque également que le nombre de pics satellites et la position angulaire du pic principal diffèrent d'un superréseau à l'autre. Ceci est dû au chevauchement des facteurs de structure des deux constituants du superréseau [9].

5. Chaque période contient en proportions d'épaisseur, $x\text{BT}$ et $(1-x)\text{GKN}$. Le nombre de période (N) est toujours égale à 20.

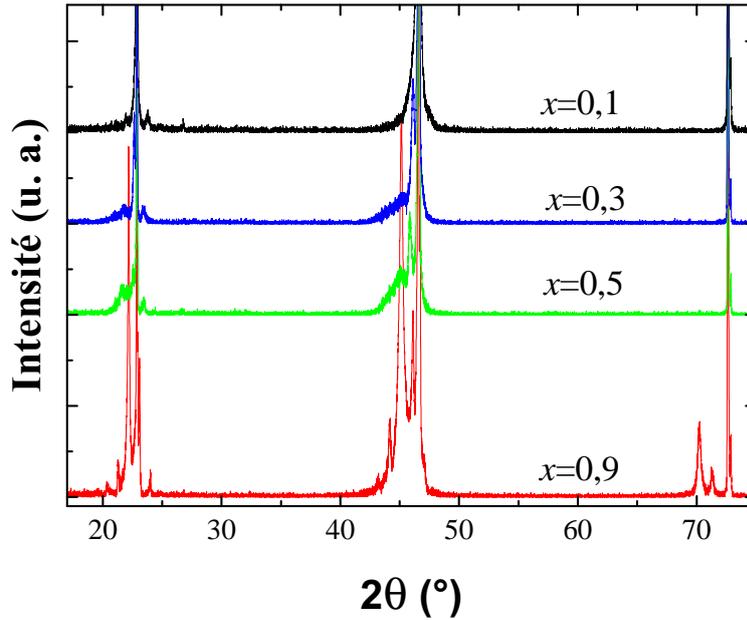


Figure 5.8. – Diagrammes (en échelle semi-logarithmique) de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ réalisés sur les superréseaux $[\text{GKN}]_{(1-x)\Lambda}/[\text{BT}]_{x\Lambda}$ déposés sur le substrat de (001)STO. La valeur de x est indiquée sur les diagrammes ($\Lambda=100 \text{ \AA}$).

La qualité de surface de ces superréseaux a été contrôlée par RHEED, à différentes étapes de la croissance. La [figure 5.9](#) présente les clichés RHEED obtenus pour deux superréseaux correspondants respectivement à $x = 0,3$ et $x = 0,9$ et de période $\Lambda=100 \text{ \AA}$. Les clichés RHEED obtenus sur la première couche de BT présentent, pour toutes les valeurs de x , de lignes parallèles extrêmement fines (par rapport à celles obtenues à la fin de la croissance) qui témoignent d'une bonne qualité cristalline et de surface.

Par ailleurs, on observe que pour les faibles teneurs de BT, après les premières périodes, la couche de GKN impose sa microstructure et les clichés RHEED sont donc constitués de lignes type-GKN, c'est-à-dire tournées à 90° par rapport à celles du substrat. Inversement, pour les superréseaux à forte teneur en BT, la couche de BT domine la croissance. Les fines couches de GKN se trouvent prises en sandwich entre deux couches épaisses de BT s'adaptent à celles-ci. Les diagrammes RHEED ([figure 5.9](#)) sont constitués de lignes fines parallèles indiquant un bon état de surface. Ces lignes apparaissent au même azimuth, tant pour le substrat que pour BT et GKN, ceci étant une première indication d'une croissance maille-sur-maille. Dans le cas du superréseau correspondant à $x = 0,9$, la couche de GKN appartenant à la dernière période du superréseau a montré un bon état de surface. Des clichés RHEED ont été pris selon les directions $[100]$ et $[110]$ du substrat : ils démontrent un très bon ordre cristallin de la surface du superréseau.

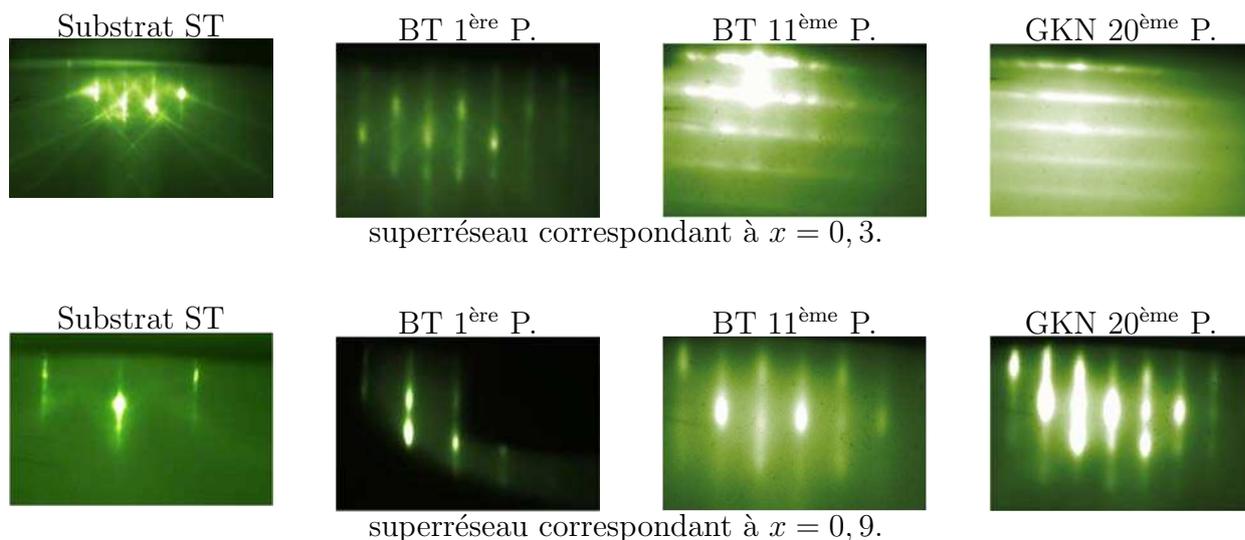


Figure 5.9. – Diagrammes de diffraction RHEED obtenus selon la direction $[100]$ du substrat, sur des superréseaux $[\text{GKN}]_{(1-x)\Lambda}/[\text{BT}]_{x\Lambda}$ déposés sur STO pour différentes valeurs de x .

La [figure 5.10\(a\)](#) présente un agrandissement des diffractogrammes de la [figure 5.8](#). A partir de la position des pics satellites principaux, nous avons déterminé les paramètres de maille hors plan des superréseaux : ces valeurs sont reportées en fonction de la teneur en BT dans la période sur la [figure 5.10\(b\)](#). Les paramètres de maille hors plan des couches minces de BT ($x = 1$) et de GKN ($x = 0$) sont précisés sur cette courbe pour comparaison.

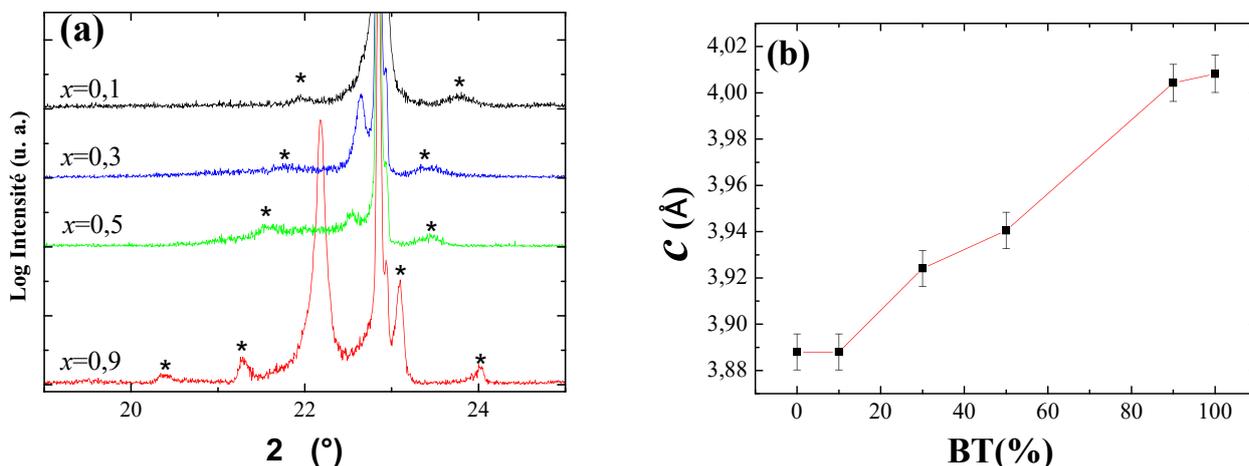


Figure 5.10. – (a) : Zoom sur les diffractogrammes des superréseaux $[\text{GKN}]_{(1-x)\Lambda}/[\text{BT}]_{x\Lambda}$ pour différentes valeurs de x . (b) : Le paramètre de maille hors plan moyen c du superréseau, en fonction de la teneur en BT.

L'intensité des pics satellites est proportionnelle à la proportion de BT dans la période. Les pics satellites principaux se déplacent vers les grands angles quand la proportion de BT dans la période (x) diminue. D'ailleurs, pour $x = 0, 1$, le pic principal coïncide avec celui du

substrat comme dans le cas des couches minces de GKN déposées sur le substrat (001)STO⁶ (sec. 3.2.3.1). On constate que le paramètre de maille hors plan du superréseau augmente linéairement en fonction de la teneur en BT dans la période, jusqu'à atteindre le paramètre de maille hors plan d'une couche simple de BT de même épaisseur. Ce paramètre de maille est bien le paramètre de maille du superréseau, qui est une valeur intermédiaire, comprise entre celles des deux constituants, comme le montre la figure 5.10(b). Les paramètres de maille des deux constituants individuels ne sont pas accessibles expérimentalement dans ce cas. Comme cela sera montré par la suite, une simulation permet d'obtenir séparément les paramètres de mailles hors plan de GKN et de BT.

La mosaïcité des superréseaux a été examinée par des balayages en ω autour des pics satellites principaux. La figure 5.11 présente les résultats obtenus sur les deux superréseaux correspondant à $x = 0,3$ et $x = 0,9$. Les largeurs à mi-hauteur obtenues sur le deuxième ordre des pics satellites principaux démontrent une bonne qualité cristalline pour les grandes valeurs de x , et une qualité cristalline avec une mosaïcité quatre fois plus grande que celle du substrat pour les faibles valeurs de x .

Le superréseau, correspondant à $x = 0,9$ présente la meilleure qualité cristalline obtenue durant ce travail, avec une mosaïcité $\Delta\omega = 0,530^\circ$ (contre $\Delta\omega = 0,43^\circ$ pour le substrat (001)STO). Ce superréseau sera considéré dans la suite afin d'étudier l'organisation structurale dans le plan et mesurer les paramètres de maille du superréseau.

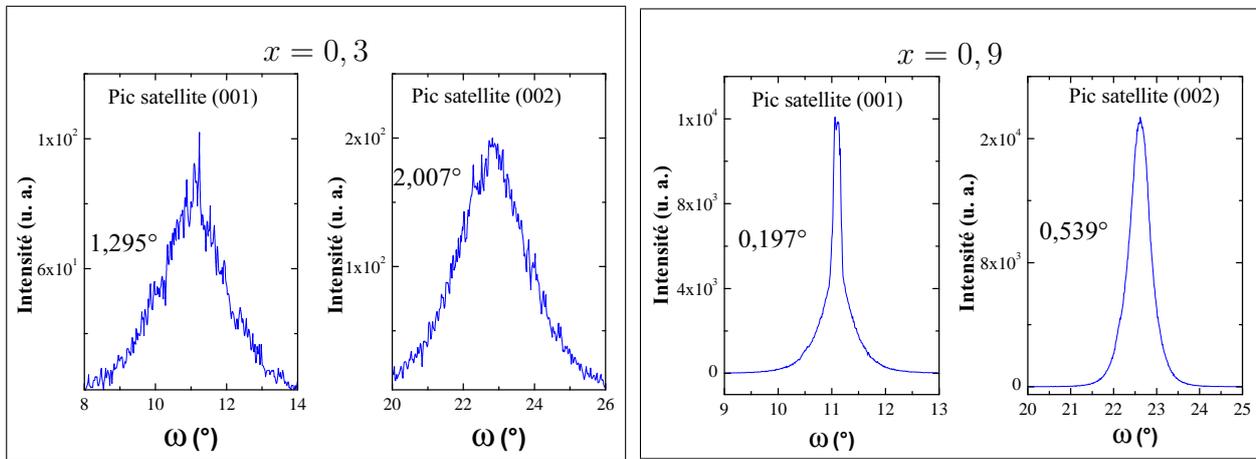


Figure 5.11. – Balayages en ω autour des pics satellites de deux superréseaux correspondants à $x = 0,3$ et $x = 0,9$ respectivement. La mosaïcité du substrat STO est de $\Delta\omega = 0,433^\circ$.

6. La couche de GKN croît avec le même paramètre de maille hors plan que celui du substrat STO.

5.2.2.2. Dépôt sur le substrat MgO

Compte tenu de la bonne croissance de BT et de GKN sur le substrat STO, en comparaison avec le substrat MgO, une couche tampon⁷ de STO de 4 nm d'épaisseur a été déposée sur le substrat de MgO. La figure 5.12 présente les diagrammes (en échelle semi-logarithmique) de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$, obtenus à température ambiante sur les quatre superréseaux $[\text{GKN}]_{(1-x)\Lambda}/[\text{BT}]_{x\Lambda}$ de période $\Lambda = 100 \text{ \AA}$, élaborés sur le substrat STO/MgO pour différentes valeurs de x . La distance entre les pics satellites, visibles sur ces diffractogrammes, est la même pour toutes les valeurs de x ; compte tenu de l'épaisseur de la période. On constate que ces superréseaux sont de moins bonne qualité cristalline que ceux élaborés sur le substrat (001)STO. Les pics satellites secondaires sont moins intenses et n'apparaissent pratiquement pas pour le superréseau correspondant à $x = 0, 1$.

Pour les deux superréseaux correspondant à $x = 0, 3$ et $x = 0, 9$, on observe l'apparition d'un pic autour de la position $2\theta = 32^\circ$, probablement relatif à l'orientation (311) de GKN. Malgré la qualité cristalline bien modeste de ces superréseaux, les valeurs des périodes calculées à partir des diffractogrammes sont en très bon accord avec celles prévues par les taux de dépôt ($\Lambda = 100 \text{ \AA}$). Il s'agit donc bien d'une modulation artificielle le long de la direction c du substrat.

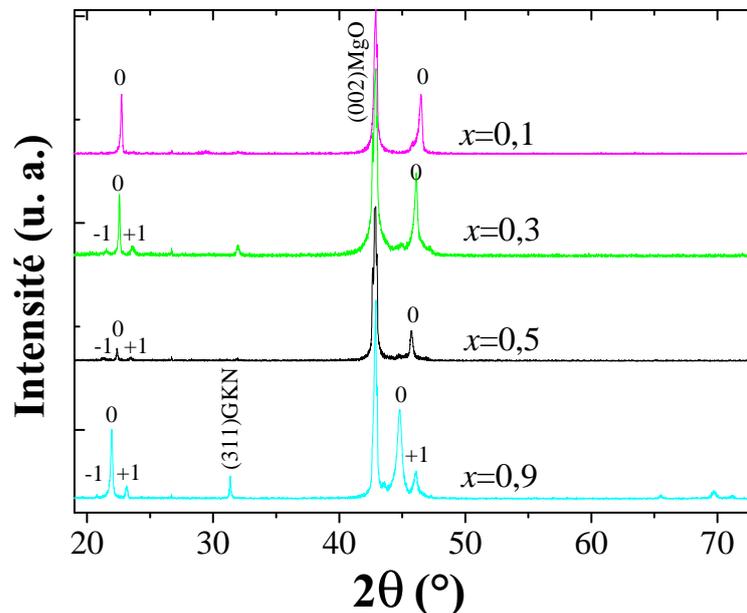


Figure 5.12. – Diagrammes (en échelle semi-logarithmique) de diffraction de rayons X réalisés en géométrie $\theta - 2\theta$ sur les superréseaux $[\text{GKN}]_{(1-x)\Lambda}/[\text{BT}]_{x\Lambda}$ déposés sur un substrat de (001)MgO tamponné avec une fine couche de STO. La valeur de x est indiquée sur les diagrammes. $\Lambda=100 \text{ \AA}$.

La qualité de surface des superréseaux $[\text{GKN}]_{(1-x)\Lambda}/[\text{BT}]_{x\Lambda}$ déposés sur substrat de MgO a fait l'objet d'un contrôle par RHEED, à différentes étapes de la croissance. Les diagrammes

7. La couche tampon de STO a été déposée à basse pression (10^{-6} mbar) et haute température (800°C).

RHEED obtenus dans le cas de $x = 0, 3$, et $x = 0, 9$ sont présentés sur la [figure 5.13](#). Les clichés RHEED obtenus sur les premières couches de BT et de GKN sont de meilleure qualité par rapport à ceux obtenus aux derniers stades de croissance : la qualité cristalline des superréseaux se dégrade avec l'augmentation de l'épaisseur totale.

Comme dans le cas du substrat STO, pour les faibles teneurs en BT, on retrouve un diagramme RHEED typique d'une couche de GKN de moyenne qualité de surface. Les lignes sont, après une dizaine de périodes, tournées à 90° par rapport à celles obtenues sur le substrat. Inversement, dans le cas des superréseaux à forte concentration en BT, on observe un alignement de points. Ces alignements de points sont parallèles et apparaissent au même azimut selon lequel les lignes du substrat et de la couche tampon apparaissent. Cependant, ces superréseaux sont visiblement d'une qualité cristalline moins bonne que ceux déposés sur le substrat STO.

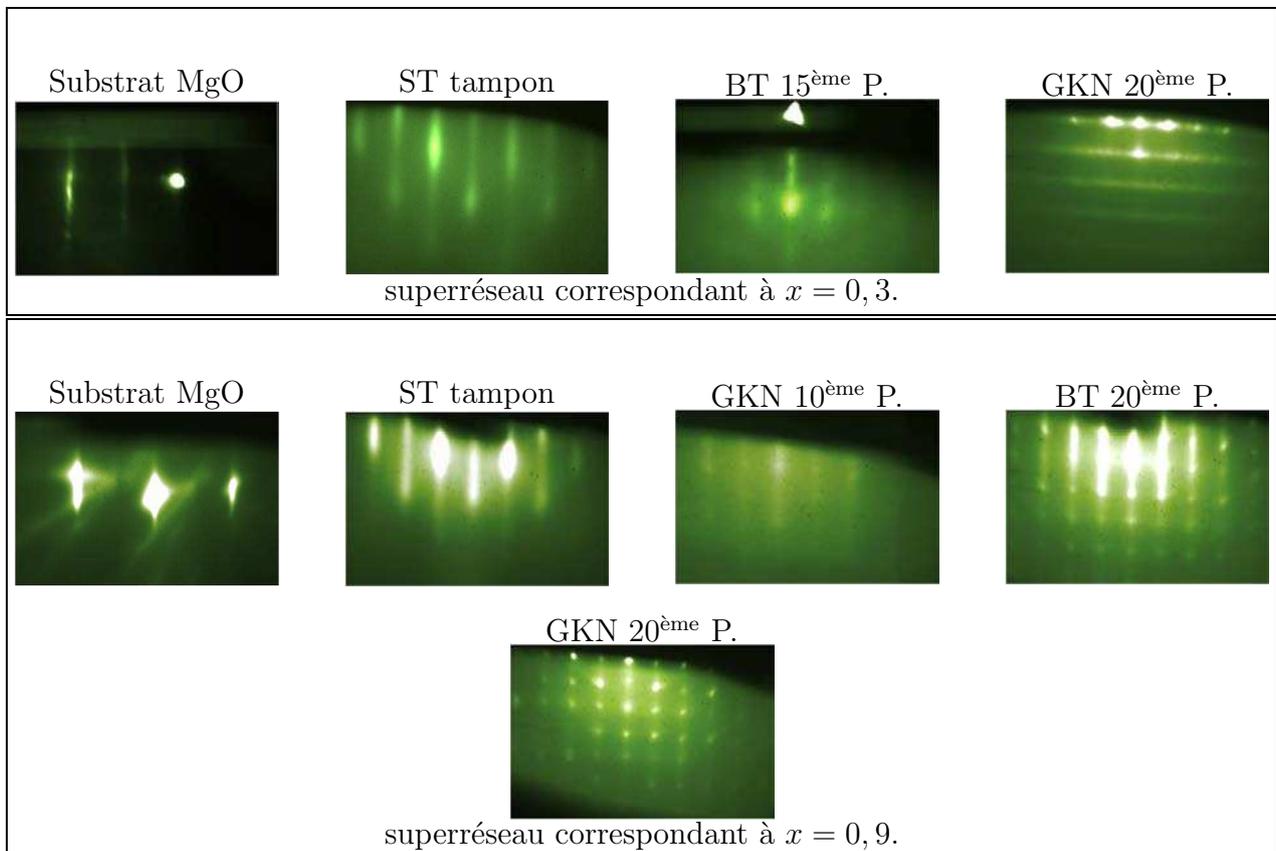


Figure 5.13. – Diagrammes de diffraction RHEED obtenus selon la direction $[100]$ du substrat, sur les superréseaux $[\text{GKN}]_{(1-x)\Lambda}/[\text{BT}]_{x\Lambda}$ déposés sur MgO pour différentes valeurs de x .

On remarque sur la [figure 5.14\(a\)](#) que lorsque la proportion de BT dans la période augmente, les pics satellites se déplacent vers les petits angles. Pour rendre cette tendance plus visible, nous reportons sur la [figure 5.14\(b\)](#) l'évolution du paramètre de maille hors plan du superréseau, c . Lorsque la proportion x de BT augmente dans la période Λ , le paramètre de maille

moyen tend vers le paramètre de maille hors-plan de la couche mince de BT.

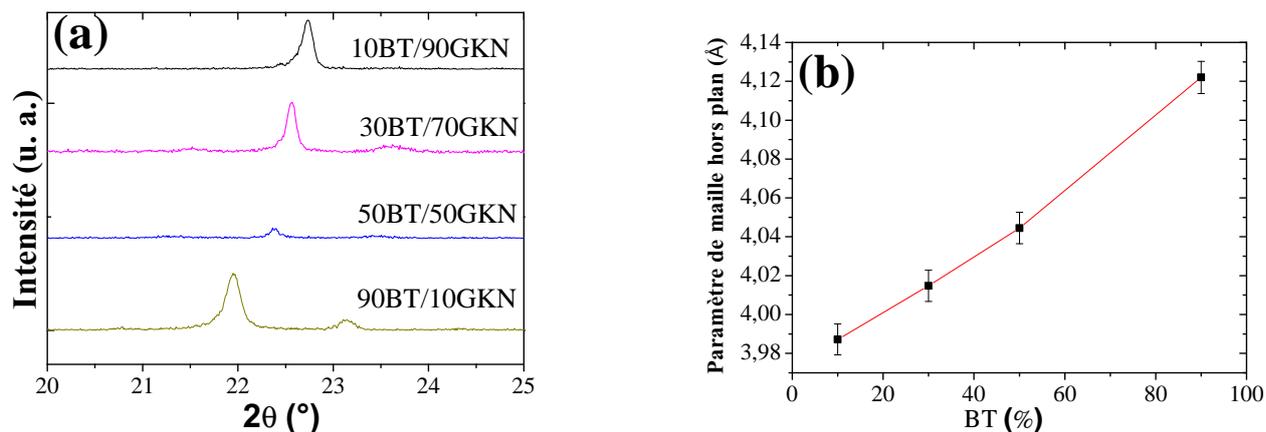


Figure 5.14. – Évolution des diffractogrammes en fonction de x , zoom sur le premier ordre (a). Le paramètre de maille hors plan du superréseau en fonction de la teneur en BT, mettant en évidence une évolution linéaire comme dans une solution solide (b).

5.2.3. Texture des superréseaux

Nous avons fait le choix d'étudier le superréseau $[\text{GKN}]_{0,1\Lambda}/[\text{BT}]_{0,9\Lambda}$ déposé sur le substrat (001)STO (présentant des pics satellites les mieux définis (figure 5.15)) pour déterminer la relation existant entre les axes cristallographiques de ce superréseau et ceux du substrat. Pour ce faire, le réseau réciproque d'une structure cubique de paramètre de maille $a = 4,004 \text{ \AA}$ a été construit. Ce paramètre de maille est celui hors plan du superréseau, déduit du diagramme de diffraction de rayons X. Cette supposition est nécessaire afin d'estimer les valeurs de ω , 2θ et χ correspondant à une réflexion donnée.

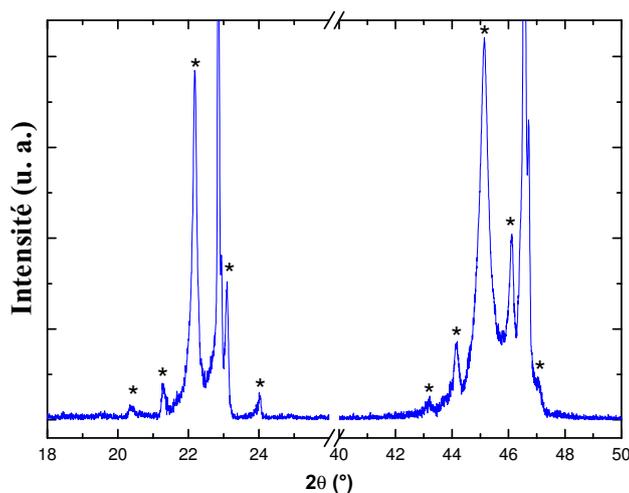


Figure 5.15. – Diagramme de diffraction de rayons X réalisé sur le superréseau correspondant à $x = 0,9$ déposé sur le substrat STO. Les étoiles désignent les pics satellites.

Nous avons ensuite réalisé des balayages en ϕ autour des familles de plan $\{202\}$ du substrat et du superréseau. Le résultat obtenu est présenté sur la [figure 5.16](#). La superposition de l'ensemble des pics de diffraction aux mêmes azimuts pour le substrat et pour le superréseau, prouve que les axes cristallographiques du substrat sont alignés avec ceux du superréseau dans le plan. Ceci est la preuve d'une épitaxie maille sur maille, la relation suivante peut être écrite ([équation 5.2](#)) :

$$[100]_{\text{superréseau}} // [100]_{\text{STO}} \quad (5.2)$$

Par ailleurs, la finesse et symétrie des quatre pics du balayage en ϕ relatifs au superréseau, indiquent la bonne qualité cristalline de celui-ci, déjà subodorée par les études par RHEED.

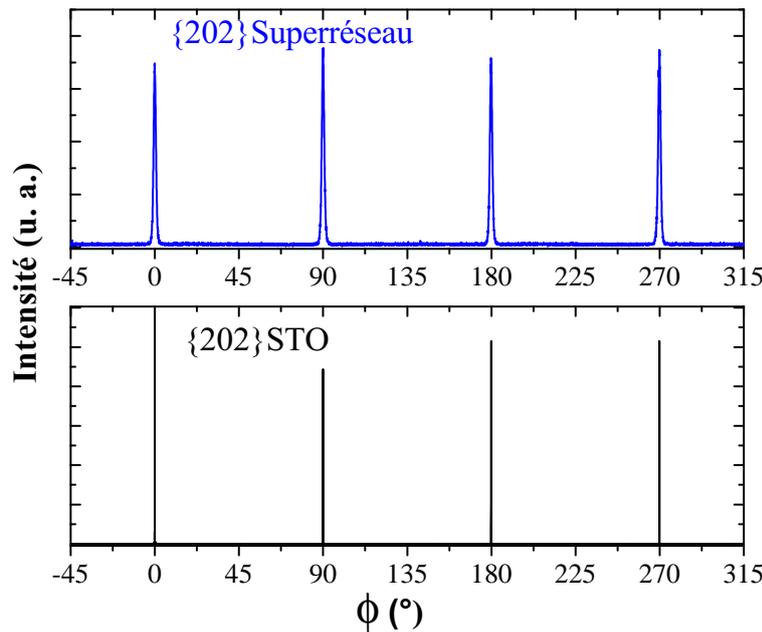


Figure 5.16. – Balayage en ϕ autour de la famille de plan $\{202\}$ du substrat et du superréseau $[\text{GKN}]_{0,1\Lambda}/[\text{BT}]_{0,9\Lambda}$ respectivement. Mise en évidence d'une croissance « cube-sur-cube ».

5.2.4. Cartographies du réseau réciproque

Les réseaux réciproques du substrat de STO et du superréseau (SR) sont superposés et présentés sur la [figure 5.17](#). Les parties basses sont interdites car elles correspondent aux zones de collision des deux cercles ω et 2θ . Les parties hautes sont inaccessibles car l'angle maximal 2θ est limité par l'appareil utilisé.

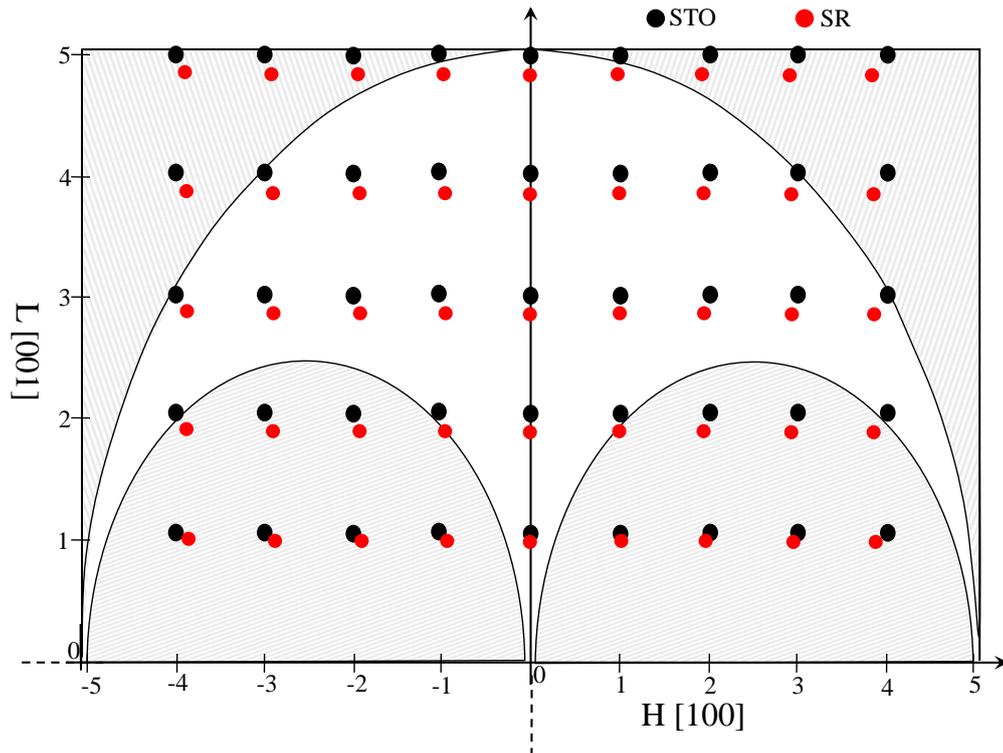


Figure 5.17. – Représentation schématique d’une coupe (H0L) des réseaux réciproques du superréseau et de STO. Les arcs de cercles délimitent les zones interdites en raison de la géométrie de l’appareil utilisé.

La [figure 5.18](#) présente les cartographies du réseau réciproque réalisées autour des nœuds (002), (103) et (203) du superréseau⁸. Les deux premières cartographies mettent en évidence une modulation le long de la direction c du substrat. La cartographie autour du nœud (002) montre que les réflexions (002)STO, (002)SR et les pics satellites sont alignées verticalement à $Q_x = 0$. Ceci montre que les plans (00 ℓ)SR sont parallèles aux plans (00 ℓ)STO.

Les cartographies autour des nœuds (103) et (203) ont permis de déterminer deux paramètres de maille, un paramètre de maille hors plan d_{\perp} et un paramètre de maille dans le plan $d_{//}$. Leurs valeurs valent respectivement $d_{\perp} = 4,041 \text{ \AA}$ et $d_{//} = 4,020 \text{ \AA}$.

8. La cartographie réalisée autour du nœud (203)STO a été réalisée en deux parties, comme le montre la [figure 5.18](#), car les nœuds (203) du superréseau et du substrat STO sont trop éloignés.

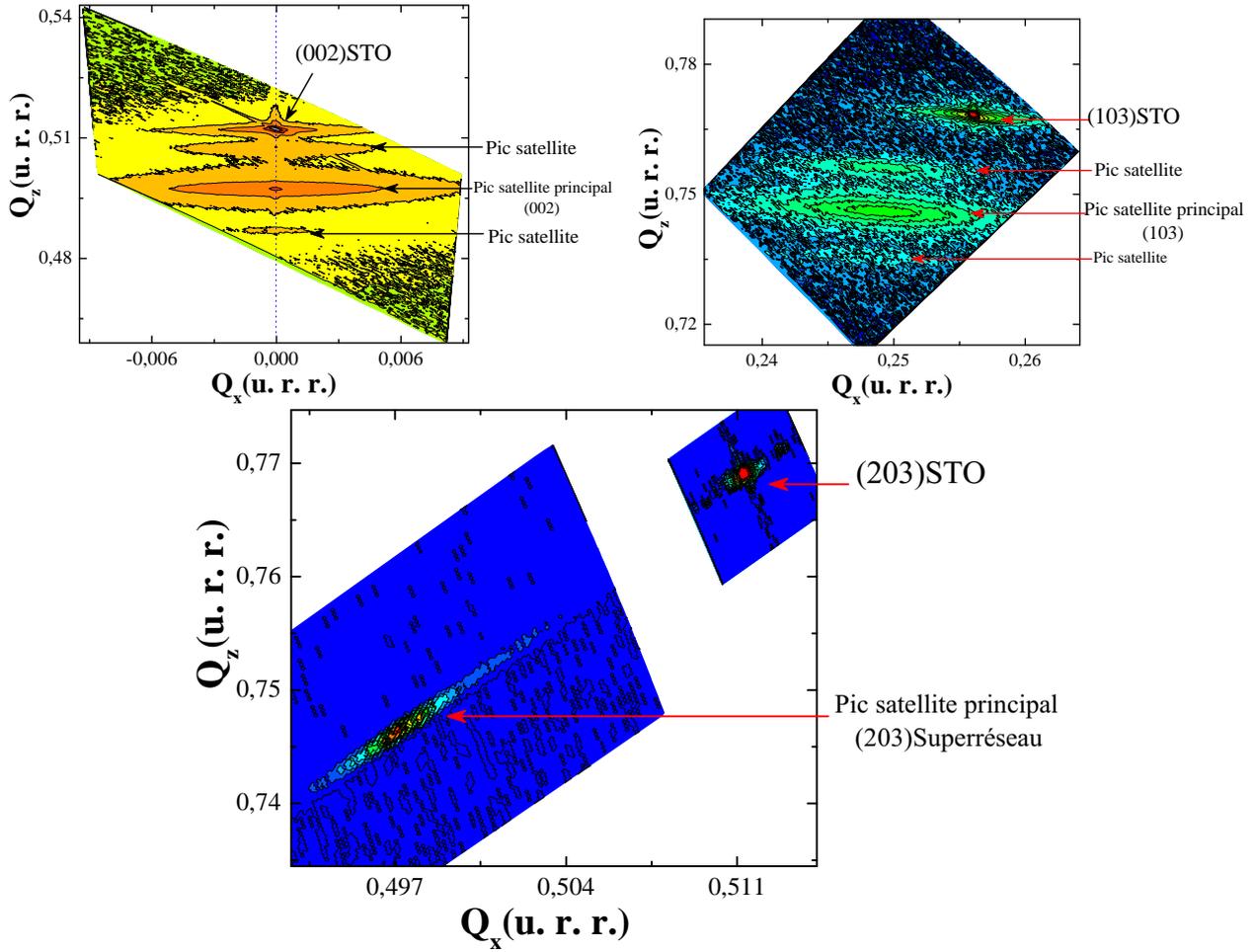


Figure 5.18. – Cartographies autour des nœuds (002), (103) et (203) du superréseau $[GKN]_{0,1\Lambda} / [BT]_{0,9\Lambda}$. La ligne en pointillé en bleu montre l’alignement des nœuds (002) relatifs aux pics satellites avec celui du substrat.

5.3. Simulation des diagrammes de diffraction de rayons X

Nous venons de voir qu’il n’est pas possible d’accéder expérimentalement aux paramètres de maille des constituants individuels d’un superréseau. Une simulation peut être envisagée pour répondre à ce problème. En effet, en considérant un empilement périodique de deux matériaux dont les facteurs de structure sont bien connus, la simulation permet de remonter au facteur de structure de l’empilement. Il suffit ensuite d’ajuster les distances interréticulaires des deux constituants, pour faire coïncider les deux diffractogrammes expérimental et théorique.

Le programme de simulation développé par F. LeMarrec [10] est présenté en annexe (sec. B.3). Ce programme a été mis en place dans le cadre de simulation de diffractogrammes de superréseaux de $PbTiO_3/BaTiO_3$. Nous nous référons donc à ce modèle, et adapterons le programme

au cas de GKN/BT.

La [figure 5.19](#) montre les diffractogrammes expérimental et calculé obtenus pour le superréseau $[\text{GKN}]_{0,1\Lambda}/[\text{BT}]_{0,9\Lambda}$. Cette simulation a été réalisée avec les distances interréticulaires $d_{\text{BT}} = 4,015 \text{ \AA}$ et $d_{\text{GKN}} = 3,950 \text{ \AA}$. Ces valeurs montrent que la couche de GKN serait sous contraintes en compression dans le plan, ce qui est raisonnable d'après le désaccord de paramètres de maille.

Même si cette simulation est la meilleure obtenue en ajustant les deux variables d_{BT} et d_{GKN} , on constate ([figure 5.19](#)) une différence importante au niveau des intensités et des profils des pics satellites, car le programme de simulation utilisé ne prend pas en compte la présence d'éventuels dislocations et défauts, des effets d'interfaces et de contraintes. Le pic satellite principal, qui présente la meilleure symétrie, est le mieux ajusté. En revanche, les positions des pics satellites calculées sont en très bon accord avec celles du diagramme expérimental. L'écart des intensités peut être attribué aux phénomènes d'interdiffusion au niveau des interfaces, processus non pris en compte dans cette approche.

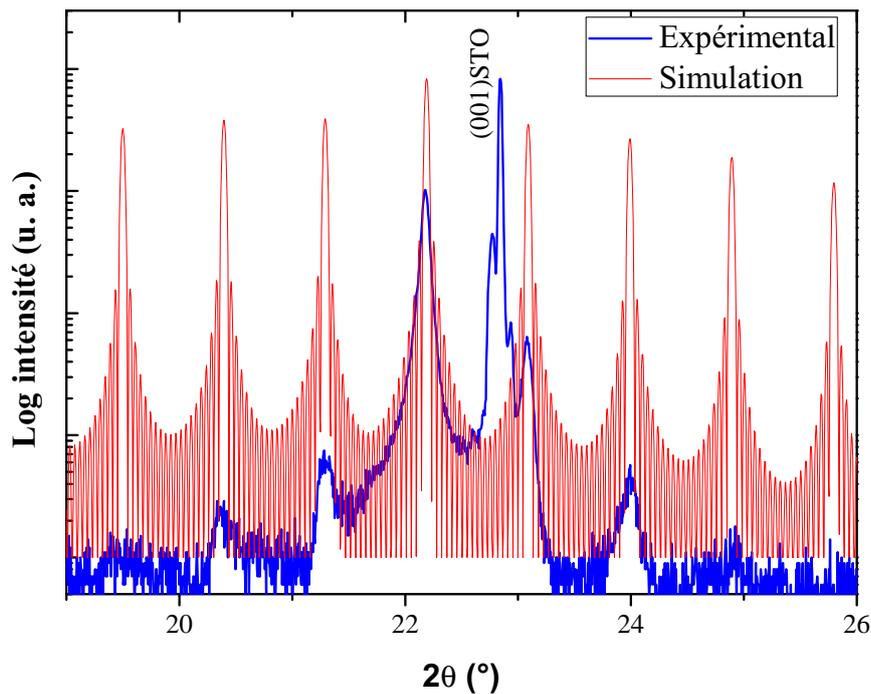


Figure 5.19. – Diagrammes expérimental et calculé pour le superréseau $[\text{GKN}]_{0,1\Lambda}/[\text{BT}]_{0,9\Lambda}$ de période $\Lambda = 100 \text{ \AA}$ et d'épaisseur $e = 200 \text{ nm}$.

5.4. Réponse ferroélectrique

La réponse ferroélectrique a été mesurée pour le superréseau $[\text{GKN}]_{\Lambda/2}/[\text{BT}]_{\Lambda/2}$ de 400 nm d'épaisseur, déposé sur le substrat (001)MgO avec une électrode inférieure de LSCO ayant

50 nm d'épaisseur, dont le diagramme de diffraction de rayons X est présenté sur la [figure 5.20](#). Ce diffractogramme montre une croissance cohérente et la présence de deux pics satellites secondaires.

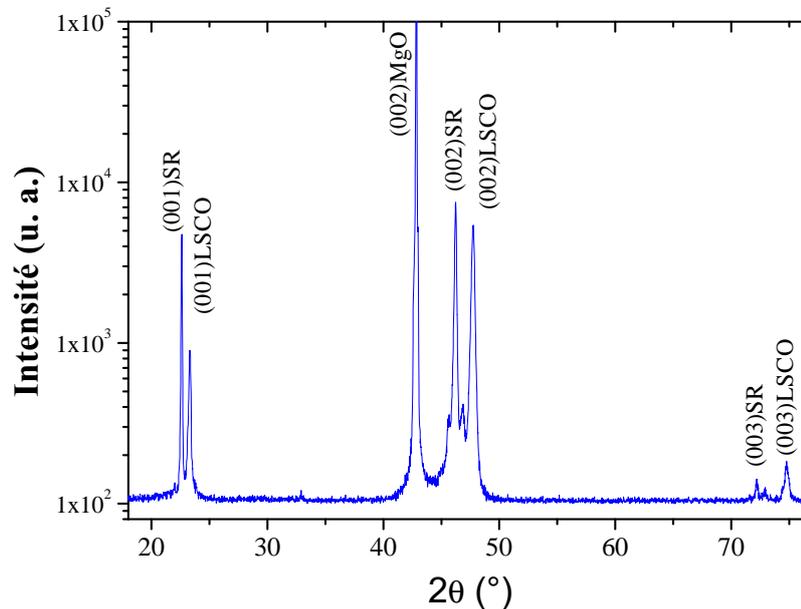


Figure 5.20. – Diagramme (en échelle semi-logarithmique) de diffraction de rayons X en géométrie $\theta-2\theta$ réalisé sur le superréseau $[\text{GKN}]_{\Lambda/2}/[\text{BT}]_{\Lambda/2}$ de 400 nm d'épaisseur, déposé sur le substrat (001)MgO avec une électrode inférieure LSCO de 50 nm d'épaisseur.

La [figure 5.21\(a\)](#) présente les cycles d'hystérésis $P(E)$ mesurés à 1 kHz sur le superréseau $[\text{GKN}]_{\Lambda/2}/[\text{BT}]_{\Lambda/2}$. Le Cycle d'hystérésis $P-E$ a été enregistré à trois différents champs maximaux appliqués. Ces cycles montrent la présence de moments dipolaires réversibles mais l'augmentation du champ et de la fréquence n'ont pas permis de les saturer, ceci étant dû à la présence de conductivité. Cette conductivité est moins importante que celle constatée dans le cas de la couche de GKN/MgO. Le couplage en superréseau n'a donc pas permis d'amplifier la polarisation dans cette hétérostructure. Nous attribuons ceci à la déformation des plans réticulaires entre BT et GKN en superréseau conduisant à une perturbation de la cohérence dans l'empilement des couches. La valeur de la polarisation est beaucoup trop faible par rapport à une couche mince de BT de même épaisseur ($20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$).

La [figure 5.21\(b\)](#) présente la caractéristique $C-V$ typique mesurée, à une fréquence de 1 kHz, sur le superréseau $[\text{GKN}]_{\Lambda/2}/[\text{BT}]_{\Lambda/2}$. Les courbes « papillon » ([sec. 4.1.3](#)) obtenues sont fermées et les maxima locaux attendus au champ coercitif ne sont pas visibles. Ceci peut être expliqué par les contraintes ou par l'absence de domaines ferroélectriques bien définis. L'asymétrie observée est probablement due à la nature différente des électrodes utilisées.

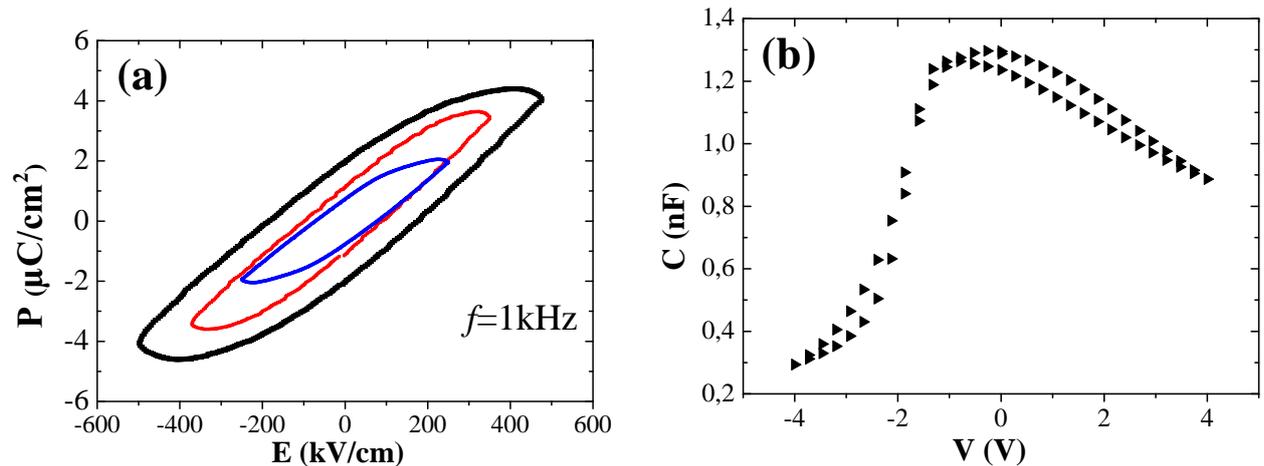


Figure 5.21. – Cycles d’hystérésis P-E (a) et caractéristique C-V (b), du superréseau $[\text{GKN}]_{\Lambda/2}/[\text{BT}]_{\Lambda/2}$ ayant une épaisseur de 400 nm, mesurés à une fréquence de 1 kHz.

5.5. Résumé du chapitre 5

Nous avons déposé une bicouche sur un substrat de MgO tamponné par une couche de LSCO. Par diffraction de rayons X, nous avons montré que la couche de GKN croît facilement sur celle de BT. Ces deux matériaux peuvent donc être associés en superréseau.

Nous avons ensuite déposé une série de superréseaux $[\text{GKN}]_{\Lambda/2}/[\text{BT}]_{\Lambda/2}$, de période $\Lambda=50, 100, 250, 500$, et 1000 \AA , en maintenant constante l’épaisseur totale à 200 nm. Seules les faibles périodes ($\Lambda=50$ et 100 \AA) ont permis l’élaboration de superréseaux GKN/BT cohérents. Pour les fortes périodes ($\Lambda > 100 \text{ \AA}$), seule la première couche de BT est observable sur le diagramme de diffraction de RX.

Une autre série de superréseaux $[\text{GKN}]_{(1-x)\Lambda}/[\text{BT}]_{x\Lambda}$ de période $\Lambda=100 \text{ \AA}$ d’épaisseur totale de 200 nm avec des proportions différentes dans chaque période ($x = 0, 1; 0, 3; 0, 5; 0, 7$ et $0, 9$) est déposée sur un substrat de STO. Ces superréseaux sont de meilleure qualité cristalline et de surface par rapport aux mêmes superréseaux élaborés sur le substrat MgO. La qualité cristalline des superréseaux est proportionnelle à la proportion de BT dans la période.

Le superréseau correspondant à $x = 0, 9$ a fait l’objet d’étude par diffraction de rayon X dans le plan. La croissance ne semble pas être cohérente; le paramètre de maille moyen du superréseau dans le plan est différent de celui du substrat.

Par simulation de diffractogrammes de rayons X, nous avons montré que les couches de GKN sont sous contraintes en compression dans le plan par rapport à celles de BT.

Les mesures de propriétés électriques des superréseaux ont montré un caractère ferroélectrique, avec une forte conductivité. L’amplification de ces propriétés n’a pu être réalisée en raison de la croissance non cohérente des couches de BT par rapport à celles de GKN dans la plupart des superréseaux.

Bibliographie

- [1] H.N. Lee, H.M. Christen, M.F. Chisholm, C.M. Rouleau, D.H. Lowndes, Strong polarization enhancement in asymmetric three-component ferroelectric superlattices, *Nature*. 433 (2005) 395–399. doi :10.1038/nature03261. [191](#)
- [2] J.B. Neaton, K.M. Rabe, Theory of polarization enhancement in epitaxial BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices, *Applied Physics Letters*. 82 (2003) 1586–1588. doi :10.1063/1.1559651. [191](#)
- [3] S.M. Nakhmanson, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, Polarization enhancement in two- and three-component ferroelectric superlattices, *Applied Physics Letters*. 87 (2005) 102906. doi :10.1063/1.2042630. [191](#)
- [4] N. Sai, B. Meyer, D. Vanderbilt, Compositional Inversion Symmetry Breaking in Ferroelectric Perovskites, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 5636–5639. doi :10.1103/PhysRevLett.84.5636. [191](#)
- [5] S.M. Nakhmanson, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, Predicting polarization enhancement in multicomponent ferroelectric superlattices, *Phys. Rev. B*. 73 (2006) 060101. doi :10.1103/PhysRevB.73.060101. [191](#)
- [6] D.A. Tenne, A. Bruchhausen, N.D. Lanzillotti-Kimura, A. Fainstein, R.S. Katiyar, A. Cantarero, et al., Probing Nanoscale Ferroelectricity by Ultraviolet Raman Spectroscopy, *Science*. 313 (2006) 1614–1616. doi :10.1126/science.1130306. [191](#)
- [7] J. Belhadi, M. El Marssi, Y. Gagou, Y.I. Yuzyuk, I.P. Raevski, Giant increase of ferroelectric phase transition temperature in highly strained ferroelectric [BaTiO₃] 0.7Å / [BaZrO₃] 0.3Å superlattice, *EPL (Europhysics Letters)*. 106 (2014) 17004. doi :10.1209/0295-5075/106/17004. [191](#)
- [8] M. El Marssi, Y. Gagou, J. Belhadi, F. De Guerville, Y.I. Yuzyuk, I.P. Raevski, Ferroelectric BaTiO₃/BaZrO₃ superlattices : X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and polarization hysteresis loops, *Journal of Applied Physics*. 108 (2010) 084104. doi :10.1063/1.3496620.
- [9] J. Belhadi, Contraintes, ferroélectricité et transitions de phases dans les films minces et superréseaux à base du ferroélectrique BaTiO₃ et du paraélectrique BaZrO₃, Amiens, 2012. [199](#)

- [10] F. Le Marrec, Croissance, étude structurale et spectroscopie Raman de films minces et superréseaux d'oxydes ferroélectriques basés sur PbTiO_3 et BaTiO_3 , Amiens, 2000. [http ://www.theses.fr/2000AMIE0110](http://www.theses.fr/2000AMIE0110). 208

Conclusion

CETTE THÈSE A CONCERNÉ LE DÉPÔT PAR ABLATION LASER DE COUCHES minces de trois composés à structure de type bronzes oxygénés de tungstène quadratiques (TTB) : PKN, GKN et KLN. L'objectif principal était d'obtenir des couches minces orientées selon une direction cristallographique (suivant l'axe polaire de préférence) et d'étudier leur propriétés diélectriques pour leur implantation dans les dispositifs microélectroniques. Des études de ces couches minces ont été étendues à celles des superréseaux élaborés en combinant ces matériaux, dans l'objectif d'amplifier les propriétés obtenues sous forme de simples couches minces.

À l'issue de ce travail :

- les conditions expérimentales de dépôt de chacun de ces matériaux ont été déterminées avec précision, en jouant sur tous les paramètres utiles ; la température de dépôt doit excéder 700 °C pour toutes les couches et l'orientation des couches dépend fortement de la pression partielle d'oxygène,
- nous avons pu déterminer les caractéristiques physiques intrinsèques à ces matériaux élaborés sous forme de couches minces et superréseaux.
 - Les couches minces de GKN ont été épitaxiées [001] sur les deux substrats de MgO et STO. Leur structure a été déterminée par diffraction de rayons X dans le plan du substrat. Une symétrie quadratique sur les deux substrats avec une croissance maille-par-maille, colonnaire dans le cas du substrat MgO et planaire dans le cas du substrat de STO a été déterminée. En plus du déficit en potassium prévu dans la cible (donné par les calculs en affinement structural), les couches minces de GKN élaborées présentent naturellement des lacunes d'oxygène, et ce, malgré la pression d'oxygène d'élaboration relativement élevée (0,3 mbar). Ces lacunes d'oxygène, ont entraîné une contraction de la maille cristalline, comme cela a été mis en évidence par diffraction de rayon X. Ce phénomène est plus important dans le cas du substrat de MgO. Des mesures de diffraction de rayons X en fonction de la température entre l'ambiante et 600 °C, ont montré l'absence de transition

de phase structurale dans les couches de GKN. Par ailleurs, la croissance de GKN sur le substrat MgO a permis de déterminer ses propriétés optiques ; les couches de GKN ont été qualifiées de transparentes dans le visible.

- Les couches minces de PKN n'ont pu être strictement orientées que dans le cas d'un substrat platiné ; elles sont orientées $[00\ell]$ seulement si la pression partielle d'oxygène est très basse (inférieure à 0,03 mbar), elles sont orientées $[530]$ pour les hautes pressions. Dans ces couches, en raison de la forte diffusion du platine à haute température, les caractéristiques ferroélectriques des couches n'ont pu être mesurées. Seules les propriétés optiques de ces couches ont pu être déterminées ; elles sont transparentes dans le visible.
- Les couches minces de KLN ont été déposées sur substrat LSCO/MgO avec l'orientation $[001]$. Leurs propriétés ferroélectriques et optiques ont été déterminées. Les pertes diélectriques mises en évidence par spectroscopie d'impédance et attribuées aux joints de grains, n'ont pas permis la mesure des cycles de polarisation de ces couches, seules les courbes « papillon » ont été obtenues par des mesures $C(V)$ (tout comme dans le cas de GKN).

L'effet du basculement de résistance a été mis en évidence dans les couches minces de GKN. Cette étude a conduit à la détermination d'un rapport de résistance d'environ 180 et une tension seuil de 1,3 V. Les deux états de résistance ont présenté une bonne endurance avec une rétention satisfaisante. Cet effet, observé dans les couches de GKN, peut être contrôlé par le choix du substrat, et les lacunes d'oxygène dans la structure.

Nous avons pu montrer que seuls les superréseaux de faibles épaisseurs permettent d'avoir une cohérence cristallographique. Au-delà d'une épaisseur de 250 nm, les clichés de RHEED ne montrent que des surfaces rugueuses qui correspondent à des multicouches polycristallines. L'étude d'un superréseau à base de GKN et BT n'a pas permis d'améliorer les propriétés physiques attendues.

Perspectives

Ces études ont soulevé de nombreuses interrogations, notamment ; la présence des courants de fuite importants lors des mesures de la polarisation macroscopique. L'utilisation d'autres substrats ayant un bon accord de paramètres de maille avec les matériaux étudiés lors de ce travail peut minimiser les pertes diélectriques et permettre d'accéder à la vraie réponse ferroélectrique des couches. De même, l'utilisation de cibles enrichies en éléments volatiles pourrait résoudre de nombreux problèmes.

Afin de compléter les caractéristiques $I(V)$ de la couche de GKN, il est prévu :

- d'étudier l'influence de la composition de la cible de GKN (excès en éléments volatiles) sur ses propriétés électriques et cristallines.
- d'étudier l'influence des paramètres de dépôt sur le basculement de résistance.
- d'observer les interfaces par les méthodes microscopiques (TEM, HREM...); ce qui permet de décrire clairement les effets d'interface, notamment, la preuve d'une conduction filamentaire ou les phénomènes d'interdiffusion.
- d'étudier l'effet de différentes électrodes (Cu, Au, ...).

Par ailleurs, des mesures de propriétés optiques non linéaires sont en cours. En effet, des tests de « seconde harmonique de la lumière » sont menés par nos collaborateurs [52].

Annexe A

Techniques expérimentales

A.1. Technique d'élaboration de couches minces par ablation laser

UNE COUCHE MINCE EST PAR définition un matériau dont l'épaisseur a été réduite de telle sorte que les effets des surfaces prédominent sur ceux du volume. Il est évident que plus l'épaisseur d'une couche mince est faible, plus l'effet de la quasi bidimensionnalité est prépondérant, et qu'inversement, à partir d'une valeur seuil de l'épaisseur, le matériau retrouve ses propriétés connues dans sa forme massive.

Il existe plusieurs techniques permettant le dépôt des couches minces, elles se classent aujourd'hui en deux grandes catégories :

- *Les méthodes physiques* : le dépôt consiste en la condensation d'un jet moléculaire neutre ou ionisé sur un substrat, on peut citer :
 - Pulvérisation cathodique (DC diode, DC triode, RF diode, RF triode ...)
 - Évaporation sous vide (source d'évaporation : bombardement électronique, laser pulsé ou continu, chauffage électrique ...).
- *Les méthodes chimiques* : le dépôt met en jeu des réactions chimiques permettant la formation de la couche mince, on peut citer :
 - Dépôt chimique en phase vapeur (CVD, laser CVD, plasma CVD, ...).
 - Dépôt chimique en phase liquide (sol-gel, chélate, CBD : dépôt bain chimique, SILAR, LPD, ED, PCD, dépôt assisté par champs appliqués, placage de ferrite, dépôt d'écoulement de liquide, ... etc). Des rapports concernant le dépôt de couches minces d'oxydes sont disponibles dans les références [1, 31].

Dans le cadre de ce travail nous nous sommes intéressés à la technique de dépôt par ablation laser pulsé.

A.1.1. Ablation par laser pulsé

C'est une technique physique qui a été employée dès 1965 par Smith et Turner qui utilisèrent un laser pulsé pour déposer des couches minces dans une enceinte sous vide [2]. Elle est aujourd'hui mise en œuvre pour différentes applications telles que le dépôt de couches diélectriques cristallisées, le dépôt de couches épitaxiées semi-conductrices et le dépôt de couches supraconductrices à T_c élevée [3, 4].

Dans cette technique, le laser peut être continu, ou pulsé comme celui que nous avons utilisé durant ce travail. Le matériau à déposer est vaporisé à partir de la surface d'une cible de céramique irradiée par un faisceau laser pulsé. Généralement, ce sont les caractéristiques d'absorption du matériau à déposer qui déterminent la longueur d'onde du laser à utiliser [2]. Le milieu dans lequel les espèces atomiques, moléculaires, électroniques . . . se propagent, constitue également une étape d'extrême importance, sa nature et sa pression influencent fortement la croissance de la couche et par conséquent ses propriétés physico-chimiques. Ce milieu entre la cible et le substrat doit être contrôlé durant le dépôt de la couche mince.

Le substrat sur lequel la couche mince est déposée, est aussi un élément essentiel influençant fortement les propriétés structurales de la couche. Il est donc fondamental qu'il soit utilisé dans les bonnes conditions, hors de toute poussière ou autre type de contamination, afin de favoriser au mieux son adhésion avec la couche mince. Pour cela, l'enceinte de dépôt est pratiquement vidée de toute particule à l'aide d'un groupe de pompage, la densité de particules minimisée à l'intérieur de l'enceinte est mesurée grâce à des différentes jauges de pression.

A.1.1.1. Principe et mécanisme

Les mécanismes qui conduisent à l'ablation d'un matériau dépendent des caractéristiques du laser, ainsi que des propriétés optiques, topologiques et thermodynamiques de la cible [1]. Lorsque la surface de la cible est exposée au faisceau laser, elle absorbe les photons (transmission de l'énergie du laser au matériau de la cible). Il se forme alors une fine couche en fusion qui s'évapore. L'évaporation crée ensuite un effet de recul sur la couche liquide et expulse le matériau fondu. Le matériau éjecté est alors sous forme de vapeur et de micro-gouttelettes. Ce processus est illustré sur la [figure A.1](#).

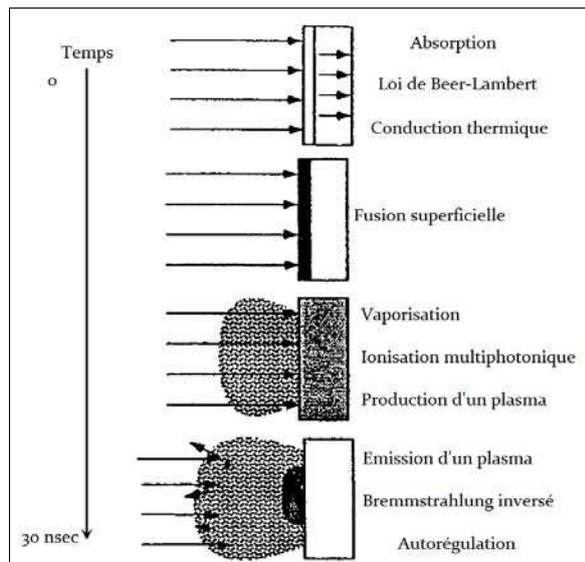


Figure A.1. – Schématisation des interactions entre laser pulsé et cible solide [2].

La loi de Beer-Lambert est donnée par [5, 6] :

$$I(\lambda, x) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha x} \quad (\text{A.1})$$

λ est la longueur d'onde, x est la longueur du trajet optique et α le coefficient d'absorption du matériau.

Bremmstrahlung^a : est un terme allemand qui signifie « radiation de décélération » [7].

^a. Rayonnement lié à la décélération de particules chargées.

A.1.1.2. Avantages de l'ablation laser

Nous avons vu que le mécanisme de l'ablation laser correspond à un dépôt physique : il n'y a pas de réaction chimique ni de transformation dans ce processus. Pour ces raisons le transfert de la cible vers le substrat est théoriquement congruent. La composition et pureté de la couche ne dépendent, dans ce cas, que de la cible. Le plasma résultant lors de l'impact du laser sur la cible, est constitué d'espèces très énergétiques, un facteur qui améliore considérablement la qualité de dépôt. Le fait que le laser soit placé à l'extérieur de l'enceinte de dépôt permet la vaporisation d'une multitude de matériaux [8].

A.1.1.3. Inconvénients de l'ablation laser

L'ablation laser présente quelques inconvénients qui doivent être pris en considération afin de les minimiser ou le cas échéant s'en affranchir :

- Le hublot permettant la pénétration du faisceau laser dans l'enceinte, dont le matériau doit être compatible avec la longueur d'onde du laser, est souvent recouvert par le matériau évaporé, surtout quand il s'agit de métaux (Pt, ...). Ceci provoque des pertes énormes en termes de transmission du faisceau laser. Ce hublot nécessite donc un nettoyage systématique et doit être remplacé si nécessaire.
- Le chemin optique, parfois très long, permettant de guider le faisceau laser est responsable d'un rendement énergétique très faible : dans notre cas le rendement est

d'environ 50 %, seule une énergie de 90 mJ arrive à la cible quand le laser génère 190 mJ.

- Les dimensions des surfaces de substrat recouvertes lors de dépôt par ablation laser sont très limitées (de l'ordre de 1 cm^2 , dans notre cas) et présentent souvent des micro-gouttelettes. L'uniformité en épaisseur des couches minces déposée n'est plus assurée au delà de cette valeur.
- En raison de la forte érosion¹ de la cible (due à l'impact du laser) il est nécessaire de la polir à partir de certain nombre de tirs. Lors de l'élaboration de couches assez épaisses, il est nécessaire d'interrompre le dépôt, polir la cible et reprendre ensuite la croissance. Ce polissage a également de lourdes conséquences sur la durée de vie de cible surtout dans le cas d'une cible de faible densité telle que celle de SrRuO_3 .

Il convient de noter que les dépôts ont été effectués souvent sous atmosphère d'oxygène, afin de confiner la plume ainsi que de limiter la volatilité de certains éléments ayant un coefficient d'adhésion faible [2]. La [figure A.2](#) montre le schéma des principales composantes de l'appareil utilisé pendant ce travail.

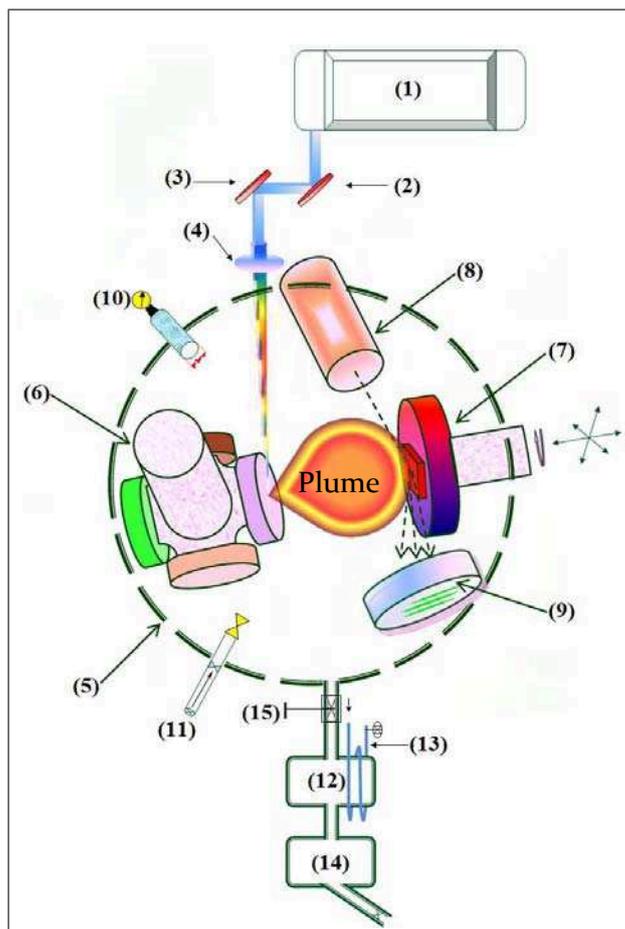


Figure A.2. – Schéma de la technique de dépôt par ablation laser utilisée.

1. Suite aux tirs laser, une couche noire se forme sur la surface de la cible, cela empêche la formation d'une plume.

- (1) : Un laser pulsé excimère KrF émet dans l'ultraviolet avec la longueur d'onde $\lambda=248$ nm (marque Lambda Physics, modèle Compex 102 avec une densité de puissance de 107 à 108 Watt/cm² [9] et une pression de cavité de l'ordre de 3200 mbar). La durée d'un pulse laser de section 10 mm² est de 30 ns, son énergie peut être ajustée entre 150 et 350 mJ (longueur d'onde du laser maintenue constante), ce qui correspond à une densité d'énergie de $1,5$ à $3,5$ J/cm², la répétition de ces pulses laser a une fréquence allant de 1 à 20 Hz. Comme le montre la [figure A.2](#), le faisceau laser arrive sur la cible avec un angle d'environ 45° .
- (2) et (3) : Miroirs semi-réfléchissants à 45° permettant de guider le faisceau laser. Ils sont pilotés manuellement grâce à des vis micrométriques et peuvent être déplacés ou inclinés afin de définir la zone de la cible à ablater.
- (4) : Une lentille convergente permet de focaliser le faisceau laser sur la surface de la cible et lui donner une taille bien définie. Le faisceau laser traverse ensuite le hublot pour pénétrer dans l'enceinte. Les propriétés optiques des éléments du chemin optique sont choisies relativement à la longueur d'onde du laser. Le hublot constitue un élément très important dans le processus de l'ablation laser, il ne doit pas absorber ni réfléchir dans la gamme des longueurs d'onde (incluant la valeur 248 nm). L'étanchéité du hublot est assurée par un joint plat en cuivre, qui présente un taux de désorption faible, très adapté pour un vide poussé (10^{-7} mbar). Ce joint est renouvelé avec le hublot.
- (5) : L'enceinte de dépôt, de forme sphérique, est réalisée en acier inoxydable choisi pour supporter la différence de pression exercée. Elle possède un volume minimal permettant d'incorporer les différentes composantes nécessaires pour réaliser le dépôt et de l'analyser par RHEED. Elle est dotée d'un hublot et de cinq petites fenêtres.
- (6) : Un carrousel de huit cibles, d'unique degré de liberté, couplé à un moteur piloté par ordinateur permet le choix de la cible à ablater. Ceci permet de déposer plusieurs matériaux sans casser le vide et sans ouvrir l'enceinte de dépôt : ceci est particulièrement avantageux pour la croissance de multicouches et superréseaux. La cible à ablater peut être mise en rotation autour d'elle-même pour éviter sa détérioration par le faisceau laser.
- La plume** : elle est composée d'un mélange d'espèces énergétiques², y compris des atomes, des molécules, des électrons, des ions, des groupes d'éléments chargés et même des particules solides parfois de taille micronique [29].
- (7) : Le porte-substrat, ayant quatre degrés de liberté, est déplaçable avec des pas millimétriques dans les trois directions de l'espace x , y , z afin d'ajuster la distance entre

2. Les espèces arrachées de la cible sont éjectées et possèdent par conséquent une énergie cinétique très importante, ce qui facilite leur mobilité à la surface du substrat en plus de la température de celui-ci. Cela permet en principe d'obtenir des couches minces de très bonne qualité cristalline.

le substrat et la cible ainsi d'y être en regard de la plume quelles que soient sa forme et sa taille. Il peut être également mis en rotation afin d'ajuster l'azimut du substrat avec le faisceau d'électrons incident dans le but de chercher des conditions de diffraction et réaliser des clichés RHEED. Il est muni d'une résistance chauffante en SiC, programmable (vitesse de chauffe) dont la température peut atteindre 900 °C. Celle-ci est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé au contact du porte-substrat.

- (8) : Le canon à électrons fonctionne à 15 kV et 1,5 A, est équipé d'une pompe turbomoléculaire de marque Pfeiffer fonctionnant à partir de 10^{-5} mbar. Ce système est positionné de telle sorte que les électrons générés arrivent en incidence rasante (1 ou 2 °) sur la surface du substrat quand celui-ci est placé à 4,5 cm de la cible.
- (9) : Un écran fluorescent permet d'observer l'impact des électrons réfléchis après avoir été diffractés par la surface du substrat ou celle de la couche mince. Le dispositif RHEED du LPMC ne peut être utilisé qu'aux basses pressions et un cache permet de le protéger pendant le dépôt. Une caméra est employée pour capter des images de l'écran est les transmettre sur un ordinateur où elles sont traitées.
- (10) : Deux jauges permettent de mesurer la pression qui règne dans l'enceinte : une jauge Pirani fonctionnant entre la pression atmosphérique et 10^{-4} mbar ; une jauge de Penning fonctionnant entre 10^{-1} et 10^{-7} mbar.
- (11) : Une vanne 'microfuite' permet d'introduire de l'oxygène pur dans l'enceinte de dépôt de façon contrôlée.
- (12) : Une pompe turbomoléculaire de marque Pfeiffer fonctionnant à partir de 10^{-1} mbar (vide primaire, atteint à l'aide de la pompe à palettes) et permet d'atteindre 10^{-6} mbar (vide secondaire) au bout de quelques heures de pompage. Cette pompe a une vitesse maximale de 820 tours/s et peut fonctionner en mode *stand-by* avec une vitesse de 540 tours/s (ce mode est utilisé lors du dépôt à haute pression, entre 0,001 et 0,3 mbar). Elle est refroidie par une circulation d'eau (13). Cette pompe est fragile en raison de sa grande vitesse de rotation et doit être protégée par une grille la séparant de l'enceinte pour éviter que des petits objets y tombent.
- (14) : Une pompe à palettes reliée en série avec la pompe turbomoléculaire permet de réaliser le vide primaire.
- (15) : Une vanne tiroir permet de stabiliser la pression dans l'enceinte en réalisant un débit de gaz constant quand de l'oxygène est introduit lors du dépôt. Notons que le laser (énergie, fréquence et nombre de tirs), et le porte-cibles motorisé sont liés à un ordinateur et sont pilotés à l'aide d'un programme écrit au LPMC sous *LabVIEW*, ce qui est très utile notamment pour alterner une centaine de fois deux ou trois cibles différentes pour la croissance de superréseaux.

A.1.2. Paramètres influençant la croissance par ablation laser

A.1.2.1. Température du substrat

La température assure une mobilité pour les espèces atomiques, moléculaires, ioniques ... et leur permet de s'organiser pour constituer petit à petit le cristal. Selon sa température la couche mince peut être amorphe, polycristalline ou épitaxiée [10]. La température favorise aussi l'adhésion des monocouches formées, cela permet en effet une cristallisation in-situ.

La température reste un paramètre à optimiser en fonction du matériau [11], il ne faut pas qu'elle soit un facteur qui favorise la ré-évaporation (ou la fusion) au niveau de la surface du substrat, ou encore l'interdiffusion entre la couche et le substrat ou les différentes couches d'une hétérostructure.

A.1.2.2. Pression partielle d'oxygène

La pression partielle d'oxygène est un paramètre crucial dès lors qu'il s'agit de la croissance d'un oxyde [11]. Le gaz dioxygène est employé pour deux finalités : chimique et physique. La pression dépend néanmoins de la stabilité thermodynamique de la phase souhaitée. Chimiquement, le gaz interagit avec le plasma éjecté pour former des espèces moléculaires qui faciliteront la formation de la couche. Physiquement, le gaz dioxygène permet de modérer les énergies cinétiques des particules constituant le plasma. Il a été démontré que l'utilisation d'un gaz lors d'un processus d'ablation laser permet de réduire les énergies cinétiques des particules constituant le plasma de quelques centaines d'eV jusqu'à quelques eV [12, 13]. Le dioxygène permet également de limiter la volatilité de certains éléments tels que le plomb, et compense partiellement le déficit en oxygène dans la plume. L'oxygène modifie également la forme et les propriétés de la plume (figure A.3).

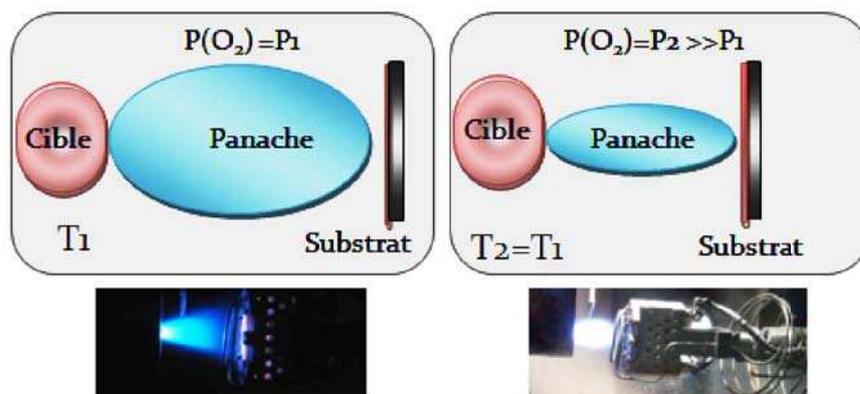


Figure A.3. – Schéma comparatif de la forme de plume en fonction de la pression à l'intérieure de l'enceinte. *On observe une plume réduite à haute pression.*

La stœchiométrie en oxygène dans les couches minces peut avoir de réelles conséquences sur les propriétés physiques du matériau. Joonghoe *et al.* ont montré que la pression partielle d'oxygène supprime la transition ferromagnétique et celle métal-isolant dans l'oxyde $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ élaboré par ablation laser [9].

L'insertion de gaz pulsés (oxygène, argon, néon, hélium, xénon, ...) synchronisé avec les pulses laser permet d'obtenir de meilleurs résultats en termes de stœchiométrie et semble être de plus en plus efficace et utile (on parle de *PRCLA* ablation laser assistée d'un faisceau de gaz pulsé) [9, 14].

A.1.2.3. Longueur d'onde du laser

Le coefficient d'absorption d'un matériau est inversement proportionnel à la longueur d'onde.

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{A.2})$$

où k est le coefficient d'extinction. Cette relation justifie l'énorme succès des lasers dits 'de surfaces' dans le domaine de dépôt de couches minces de différents types de matériaux. Des longueurs d'onde courtes sont adaptées à une forte absorption et par conséquent une faible pénétration. Il s'agit en fait de limiter les interactions laser/matière à la surface pour que les espèces arrachés soient de taille la plus petite possible [2, 8, 15].

A.1.2.4. Fréquence du laser

D'une façon générale la fréquence joue sur la vitesse de croissance et peut influencer la cinétique de cristallisation lors de la croissance. En effet, les atomes arrivant au substrat s'organisent et se positionnent pour former le réseau cristallin pendant le temps s'écoulant entre deux flux de jets successifs. La bonne qualité cristalline s'achève en général avec des faibles fréquences.

A.1.2.5. Section du spot laser

Il est important de maintenir constante la taille du spot laser pour permettre une meilleure reproductibilité des dépôts. En réalité, la variation de l'énergie, est obtenue en variant la tension appliquée pour ioniser le gaz, et cela induit une variation de la taille du spot laser. C'est pourquoi il faut utiliser un système optique efficace permettant une bonne focalisation, en assurant un faisceau de même taille quelle que soit la tension d'ionisation appliquée.

A.1.2.6. Fluence

La fluence du laser (densité d'énergie) désigne le rapport entre l'énergie d'un pulse laser et la surface sur laquelle est répartie cette dernière, elle s'exprime donc en J/cm^2 . Dans notre cas la fluence est ajustable indépendamment de la longueur d'onde du laser.

Il est évident que pour pouvoir arracher un atome de la surface d'un solide, il faut apporter une énergie supérieure à l'énergie assurant sa liaison au cristal. La fluence est un paramètre décisif dans la création ou non d'une plume. Elle influe sur le taux de dépôt³. Plus la fluence est importante plus le taux de dépôt l'est [16]. En revanche, il ne faut pas qu'elle soit trop élevée car la rugosité augmente fortement avec la fluence laser [17].

A.1.2.7. Distance cible-substrat

La distance entre la cible et le substrat en ablation laser est un paramètre qui doit être aussi pris en compte, car les espèces thermalisées (en équilibre thermodynamique) se trouvent seulement dans la plume [11]. L'ajustement de ce paramètre dépend de la forme de la plume et donc de la pression dans l'enceinte ; il influence directement le taux de dépôt [18]. Il existe une forte corrélation entre ce paramètre et la pression partielle d'oxygène [11]. En effet, si la plume ne touche pas le substrat, il n'y a évidemment pas de croissance. Dans le cas où le substrat est trop avancé par rapport à la plume, les espèces venant d'être éjectées disposent d'une énergie cinétique importante et dégradent la qualité de la croissance. Il faut donc trouver un compromis tel que le montre la [figure A.4](#).

Kim *et al.* estiment que la distance optimale peut être calculée pour un ensemble de conditions de dépôt (pression d'oxygène et température du substrat), à partir de la relation suivante :

$$P.D^3 = \text{constante} \quad (\text{A.3})$$

où P est la pression et D la distance cible-substrat. La constante est calculée pour une température donnée [11]. Cette loi fut proposée lors des études du supraconducteur $YBa_2Cu_3O_6$ [19, 20], et a fait preuve d'efficacité lors l'élaboration par ablation laser de $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$. Les auteurs montrent que pour des valeurs de distance cible-substrat $D < L_0$ (L_0 est la distance optimale calculée à partir de l'équation A.3), les couches minces sont épitaxiées, très denses et présentent des surfaces lisses ($R_{rms} \approx 0,1$ nm) avec des grains de taille moyenne $\Phi > 1$ μm . En revanche, pour $D > L_0$, les couches minces ont une structure colonnaire, la rugosité entre deux colonnes voisines est de $R_{pv} > 10$ nm. Les meilleures propriétés magnétiques et électriques ont été obtenues pour des valeurs de D intermédiaires ($D \approx L_0$) [11].

3. Le taux de dépôt est défini par l'épaisseur de matière déposée par unité du tir laser.

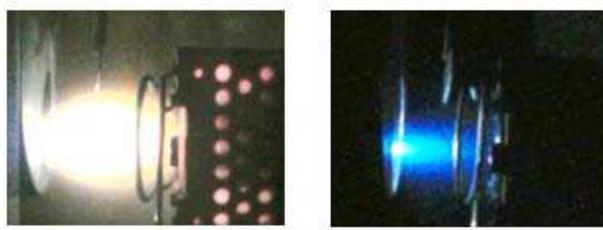


Figure A.4. – Plume de GKN, le substrat est placé à 4 cm (à gauche). Plume de Pt, le substrat est placé à 2,5 cm (à droite).

A.1.2.8. Le substrat

Le choix du substrat est fondamental vis-à-vis le matériau à déposer. Charles Kittel estime que, pour des raisons d'encombrement stérique, quelques sites atomiques du matériau à déposer ne doivent pas coïncider avec d'autres sites du matériau constituant le substrat. Les densités superficielles des deux matériaux (matériau à déposer et substrat) ne doivent pas être très différentes. Plus ces facteurs de désaccords sont importants moins la croissance sera facile. L'auteur évoque que pour qu'une opération d'épitaxie ait une chance de succès il faut en principe que les deux mailles intervenant dans l'épitaxie aient un désaccord de paramètres de maille inférieur à quelques % [21]. En revanche, et dans la limite du possible, on peut utiliser différents substrats pour créer des états de contraintes différents dans un même matériau [18]. Ceci peut être utile pour changer les propriétés physiques selon l'application désirée. Haeni *et al.* [30] ont modifié considérablement la température de transition de phase ferroélectrique, en utilisant les contraintes engendrées par le substrat.

A.1.2.9. La cible

Comme nous l'avons vu précédemment, la qualité de la couche mince obtenue par ablation laser dépend beaucoup de la pureté de la cible (transfert congruent) ; il est donc important de partir d'une cible dense, stoechiométrique et contenant la bonne phase. À noter que l'homogénéité de la cible assure également une bonne reproductibilité des dépôts. En ablation laser, la cible doit avoir une densité minimale de 80 % par rapport à sa densité théorique : plus la densité de la cible est grande, meilleure serait la qualité de la couche (sans gouttelettes) [23]. Les gouttelettes se formant en cours de la croissance détériorent la qualité cristalline en créant des zones de hautes tensions (contraintes locales très importantes) et des centres de dispersion optique.

A.1.3. Préparations avant le dépôt

Avant chaque dépôt, la cible céramique est polie à sec à l'aide d'un papier abrasif-240. Une pré-ablation est ensuite effectuée, il s'agit d'un décapage par une centaine de tirs laser (cette opération est effectuée avant le pompage de l'enceinte et avant l'introduction du substrat dans l'enceinte). Lors de la manipulation des cibles, des gants en latex ont été utilisés afin d'éviter leur contamination et protéger la peau des éléments toxiques tels que le Pb, Ru, ... etc.

Le substrat est placé dans un bécher rempli de n-propanol agité par ultrasons pendant 15 minutes ; il est ensuite collé au porte-substrat par une goutte de laque d'argent afin d'assurer un bon contact thermique, il est introduit ensuite dans l'enceinte de dépôt.

Une autre opération très utile est le dégazage : elle permet de nettoyer tout le système et le préparer pour effectuer un dépôt dans les meilleures conditions. Un gaz de dioxygène est introduit, la vanne tiroir étant quasi fermée (90%). Le substrat est chauffé à 750 °C et la pression résiduelle est d'environ 0,1 mbar. Cette opération dure 20 minutes. L'objectif du dégazage est d'éliminer les gaz et particules adsorbés sur les parois intérieures de l'enceinte ultravide, de nettoyer les joints liés, les jauges de pression et le substrat préalablement nettoyé. Il s'agit d'une désorption complète.

A.2. Caractérisation par diffraction d'électrons et de rayons X

Quand une onde illumine un cristal, chaque atome devient une source de rayonnement diffusé, les atomes agissent alors comme des sources secondaires cohérentes. Une relation de phase existe entre les différentes ondes diffusées. L'onde observée dans une direction donnée est la superposition des ondes issues de chaque atome. Ces ondes interfèrent entre elles d'une façon complètement constructive si la différence de marche entre les rayons, incident et réfléchi, est un multiple entier de la longueur d'onde (figure A.11), ceci est la loi de Bragg, qui s'écrit [27] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{A.4})$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire entre le plan passant par l'origine et le plan ayant comme indices de Miller h , k et l . θ : est l'angle de diffraction, n est un entier, λ : la longueur d'onde de la source. Par exemple pour un système cristallin orthorhombique de paramètres de maille a , b et c :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{A.5})$$

Une autre façon de déterminer les conditions de diffraction est la construction d'Ewald. Il s'est intéressé au réseau réciproque en se basant sur la conservation d'énergie et du vecteur d'onde pour construire une sphère déterminant les conditions de diffraction. Il y a diffraction quand le nœud du réseau réciproque rencontre la sphère d'Ewald.

A.2.1. Diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED)

La technique RHEED (pour : Reflection High Energy Electron Diffraction) correspond à la diffraction d'électrons par la surface d'un échantillon donné, en l'éclairant par un faisceau d'électrons rapides sous incidence rasante (entre 1 et 3°). Le diagramme de diffraction RHEED est donné par l'impact des électrons réfléchis sur un écran fluorescent. Compte tenu de la faible pénétration des électrons dans la matière, ce diagramme permet d'indiquer si la surface est parfaitement plane ou si elle comporte des rugosités. Le principe du RHEED est schématisé sur la [figure A.5](#). Par ailleurs, la variation de l'intensité du diagramme RHEED permet de caractériser la croissance en temps réel. En cas de croissance couche par couche, des oscillations caractéristiques sont observées, leur période étant associée à l'épaisseur de la couche. À partir de ce résultat on peut déterminer le taux de dépôt⁴ ainsi que le mode de croissance (Frank-Van der Merwe, Vollmer-Weber, Stranski-Krastanov).

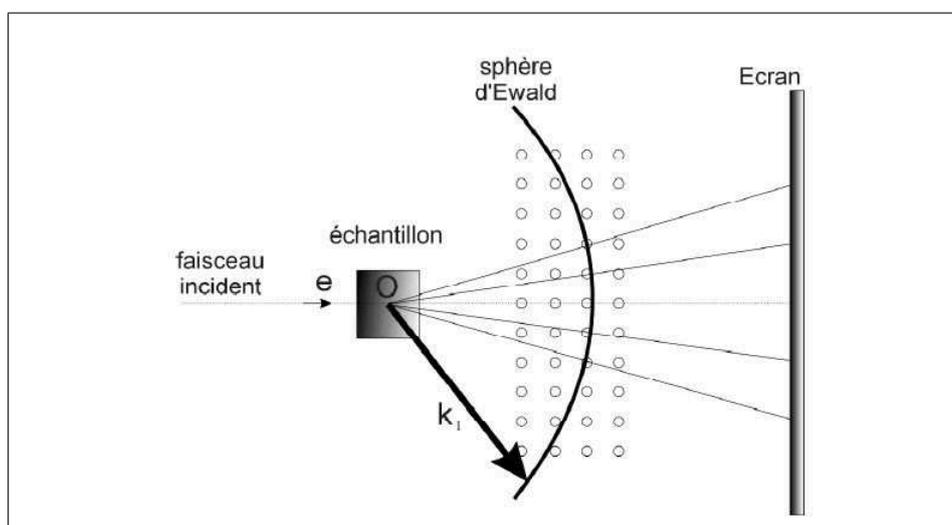
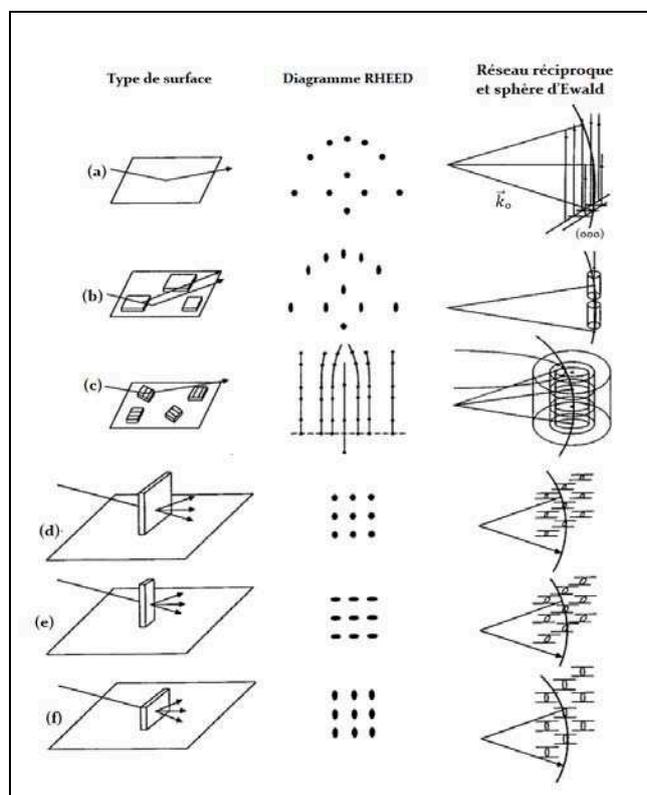


Figure A.5. – Schéma de la construction d'Ewald pour une expérience RHEED (*Vue dans le plan de croissance*).

Le diagramme RHEED contient, en plus de la tache spéculaire (partie du faisceau réfléchi directement ; n'ayant pas subi de diffraction) des figures de diffraction. Ces franges de diffraction ont une forme, taille, et intensité qui dépendent de la surface de l'échantillon ([figure A.6](#)).

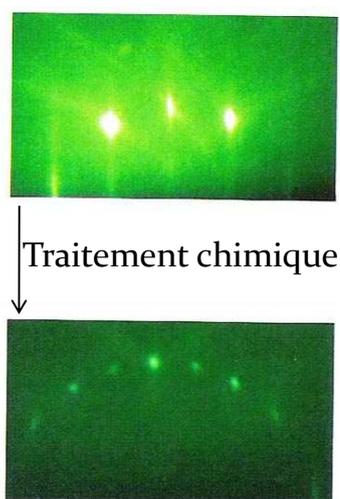
4. Épaisseur de matière déposée par un pulse laser.

La [figure A.6\(a\)](#) schématise le cas d'une surface parfaite (réseau bidimensionnel). Le réseau réciproque correspondant est un ensemble de droites orthogonales à cette surface. Théoriquement, le diagramme RHEED réalisé sur une telle surface devrait présenter de points répartis sur les arcs de cercles de Laüé ; puisque il résulte de l'intersection d'une sphère avec les lignes du réseau réciproque ([figure A.6\(a\)](#)).



a) Surface bidimensionnelle parfaite (infinie), b) Surface contenant des terrasses ayant une orientation aléatoire, c) Surface contenant des îlots tridimensionnels avec un contact particulier avec le substrat, d'orientation aléatoire avec de possibles transmissions d'électrons d) Surface avec des aspérités longues et larges e) Surface avec des aspérités longues et étroites f) Surfaces avec des aspérités courtes et larges. Les cas (d-f) sont dominés par une diffraction du faisceau transmis, l'élongation des taches de diffraction est produite par le facteur de forme des grains de la surface.

Figure A.6. – Diagrammes RHEED pour différents états de surface. Figures extraites et adaptées de [28].



Traitement chimique

Ces diagrammes RHEED ont été obtenus sur la surface d'un substrat de SrTiO_3 avant et après traitement dans un bain de $\text{NH}_4\text{F-HF}$ [22]. Ce traitement chimique fait diminuer la rugosité moyenne de 0,1 nm à 0,01 nm.

Figure A.7. – Exemple de diagrammes RHEED d'une surface très lisse.

Dans la technique RHEED, l'échantillon peut être animé d'une rotation autour de lui-même pour chercher des conditions de diffraction à différents azimuts, ce qui permet de caractériser la structure cristalline de la surface [23]. La [figure A.8](#) montre un schéma des clichés RHEED obtenus, selon différents azimuts, sur la surface d'un réseau cubique (réseau parfait). La [figure A.9](#) montre un exemple de diagrammes RHEED réalisés sous deux azimuts différents, sur la surface du substrat cubique d'oxyde du magnésium MgO. On voit clairement que la distance entre les lignes est beaucoup plus importante dans le cas de l'azimut [110]. Ce modèle permet de reconstruire la surface et remonter aux paramètres de maille dans le plan [23].

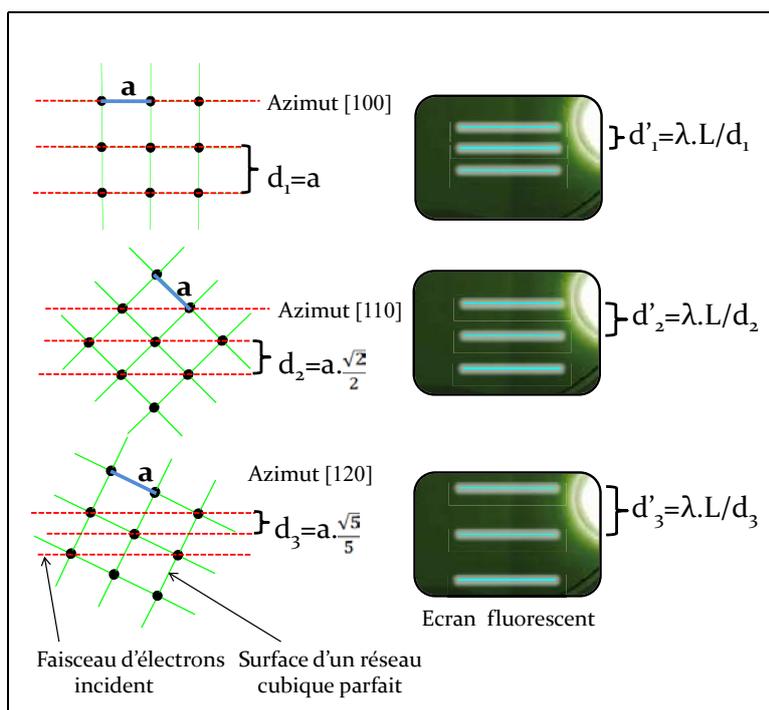


Figure A.8. – Distance entre les tâches RHEED pour différents azimuts. L est la distance séparant l'écran fluorescent de la surface étudiée, λ la longueur d'onde associée aux électrons.

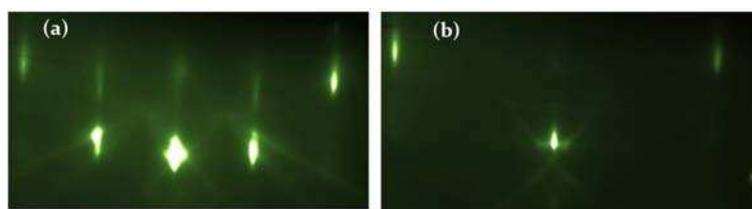


Figure A.9. – Diagrammes RHEED réalisés sur la surface du substrat MgO selon l'azimut [100] (a) et [110] (b).

A.2.1.1. Lignes de Kikuchi

Les lignes de Kikuchi sont le résultat d'une interaction élastique entre les électrons et la surface analysée. Ces lignes sont la preuve d'une surface de haute qualité cristalline et ont été observées à plusieurs reprises au cours de ce travail. Sur la [figure A.10](#) sont représentées deux images RHEED obtenues respectivement sur les deux surfaces du substrat STO et d'une couche mince de SRO. La surface de SRO présente des lignes de Kikuchi qui témoignent d'une grande qualité.

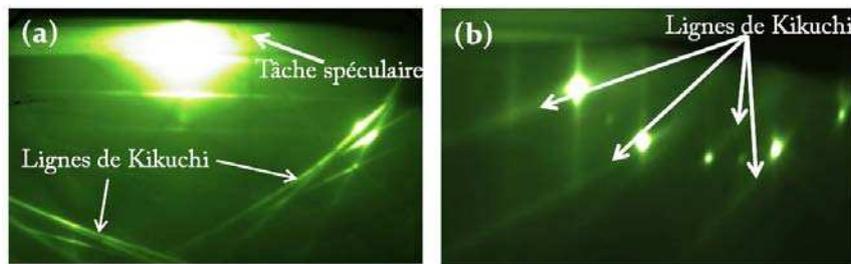


Figure A.10. – **a)** Diagramme RHEED correspondant à STO avant le dépôt, l'azimut est choisi aléatoirement pour mettre en évidence les lignes de Kikuchi. **b)** Diagramme RHEED réalisé sur le même substrat à l'azimut $[110]$ après avoir déposé 50 nm de SRO.

Le système RHEED utilisé (*KSA-400*) ne fonctionne qu'aux basses pressions ($p < 5 \times 10^{-6}$ mbar). Comme les dépôts ont été souvent effectués sous atmosphère d'oxygène, il était nécessaire d'interrompre le dépôt pour analyser la surface de l'échantillon par RHEED. Les électrons étaient accélérés par une tension maximale de 15 kV, cela correspond à une longueur d'onde d'environ 0,1 Å. Cette longueur d'onde est très inférieure aux paramètres de maille des matériaux étudiés ($a_{MgO} = 4,213$ Å) [12]. Le faisceau d'électron a un diamètre d'environ 0,5 nm.

A.2.2. Diffraction des rayons X

Nous avons utilisé cette technique pour analyser la structure des couches minces déposées et de déterminer si la couche est amorphe, polycristalline ou monocristalline. Dans le cas d'une couche cristallisée, la diffraction des rayons X permet de remonter à la structure cristalline (paramètres de maille, orientation, ...), de détecter les éventuelles phases secondaires, de déterminer la taille moyenne des cristallites, de déterminer la mosaïcité dans la couche, l'épaisseur de la couche en cas d'observation d'oscillations de Laue et de déterminer les relations d'épitaxie entre la couche et son substrat. Pour déterminer tous ces paramètres, nous avons utilisé différentes géométries d'analyse :

A.2.2.1. Configuration classique $\theta - 2\theta$

Dans ce mode de mesure, la source est fixe, l'échantillon et le détecteur sont couplés et se déplacent avec les vitesses angulaires respectives ω et 2ω afin de balayer la gamme angulaire 2θ souhaitée. Le pas et la vitesse du balayage sont définis par l'utilisateur. Les plans (hkl) parallèles au substrat sont placés successivement en condition de diffraction quand l'angle vérifie la loi de Bragg. Des raies de diffraction apparaissent sur le diagramme de diffraction. Leur nombre, leur position, leur profil, leur intensité, leur largeur à mi-hauteur ; sont autant de paramètres qu'il faut considérer pour analyser l'état dans lequel se trouve la couche mince. Dans une telle géométrie de mesure, il faut que la normale à la surface de l'échantillon à analyser soit parfaitement parallèle à la bissectrice des rayons incident et diffracté. Un découplage entre les mouvements du détecteur et de l'échantillon permet de vérifier cette condition. Au cours des mesures, le détecteur et l'échantillon sont couplés en tenant compte de ce décalage, c'est-à-dire $(\theta \pm \Delta\theta) - 2\theta$. De plus, si l'échantillon n'est pas dans le plan focal, un décalage en 2θ des pics est induit. Tous les diagrammes ont été corrigés en se basant sur le pic relatif au substrat (position de diffraction connue à l'état massif et répertoriée dans les fiches *JCPDS*).

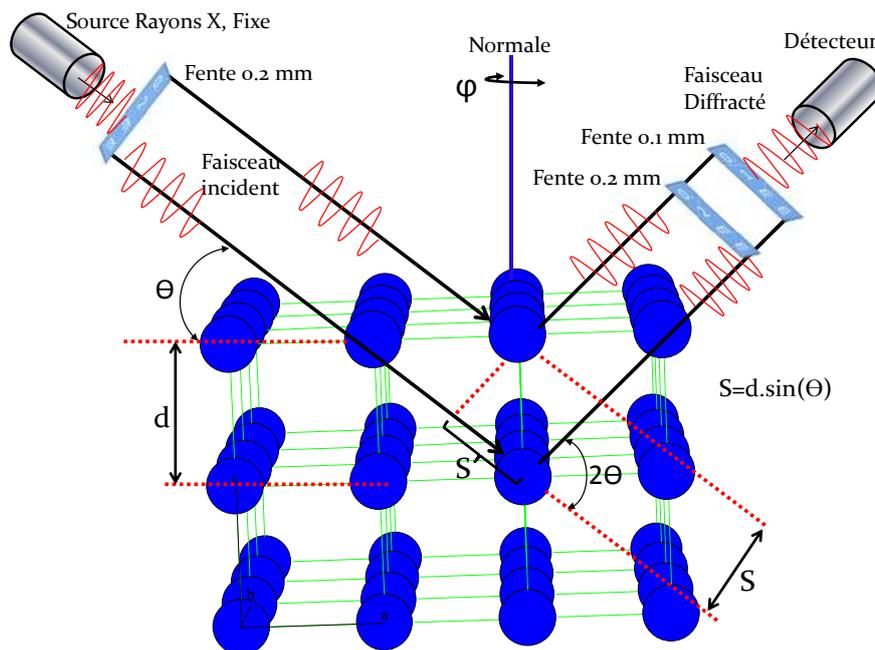


Figure A.11. – Schéma du diffractomètre deux cercles (φ et θ) utilisé. La distance entre atomes assimilés à des sphères est fictive. Avant chaque balayage en mode $\theta - 2\theta$ l'échantillon est tourné autour de la normale à sa surface (de 0 à 2π) afin de trouver l'angle φ qui correspond à la meilleure intensité. L'interférence est constructive si la différence de marche est un nombre entier de la longueur d'onde soit : $2S = n\lambda$.

À partir du diagramme $\theta - 2\theta$ on peut calculer la distance interréticulaire d_{hkl} en utilisant la relation de Bragg. Les largeurs à mi-hauteurs des pics observés indiquent la longueur

de cohérence de la couche selon la direction de croissance à savoir la taille moyenne des cristallites et qui peut être calculée à partir de la relation de Scherrer [28] :

$$D(\text{\AA}) = \frac{0,9 \lambda}{\cos \theta \cdot \sqrt{\Delta_2^2(2\theta) - \Delta_1^2(2\theta)}} \quad (\text{A.6})$$

avec :

- D [Å] taille des cristallites.
- λ [Å] la longueur d'onde des rayons X.
- θ [radians] position angulaire du pic considéré.
- Δ_1 [radians] la largeur à mi-hauteur du pic considéré.
- Δ_2 [radians] la largeur à mi-hauteur du pic relatif au substrat.

Le décalage du pic de diffraction par rapport à sa position angulaire connue dans le même matériau à l'état massif, renseigne le type des contraintes que subit la couche mince.

La géométrie $\theta - 2\theta$ ne permet pas de distinguer une couche texturée d'une couche épitaxiée, elle permet l'accès à la relation : $(hkl)_{couche} // (hkl)_{substrat}$ [23]. D'autres mesures sont nécessaires pour accéder à l'orientation dans le plan du substrat.

A.2.2.2. Balayage en ω

C'est une configuration $\omega - 2\theta$ permettant de mesurer la longueur de cohérence. Dans ce mode de mesure⁵, le détecteur est fixé à la position 2θ correspondant à un pic de diffraction relatif à une orientation de la couche mince (déterminée à partir du diagramme $\theta - 2\theta$), et c'est l'angle ω (entre l'échantillon et la source) qui varie. Il s'agit de balayer la gamme angulaire entre $[\frac{2\theta}{2} - \Delta\omega, \frac{2\theta}{2} + \Delta\omega]$. Ce balayage permet de déterminer la dispersion angulaire d'une famille de plans donnée. La largeur à mi-hauteur des pics obtenus donne une estimation quantitative de la mosaïcité de la couche selon la direction de croissance. Plus la largeur des raies est faible, meilleure est la qualité cristalline de la couche.

Ce mode de mesure renseigne sur l'angle de désorientation des grains autour de l'axe de croissance (figure A.12) (les cristallites séparés peuvent présenter de léger tilt entre eux selon la direction perpendiculaire au substrat). Dans la figure A.12 le grain numéro 1 contient des plans parfaitement parallèles au plan du substrat, il diffracte pour un angle d'incidence $\omega = 2\theta/2$. En revanche, le grain numéro 2 est constitué de plans faisant $0,5^\circ$ avec le plan du substrat, il diffracte donc pour un angle d'incidence $\omega = 2\theta/2 + 0,5^\circ$.

5. Mode aussi appelé *Rocking curve (RC)*.

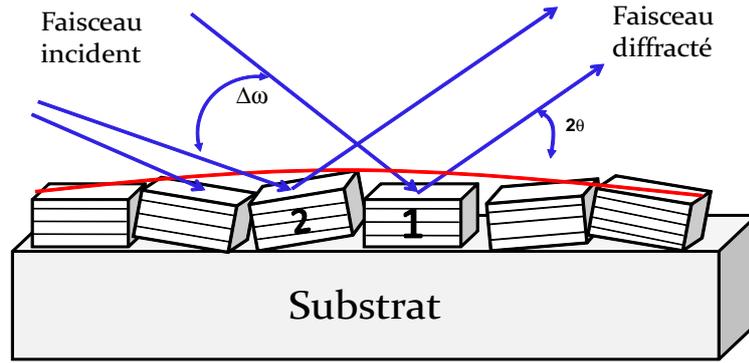


Figure A.12. – Mesure en mode *Rocking-curve* (2θ fixe- ω variable) permettant d'analyser l'orientation des plans non parfaitement parallèles au substrat (mosaïcité).

Différents appareils ont été utilisés en fonction du type de mesure. Pour les balayages en 2θ et en ω nous avons utilisé un diffractomètre *Siemens D5000* deux cercles, ayant une résolution de $0,001^\circ$. L'appareil est équipé d'une source $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). L'angle entre le rayon incident et le plan de l'échantillon (θ) a été varié systématiquement de 5 à 40° . Les balayages en ϕ , la réalisation de cartographies du réseau réciproque et les mesures en fonction de la température, ont été réalisées avec un diffractomètre quatre cercles de haute résolution (*Bruker D8 Discover*).

A.3. Détermination des épaisseurs

Les épaisseurs des couches ont été déterminées par deux méthodes :

A.3.1. Oscillations de Laüe

Les oscillations de Laüe sont obtenues dans le cas d'une couche de taille réduite et cohérente. L'intensité diffractée, dans ces conditions, est donnée par :

$$I = I_0 \frac{\sin^2(2\pi c N_c \sin \theta / \lambda)}{\sin^2(2\pi c \sin \theta / \lambda)} \quad (\text{A.7})$$

Où c le paramètre de maille, N_c le nombre de mailles selon la direction c , 2θ l'angle de diffraction et λ la longueur d'onde. L'épaisseur des couches minces est déduite de la différence angulaire entre les oscillations. Les maxima principaux permettent de calculer le paramètre de maille perpendiculaire au plan. Les maxima secondaires permettent de déterminer le nombre N_c de mailles selon la direction de croissance. À partir de l'épaisseur il est possible de calculer le taux de dépôt relatif au matériau considéré.

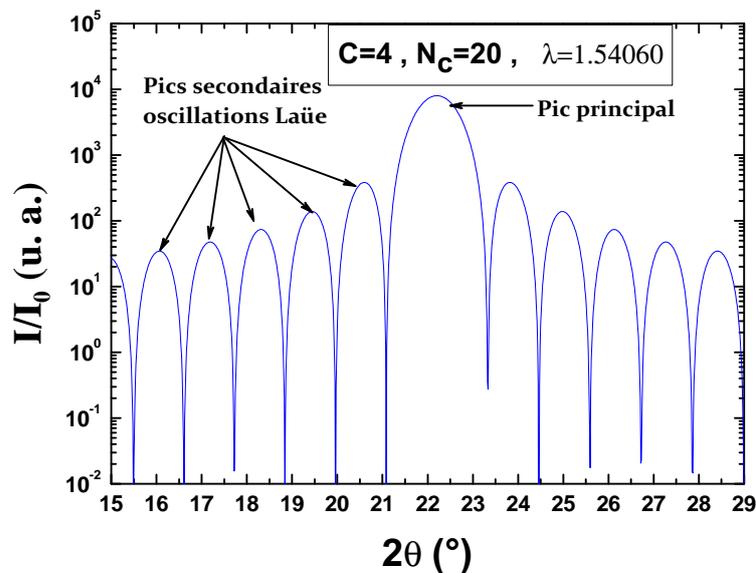


Figure A.13. – Représentation de l'équation A.7 en échelle semi-logarithmique montrant l'allure de I/I_0 en fonction de 2θ . λ et c sont en \AA . Mise en évidence des oscillations de Laüé.

A.3.2. Profilomètre

Le principe de cette technique consiste à masquer une partie du substrat lors du dépôt. La pointe de l'appareil balaye ensuite la surface de l'échantillon, la hauteur de la pointe est enregistrée et est visualisée sur l'écran de l'ordinateur. La hauteur de la marche correspond à l'épaisseur de l'échantillon.

Le profilomètre utilisé est de marque DEKTAK, il est plutôt adapté pour des épaisseurs micrométriques. Les couches minces mesurées par cette technique avaient une épaisseur d'au moins 400 nm. Comme nous l'avons vu précédemment, les couches minces élaborées par ablation laser présentent une dispersion en épaisseur, l'épaisseur étant maximale au centre du substrat. Pour tenir en compte ce facteur, plusieurs mesures ont été effectuées et seule leur valeur moyenne a été retenue.

A.4. Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est un terme qui recouvre les techniques de mesure de la réponse électrique linéaire d'un matériau donné, y compris les phénomènes liés aux électrodes, et d'analyse de cette réponse pour produire des informations sur les propriétés physico-chimiques du système étudié. Les méthodes utilisées peuvent être classées en trois principaux groupes suivant le type d'excitation électrique utilisée : marche ou rampe de potentiel, bruit

blanc ou tension alternative sinusoïdale qui est la plus utilisée. Cette dernière méthode, utilisée durant ce travail, consiste à appliquer aux bornes du système (matériau+électrodes) une tension sinusoïdale :

$$v(t) = V_m \cos(\omega t) \quad (\text{A.8})$$

Il en résulte alors un courant :

$$i(t) = I_m \cos(\omega t - \varphi) \quad (\text{A.9})$$

Avec : $I_m = I_m(\omega)$ et $\varphi = \varphi(\omega)$, $\omega = 2\pi f$. La grandeur $\zeta(t) = \frac{v(t)}{i(t)} = \frac{V_m \cos(\omega t)}{I_m \cos(\omega t - \varphi)}$ est une fonction du temps, qui par exemple prend une valeur infinie lorsque le courant $i(t)$ est nul.

La courbe de Lissajous (X, Y), qui consiste à représenter Y en fonction de X, permet de déterminer le rapport V_m/I_m et le déphasage φ . Les solides en général, et plus particulièrement sous forme de couches minces, contiennent des interfaces dont la réponse n'est pas fortement linéaire. L'amplitude de la tension excitatrice doit donc être suffisamment faible pour que le système puisse être considéré comme linéaire. Dans ce cas, l'impédance est indépendante de l'amplitude V_m .

On associe à la tension $v(t) = V_m \cos(\omega t)$, le nombre complexe v^* :

$$v^* = V_m \cdot e^{j\omega t} \quad (\text{A.10})$$

De même, on associe au courant $i(t) = I_m \cos(\omega t - \varphi)$, le nombre complexe i^* :

$$i^* = I_m \cdot e^{j(\omega t - \varphi)} = I_m \cdot e^{j\omega t} \cdot e^{-j\varphi} \quad (\text{A.11})$$

Le nombre complexe v^*/i^* définit l'impédance, on écrit alors :

$$Z = |Z| \cdot e^{j\varphi(\omega)} \quad (\text{A.12})$$

$|Z| = \frac{V_m}{I_m(\omega)}$ est son module, et $\varphi(\omega)$ son argument. Comme le montre la [figure A.14](#), l'impédance Z correspond, dans le plan complexe, à un vecteur de longueur $|Z|$ et faisant un angle φ avec l'axe des réels. Elle contient deux informations : le rapport de la tension maximale par l'intensité maximale ; le déphasage existant entre tension et courant instantanés. Ces deux grandeurs dépendent en général de la fréquence.

$$Z^* = Z_r + j \cdot Z_i \quad (\text{A.13})$$

$$|Z^*| = \sqrt{Z_r^2 + Z_i^2} \quad (\text{A.14})$$

$$\text{Re}(Z) = Z' = Z_r = |Z| \cos(\varphi) \quad (\text{A.15})$$

$$\text{Im}(Z) = Z'' = Z_i = |Z| \sin(\varphi) \quad (\text{A.16})$$

$$\tan \varphi = \frac{\sin \varphi}{\cos \varphi} = \frac{Im(Z)}{Re(Z)} \quad (\text{A.17})$$

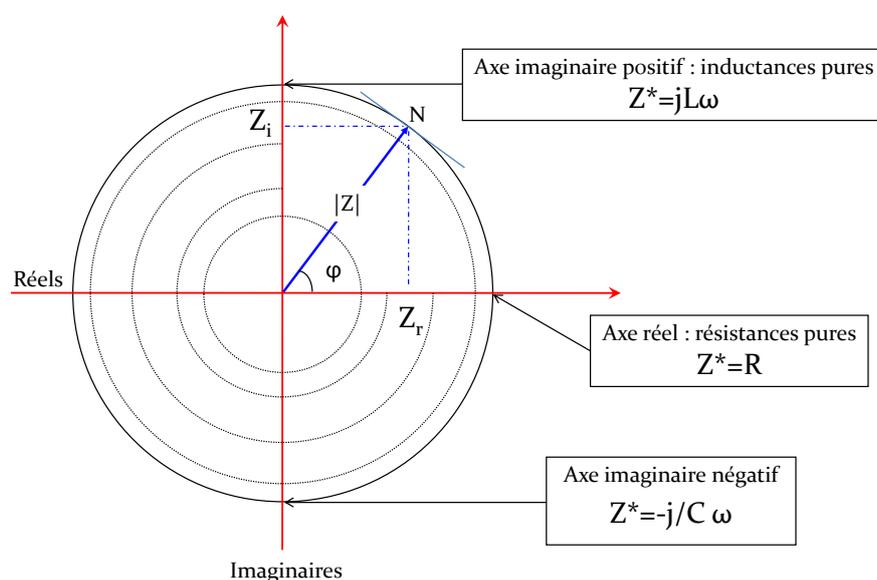


Figure A.14. – Composantes réelle et imaginaire du vecteur d'impédance Z dans le plan complexe.

La [figure A.14](#) montre que si la fréquence (ω) varie, l'extrémité N du vecteur impédance Z décrit dans le plan complexe une courbe caractéristique du système étudié.

Expérimentalement, la mesure se fait par un impédance-mètre dont le principe de fonctionnement est schématisé sur la [figure A.15](#). L'échantillon est placé dans une des branches du pont soumis à un signal électrique alternatif, les trois autres composantes du circuit Z_1 , Z_2 , Z_3 peuvent être de différentes natures telles que des résistances, des condensateurs ou des inductances, dont les valeurs sont ajustées de telle façon que le courant mesuré par l'ampèremètre A soit nul. La valeur de Z_x est alors déduite.

La spectroscopie d'impédance a été appliquée pour la première fois aux électrolytes solides à la fin des années soixante par J. Bauerle [24]. Cette méthode est particu-

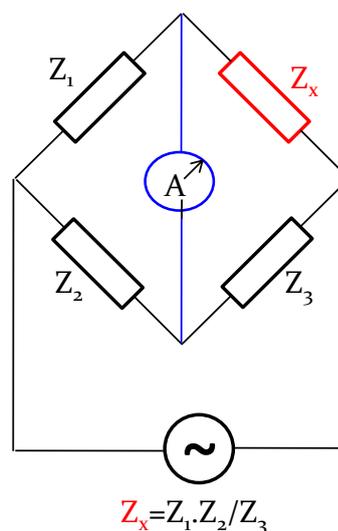


Figure A.15. – Principe de fonctionnement du spectromètre SOLARTRON.

lièrement adaptée pour séparer et identifier les différents phénomènes relatifs à l'électrolyte (cœur de l'échantillon) étudié et aux électrodes (interfaces), car ces derniers ne se manifestent pas à la même fréquence. En science des matériaux, les résultats obtenus en spectroscopie d'impédance, sont souvent représentés sous la forme de deux courbes : $\log(|Z|) = f_1(\log(\omega))$ et $\varphi = f_2(\log(\omega))$. Cette représentation s'est révélée extrêmement fructueuse car elle permet d'une part de rassembler pratiquement toutes les informations dans un seul diagramme et d'autre part, une identification visuelle aisée des éléments électriques équivalents de la cellule mesurée. Cependant, il existe d'autres façons de représenter les données en spectroscopie d'impédance.

L'impédance n'est pas la seule grandeur qui traduit la réponse d'un échantillon à un courant alternatif. Bien qu'elle soit usuellement mesurée, il peut être utile de procéder à des changements de variables pour représenter d'autres grandeurs dérivées comme :

- L'admittance $Y(\omega)$

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} \quad (\text{A.18})$$

- La permittivité $\varepsilon(\omega)$:

$$\varepsilon(\omega) = Y(\omega)/i\omega C_0 = \frac{1}{j\omega C_0 Z(\omega)} \quad (\text{A.19})$$

où C_0 est la capacité de la cellule à vide.

- Le modulus $M(\omega)$:

$$M(\omega) = j\omega C_0 Z(\omega) = \frac{j\omega C_0}{Y(\omega)} \quad (\text{A.20})$$

À partir de ces différentes représentations, il est aussi possible d'identifier chaque élément R-C et de l'attribuer à une région spécifique de l'échantillon étudié. Les valeurs des résistances et capacités sont alors accessibles [25].

Ci-dessous nous donnons un exemple où la spectroscopie d'impédance a été utilisée pour trouver l'origine d'une permittivité géante⁶ observée dans $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [26]. Comme le montre la [figure A.16](#), deux demi-cercles ont été observés, la réponse diélectrique à basses fréquences étant dominée par les joints de grains. Ces résultats ont été expliqués par le modèle IBLC qui est un circuit de grains semi-conducteurs combiné à des joints de grains isolants, conduisant à la formation d'une barrière de Schottky aux interfaces.

6. Une permittivité d'environ 420 000.

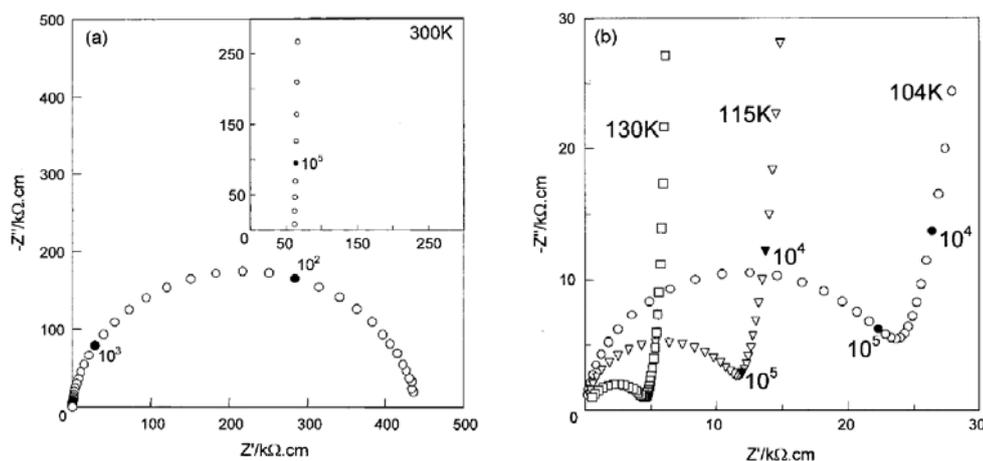


Figure A.16. – Diagrammes d'Argand pour différentes températures, extrait de [26].

A.4.1. Avantages et inconvénients

La spectroscopie d'impédance est devenue un outil très utilisé en sciences des matériaux parce qu'elle est facile à mettre en œuvre. De plus, les résultats de cette technique peuvent souvent être corrélés rapidement avec des variables ou des processus physico-chimiques tels que : transport de masse, vitesse de réaction, corrosion, propriétés diélectriques, défauts, microstructure, influence de la composition, mobilité et concentration des espèces mobiles, ... etc.

Nous avons vu dans le premier chapitre, que la polarisation diélectrique peut avoir différentes origines qui sont parfois difficiles à distinguer. La spectroscopie d'impédance peut être utilisée pour sonder ces mécanismes, mais une large gamme de températures et de fréquences est souvent nécessaire pour distinguer les différentes contributions.

Les inconvénients de la spectroscopie d'impédance sont principalement dus aux ambiguïtés lors de l'interprétation des résultats car, d'une part, un circuit équivalent constitué d'un nombre fini d'éléments idéaux (R, L, C) peut être inadapté pour modéliser la réponse du système. D'autre part, un circuit équivalent n'est pas unique⁷.

A.4.2. Appareils utilisés

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé l'impédancemètre SOLARTRON SI-1260 fonctionnant pour des fréquences comprises entre 5 μ Hz et 32 MHz. Cet appareil permet aussi de générer une tension continue additionnelle, V_{DC} , allant de -40 V à +40 V, ce qui permet

7. Un circuit équivalent comprenant 3 (ou plus) éléments peut être réarrangé de multiple façons avec des valeurs différentes pour les éléments et toujours posséder la même impédance.

l'étude en mode statique (courbes C-V). La tension alternative de mesure, V_{AC} , a été fixée constante et égale à 50 mV.

Les électrodes supérieures de platine ont été déposées par ablation laser, en utilisant un masque métallique.

Les échantillons ont été chauffés et refroidis dans un petit four (LINKAM-TS600) ayant un gradient thermique faible. La température de l'échantillon est déterminée avec une précision de 0,1 K. À basse température, les mesures sont aussi possibles grâce à une pompe de refroidissement (LINKAM-LNP) couplée au système et reliée à un circuit d'azote liquide.

Les échantillons mesurés sont assimilés à des condensateurs plans. Les propriétés diélectriques dont la permittivité relative ε_r et les pertes diélectriques ($\tan \delta$) sont mesurées en utilisant l'impédancemètre contrôlé par ordinateur via un code écrit sous MatLab. La permittivité relative étant le rapport entre la capacité C d'un condensateur contenant le matériau diélectrique et celle du même condensateur à vide :

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (\text{A.21})$$

La permittivité relative est calculée à partir de la mesure de la capacité, grâce à la relation suivante :

$$\varepsilon_r = \frac{e.C}{s.\varepsilon_0} \quad (\text{A.22})$$

Où e représente l'épaisseur ; s la surface de l'électrode ; C la capacité mesurée et ε_0 la permittivité du vide.

Annexe B

Analyse de données et autres résultats

B.1. Bibliographie sur les composés à structure TTB

LE RÉSUMÉ LE NOMBRE de publications parues [Tableau B.1](#) depuis une dizaine d'années concernant les composés de structure TTB, en recherchant par les mots clés « *tetragonal tungsten bronze* » ou « *tetragonal tungsten bronze and thin film* ». Aujourd'hui, selon les ressources bibliographiques disponibles, les TTB ferroélectriques les plus étudiés sont : $\text{Sr}_{5-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ (SBN), $\text{Ba}_{4+x}\text{Na}_{2-2x}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ (BNN), $\text{Pb}_{5-x}\text{K}_{2x}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ (PKN) et $\text{K}_{6-x-y}\text{Li}_{4+x}\text{Nb}_{10+y}\text{O}_{30}$ (KLN).

Base de données \ Mot clé	Nombre de publications	
	<i>(tetragonal tungsten bronze)</i>	<i>(tetragonal tungsten bronze and thin film)</i>
AIP	46	02
American Chemical Society	06	00
APS	16	00
ArXiv	08	00
DOAJ	08	00
Electrochemical Society Digital Library	04	00
Google patents	01	00
IOP	62	16
Nature	00	00
Office Européen des Brevets (OEB)	00	00
Priorsmart	01	00
Pubmed	14	00
Royal Society of chemistry	673	183
Science	00	00
Science Directe	1 719	09
Springerlink	07	00
Surfip	03	00
Wiley Online Library	26	00
Total	2593	210

Table B.1. – Ressources bibliographiques disponibles en fonction du mot clé.

Les paramètres structuraux de la phase PKN affinée à 81 K par Sciau *et al.* [32] sont récapitulés dans le [Tableau B.2](#).

Atome	x	y	z	$B_{iso}[\text{\AA}^2]$
K	0,987000	0,500000	0,329000	1,200000
K	0,160000	0,500000	0,000000	1,200000
K	0,358000	0,500000	0,500000	1,200000
K	0,252600	0,500000	0,250800	0,800000
Pb	0,035600	0,500000	0,323600	1,200000
Pb	0,199300	0,500000	0,988400	1,200000
Pb	0,339500	0,500000	0,472500	1,200000
Pb	0,252600	0,500000	0,250800	0,800000
Nb	0,000000	0,000000	0,000000	0,300000
Nb	0,500900	0,000000	0,000000	0,300000
Nb	0,108700	0,000000	0,179100	0,300000
Nb	0,397900	0,000000	0,138200	0,300000
Nb	0,181500	0,000000	0,393700	0,300000
Nb	0,323400	0,000000	0,106600	0,300000
O	0,979000	0,500000	0,000000	0,400000
O	0,986000	0,500000	0,500000	0,400000
O	0,104000	0,500000	0,194000	0,400000
O	0,375000	0,500000	0,324000	0,400000
O	0,182000	0,500000	0,402000	0,400000
O	0,304000	0,500000	0,121000	0,400000
O	0,074000	0,000000	0,079000	0,400000
O	0,220000	0,000000	0,181000	0,400000
O	0,005000	0,000000	0,214000	0,400000
O	0,138000	0,000000	0,289000	0,400000
O	0,061000	0,000000	0,416000	0,400000
O	0,210000	0,000000	0,500000	0,400000
O	0,275000	0,000000	0,000000	0,400000
O	0,424000	0,000000	0,071000	0,400000
O	0,336000	0,000000	0,210000	0,400000
O	0,275000	0,000000	0,357000	0,400000
O	0,411000	0,000000	0,425000	0,400000

Table B.2. – Coordonnées atomiques de PKN à 81 K, dans le groupe d'espace $Cm2m$ d'après [32].

B.2. Diagrammes DRX

Les cartographies du réseau réciproque réalisées autour des nœuds (102) et ($\bar{1}$ 02) de la couche de GKN sont représentées sur la [figure B.1](#).

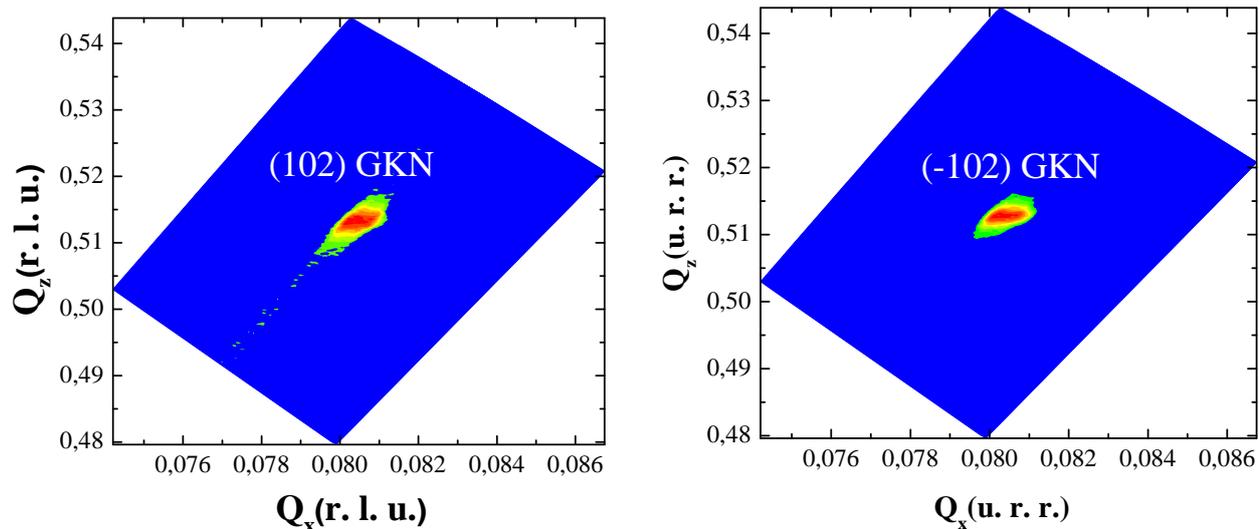


Figure B.1. – Cartographies du réseau réciproque pour l'hétérostructure GKN(270 nm)/SRO(50 nm)/STO(0,5 mm).

Lors des études de la couche mince de GKN, la température a varié de 26 à 500°C. Les diagrammes obtenus à différentes températures sont reportés sur la [figure B.2](#). On remarque une dilatation de la maille. Il n'y a pas de transition de phase dans la gamme de température étudiée.

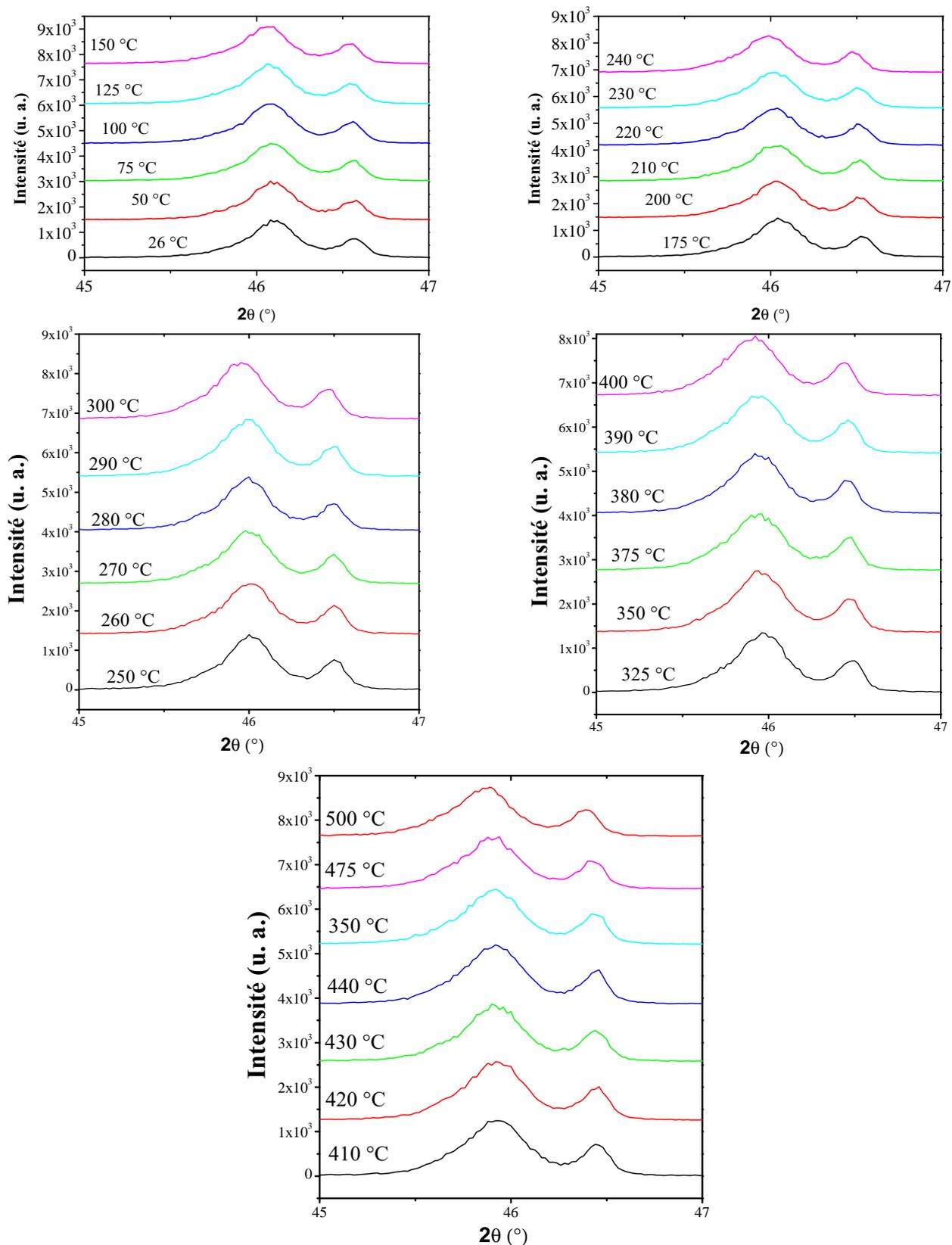


Figure B.2. – Évolution des diagrammes de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ de la couche mince GKN(270nm)/SRO(50nm)/MgO en fonction de la température. Sur les diagrammes les indices des pics sont : (002)SRO à gauche et (002)GKN à droite.

B.3. Simulation des diffractogrammes des superréseaux

L'intensité diffractée est proportionnelle au carré de l'amplitude de l'onde diffractée et s'écrit sous la forme :

$$I(\theta) = Q(\theta)|A(\theta)|^2 \quad (\text{B.1})$$

avec : $A(\theta)$ l'amplitude diffractée et $Q(\theta)$ facteur correctif tenant compte de la polarisation, de la vitesse de passage de la sphère d'Ewald du nœud du réseau réciproque (facteur de Lorentz), de l'absorption et de la géométrie de l'expérience. Ce terme interviendra uniquement dans le cas de la simulation numérique et a pour expression :

$$Q(\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \frac{1}{\sin(2\theta)} \frac{1}{\sin(\theta)} \left(1 - e^{-2\mu t / \sin \theta}\right) \quad (\text{B.2})$$

où $\frac{1+\cos^2(2\theta)}{2}$ est le facteur de polarisation pour un rayonnement primaire non polarisé. $\frac{1}{\sin(2\theta)}$ est le facteur de Lorentz et $\frac{1}{\sin(\theta)}$ un facteur géométrique. $1 - e^{-2\mu t / \sin \theta}$ est le facteur d'absorption où μ est le coefficient d'absorption et t l'épaisseur totale de l'échantillon.

Une couche mince orientée est un arrangement de plans réticulaires parallèles. Ce qui permet d'écrire ¹ :

$$A(\theta) = \sum_j f(x_j) e^{i\Phi_j(\theta)} \quad (\text{B.3})$$

où x_j la position du $j^{\text{ième}}$ plan, $f(x_j)$ le facteur de structure de ce $j^{\text{ième}}$ plan. Φ_j la phase de l'onde diffractée par le $j^{\text{ième}}$ plan (de côté x_j) par rapport à la phase de l'onde diffractée en surface, considérée ici comme origine des phases.

$$\Phi_j(\theta) = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = \left(\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}\right) x_j \quad (\text{B.4})$$

où δ est la différence de marche entre deux points diffusants quelconques, situés dans deux plans consécutifs. L'équation B.4 montre que le déphasage de l'onde diffusée par un plan est simplement donné par la profondeur x_j .

Macroscopiquement un superréseau peut être décomposé en N^2 « cellules élémentaires ». L'amplitude diffractée (équation B.3) peut donc être décomposée sous la forme d'une double somme (k et j) :

$$A(\theta) = \sum_k \sum_j f_j^k(\theta) e^{i\Phi_j^k(\theta)} \quad (\text{B.5})$$

avec k indice sur les N cellules élémentaires, j l'indice d'un plan réticulaire, dans une cellule élémentaire. C'est l'indice qui décrit les N_1 mailles de BT et N_2 mailles de GKN. Cela permet

1. Le calcul est mené dans l'espace direct.
2. N est dans notre cas le nombre de périodes.

d'écrire la phase (équation B.4) comme suit :

$$\Phi_j^k(\theta) = (k-1)\Phi_0 + \varphi_j \quad (\text{B.6})$$

avec $\Phi_0 = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \Lambda$ et $\varphi_j = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} z_j$ où z_j est la profondeur dans la « cellule élémentaire » considérée. D'autre part, il faut noter que le facteur de structure du $j^{\text{ième}}$ plan est toujours le même quelle que soit la « cellule élémentaire » considérée, c'est à dire : $f_j^k(\theta) = f_j^1(\theta)$. L'amplitude diffractée (équation B.3) dans ces conditions devient :

$$A(\theta) = \sum_k e^{i(k-1)\Phi_0} \sum_j f_j^1(\theta) e^{i\varphi_j} \quad (\text{B.7})$$

L'intensité diffractée, proportionnelle au carré de l'amplitude, devient :

$$I(\theta) = Q(\theta) \left| \sum_{k=1}^N e^{i(k-1)\Phi_0} \right|^2 |F_{CE}|^2 \quad (\text{B.8})$$

avec $F_{CE} = \sum_j f_j^1(\theta) e^{i\varphi_j}$ le facteur de structure d'une cellule élémentaire³. Lorsque N est très grand, le facteur de forme est équivalent à des pics de Dirac à chaque fois que la condition $\frac{\Phi_0(\theta)}{2} = n\pi$ est vérifiée. Ce qui permet de retrouver la formule de Bragg pour superréseaux :

$$2\Lambda \sin \theta_n = n\lambda \quad (\text{B.9})$$

Où n est l'ordre de diffraction, Λ est la périodicité du superréseau, θ_n est la position angulaire du pic satellite d'ordre n .

Pour le calcul de F_{CE} , il suffit de considérer les deux facteurs de structures des deux blocs⁴ de GKN et de BT dans une même période (F_{BT} et F_{GKN}).

Lorsque on se déplace selon l'axe c , le déphasage est donné dans le cas de BT par :

$$\varphi_{BT} = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} d_{BT} \quad (\text{B.10})$$

En considérant l'origine des phases ($\varphi = 0$) sur le centre de gravité du bloc, le facteur de structure du bloc s'écrit :

$$F_{BT} = f_{BT} \frac{\sin\left(N_{BT} \frac{\varphi_{BT}}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\varphi_{BT}}{2}\right)} \quad (\text{B.11})$$

où f_{BT} est le facteur de structure d'une maille élémentaire de BT. Nous obtenons la même expression pour le facteur de structure du bloc de GKN.

Le facteur de structure d'une cellule élémentaire entière, en considérant l'origine des phases

3. Une cellule élémentaire est constituée de N_1 mailles de GKN et N_2 mailles de BT.

4. Bloc : l'ensemble de maille d'un même matériau dans la même cellule élémentaire. Dans une période existe un bloc de GKN et un bloc de BT. Dans un bloc de GKN existe plusieurs mailles GKN.

sur le centre de gravité du bloc de BT, peut être donné par :

$$F_{CE} = F_{GKN} + F_{BT} \cos\left(\frac{4\pi\Lambda \sin\theta}{2\lambda}\right) \quad (\text{B.12})$$

Pour expliciter les deux facteurs de structure des mailles élémentaires de GKN et de BT (f_{GKN} et f_{BT}), il est indispensable de connaître avec précision, la position des atomes dans la maille et leurs facteurs de forme. Pour la maille de BT, f_{BT} s'écrit⁵ :

$$f_{BT} = (f_{Ba} + f_O) + (f_{Ti} + 2f_O) \cos\left(\frac{\varphi_1}{2}\right) \quad (\text{B.13})$$

Où f_{Ba} le facteur de diffusion atomique du baryum (Ba). Quant à GKN, il y a beaucoup plus d'atomes dans la maille (46 atomes). Pour procéder à la détermination de son facteur de structure, nous nous sommes référés aux résultats d'affinement structural, récapitulés dans le [Tableau 3.1](#). À partir de ce tableau, nous prenons en compte la position de l'atome (z) et son occupation. La formule permettant de calculer le facteur de structure consiste à sommer sur tous les atomes de la maille, avec leur occupation et déphasage (z).

$$f_{GKN} = \sum_{m=1}^{46} f_m \cos(2\pi\varphi_{GKN}) \quad (\text{B.14})$$

avec f_m le facteur de diffusion atomique de l'atome m et $\varphi_{GKN} = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} d_{GKN} z_m$. À partir de cette expression le facteur de structure a été déterminé en fonction de l'angle 2θ , via Matlab. Nous traçons sur la [figure B.3](#) le carré du facteur de structure calculé en fonction de 2θ , pour la maille de GKN dans le cas où celle-ci est orientée [001]. Ce résultat est en très bon accord⁶ avec le diffractogramme mesuré sur la cible de GKN à l'état massif ([figure 3.1](#)). Par ailleurs, le profil très large des raies est typique d'un facteur de structure, c'est pour cela qu'il est très important de prendre en compte le terme correctif $Q(\theta)$.

5. La maille de BT est constituée de :

- Un atome de Ba et un atome de O ayant un déphasage nul ($z = 0$ ou 1).
- Deux atomes d'oxygène et un atome de Ti, ayant un déphasage se calculant avec la profondeur $z = 1/2$.

6. Le facteur de structure de GKN (f_{GKN}) montre trois maxima correspondant aux réflexions (00ℓ) GKN. Leurs positions angulaires coïncident avec celles du diffractogramme expérimental. En outre, la raie indexée (001) est plus intense que la raie (002) plus intense que la raie (003) .

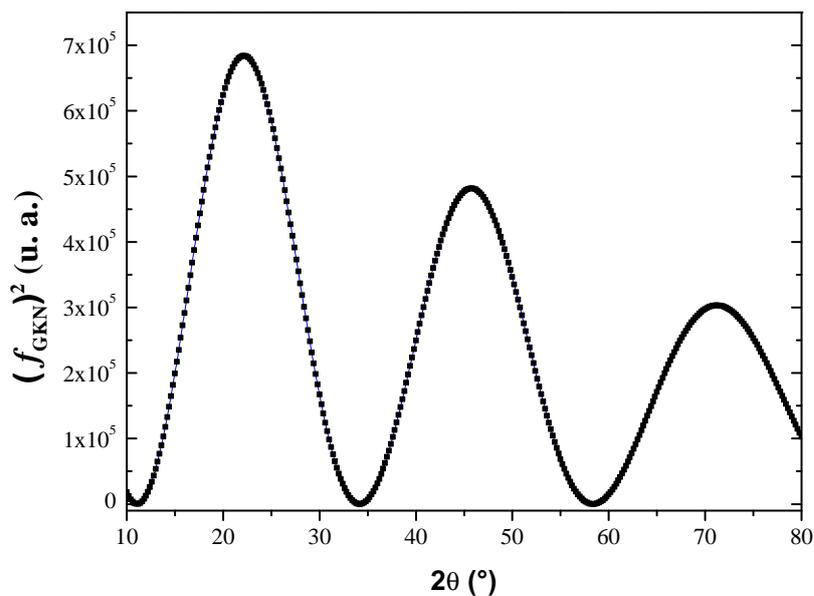


Figure B.3. – Facteur de structure calculé pour le composé GKN orienté [001].

Les facteurs de diffusion atomique ont été extraits à l'aide du logiciel CrysCal implanté dans FullProf. Sur la [figure B.4](#) nous reportons l'exemple du Gd et du K. Ces courbes montrent que le facteur de diffusion est proche du numéro atomique pour les très faibles valeurs de 2θ . Le facteur de diffusion décroît très rapidement avec l'angle d'incidence du rayonnement, ce qui explique en partie la diminution de l'intensité diffractée aux grands angles.

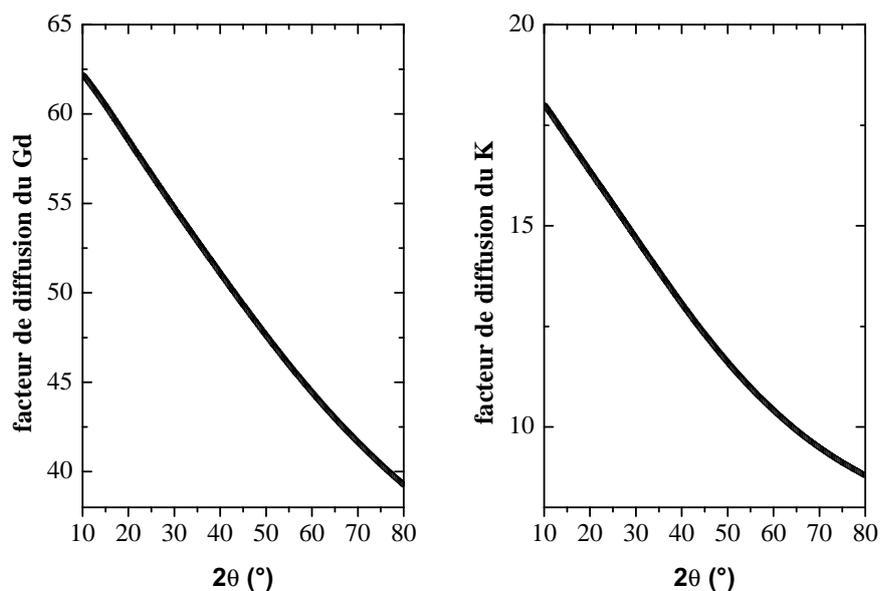


Figure B.4. – Facteurs de diffusions calculés en utilisant le logiciel CryCal pour les atomes de Gd et K respectivement.

L'intensité diffractée⁷ par un superréseau s'écrit finalement :

$$I(\theta) = \Gamma \left| f_{BT} \frac{\sin^2 \left(\frac{2\pi N_{BT} d_{BT} \sin \theta}{\lambda} \right)}{\sin^2 \left(\frac{2\pi d_{BT} \sin \theta}{\lambda} \right)} + f_{GKN} \frac{\sin^2 \left(\frac{2\pi N_{GKN} d_{GKN} \sin \theta}{\lambda} \right)}{\sin^2 \left(\frac{2\pi d_{GKN} \sin \theta}{\lambda} \right)} \cos \left(\frac{4\pi \Lambda \sin \theta}{2\lambda} \right) \right|^2 \quad (\text{B.15})$$

avec

$$\Gamma = Q(\theta) \frac{\sin^2 \left(\frac{2\pi N \Lambda \sin \theta}{\lambda} \right)}{\sin^2 \left(\frac{2\pi \Lambda \sin \theta}{\lambda} \right)} \quad (\text{B.16})$$

Pour la simulation sont requis : le nombre de mailles de BT et de GKN dans la période (N_{BT} , N_{GKN}), le nombre de périodes (N) et les distances interréticulaires d_{BT} et d_{GKN} des deux constituants. Dans le but de tenir compte des asymétries et intensités des diffractogrammes expérimentaux, le programme ajuste les nombres N_{BT} et N_{GKN} pour obtenir une valeur minimale du facteur d'accord R .

$$R = \frac{\sum_{pics\ satellites} |I_{observée}(\theta) - I_{calculée}(\theta)|}{\sum_{pics\ satellites} I_{observée}(\theta)} \quad (\text{B.17})$$

La sommation se fait sur les pics satellites. Cette méthode ne s'est pas révélée efficace pour l'ajustement de l'intensité et du profil des pics satellites (figure 5.19). En réalité les valeurs de N_{BT} et N_{GKN} permettant la meilleure simulation sont bien celles rentrées par l'utilisateur, et qui sont déterminées avec précision à partir des taux de dépôt. Le programme apporte de très légères modifications à ces nombres, mais cette étape se révèle essentielle en cas d'erreur d'estimation de ces valeurs.

7. Seule la partie réelle est prise en compte.

Bibliographie

- [1] RW. Schwartz, Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2325–2340. [219](#), [220](#)
- [2] A. Richardt, I. Richardt, Les évaporations sous vide : théorie et pratique, Ed. in Fine, 2000. [220](#), [221](#), [222](#), [226](#), [277](#)
- [3] K. Develos-Bagarinao, H. Yamasaki, Y. Nakagawa, K. Endo, Relationship between composition and surface morphology in YBCO films deposited by large-area PLD, *Phys. C Supercond.* 412–414, Part 2 (2004) 1286–1290. [220](#)
- [4] K.R. Mavani, D.S. Rana, S.K. Malik, J.H. Markna, R.N. Parmar, D.G. Kuberkar, et al., Growth-parameters-dependent magnetoresistance in pulsed-laser-deposited $(La_{0.5}Pr_{0.2})Ba_{0.3}MnO_3$ thin films, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 086111. [220](#)
- [5] P.R. Willmott, J.R. Huber, Pulsed laser vaporization and deposition, *Rev. Mod. Phys.* 72 (2000) 315–328. [221](#)
- [6] F. Le Marrec, Croissance, étude structurale et spectroscopie Raman de films minces et superréseaux d’oxydes ferroélectriques basés sur $PbTiO_3$ et $BaTiO_3$, Amiens, 2000. [221](#)
- [7] M. Esteve, F. Castaño, F.J. Castaño, B. Vögeli, Pulsed laser deposited $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ thin films : on the structural effects leading from amorphous to epitaxial growth, *J. Non-Cryst. Solids.* 287 (2001) 1–4. [221](#)
- [8] M. Koubaa, A.M. Haghiri-Gosnet, R. Desfeux, P. Lecoeur, W. Prellier, B. Mercey, Crystallinity, surface morphology, and magnetic properties of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ thin films : An approach based on the laser ablation plume range models, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 5227–5235. [221](#), [226](#)
- [9] R. Eason, Pulsed Laser Deposition of Thin Films : Applications-Led Growth of Functional Materials, John Wiley & Sons, 2007. [223](#), [226](#)
- [10] K.-R. Chen, J.N. Leboeuf, R.F. Wood, D.B. Geohegan, J.M. Donato, C.L. Liu, et al., Mechanisms affecting kinetic energies of laser-ablated materials, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surfaces Films.* 14 (1996) 1111–1114. [225](#)

- [11] J. Dho, N.H. Hur, I.S. Kim, Y.K. Park, Oxygen pressure and thickness dependent lattice strain in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ films, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 7670–7674. [225](#), [227](#)
- [12] P.R. Willmott, Deposition of complex multielemental thin films, *Prog. Surf. Sci.* 76 (2004) 163–217. [225](#), [233](#)
- [13] M.J. Montenegro, C. Clerc, T. Lippert, S. Müller, P.R. Willmott, A. Weidenkaff, et al., Analysis of the plasma produced by pulsed reactive crossed-beam laser ablation of $La_{0.6}Ca_{0.4}CoO_3$, *Appl. Surf. Sci.* 208–209 (2003) 45–51. [225](#)
- [14] S. Canulescu, T. Lippert, A. Wokaun, M. Döbeli, A. Weidenkaff, R. Robert, et al., The effect of the fluence on the properties of La–Ca–Mn–O thin films prepared by pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 8174–8178. [226](#)
- [15] M. Ziese, H.C. Semmelhack, K.H. Han, Strain-induced orbital ordering in thin $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ films on $SrTiO_3$, *Phys. Rev. B.* 68 (2003) 134444. [226](#)
- [16] H.S. Kim, H.S. Kwok, Correlation between target-substrate distance and oxygen pressure in pulsed laser deposition of $YBa_2Cu_3O_7$, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 2234–2236. [227](#)
- [17] D.B. Geohegan, Fast intensified-CCD photography of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ laser ablation in vacuum and ambient oxygen, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 2732–2734. [227](#)
- [18] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Wiley, New York, 1996. [227](#), [228](#)
- [19] D.B. Chrisey, G.K. Hubler, *Pulsed laser deposition of thin films*, J. Wiley, New York, 1994. [227](#)
- [20] W. Kautek, B. Roas, L. Schultz, Formation of YBaCu oxide thin films by pulsed laser deposition : A comparative study in the UV, visible and IR range, *Thin Solid Films.* 191 (1990) 317–334. [227](#)
- [21] Walter Borchardt-Ott translated by Robert O. Gould, *Crystallography - An Introduction*, Third edition, Springer Heidelberg Dordrecht London New York, Berlin, n.d. [228](#)
- [22] C. Hubault, *Contrôle de la structure en domaines dans des superréseaux ferroélectriques bicolores et tricolores*, Amiens, 2011. [231](#)
- [23] Z.L. Wang, *Reflection Electron Microscopy and Spectroscopy for Surface Analysis*, Cambridge University Press, 2005. [228](#), [232](#), [235](#)
- [24] J.E. Bauerle, Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method, *Solid State Communications.* 7 (1969) 2657. [239](#)
- [25] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*, Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, 2005. [240](#)
- [26] D.C. Sinclair, T.B. Adams, F.D. Morrison, A.R. West, $CaCu_3Ti_4O_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor, *Applied Physics Letters.* 80 (2002) 2153–2155. [240](#), [241](#), [278](#)

- [27] M.E. Lines, A.M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Oxford University Press, 1977. [229](#)
- [28] A. Guinier, Théorie et technique de la Radiocristallographie, Dunod, 1956. [231](#), [235](#), [277](#)
- [29] L.W. Martin, Y.-H. Chu, R. Ramesh, Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films, Materials Science and Engineering : R : Reports. 68 (2010) 89–133. [223](#)
- [30] J.H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y.L. Li, et al., Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO₃, Nature. 430 (2004) 758–761 [228](#)
- [31] T.P. Niesen, M.R.D. Guire, Review : Deposition of Ceramic Thin Films at Low Temperatures from Aqueous Solutions, Journal of Electroceramics. 6 (2001) 169–207. [219](#)
- [32] P. Sciau, G. Calvarin, J. Ravez, Structures des phases paraélectrique et ferroélectrique de Pb₂KNb₅O₁₅, Acta Crystallographica Section B Structural Science. 55 (1999) 459–466. doi :10.1107/S0108768198017984. [244](#), [245](#), [264](#)

Index

- Échantillon oxydé, [169](#)
- Accordabilité, [13](#), [37](#)
- Amorphe, [3](#), [104](#), [225](#), [233](#)
- Angle de contact, [35](#)
- Basculement ferrorésistif, [158](#)
- Bermstrahlung, [221](#)
- Champ de dépolarisation, [7–9](#), [40](#), [54](#)
- Classification d'Ehrenfest, [25](#)
- Compliance, [155](#), [157](#), [166](#)
- Couches métalliques, [53](#)
- Courants de fuite, [53](#), [152](#), [153](#), [183](#)
- Courbes de Lissajous, [238](#)
- Cristal, [3](#)
- Cristal liquide, [4](#)
- Domaines ferroélectriques, [7](#), [40](#), [210](#)
- Effet Jahn-Teller, [55](#)
- Enthalpie de transition de phase, [24](#)
- Facteur de structure, [249](#)
- FeRAM, [154](#)
- Ferroélectrique dur, [7](#)
- Fonction de Langevin, [11](#)
- Formule de Clausius-Mossotti, [15](#)
- Fréquences optiques, [9](#), [11](#)
- Gap optique, [182](#)
- Groupe d'espace, [4](#)
- L'oxyde de magnésium, [59](#)
- La spectroscopie d'impédance, [237](#)
- Lacunes d'oxygène, [91](#), [141](#), [152](#), [153](#), [157](#),
[167–169](#), [172](#)
- Logiciels
 - FullProf, [83](#), [85](#), [251](#)
 - LabView, [224](#)
 - Le CODE, [179](#)
 - Le CrysCal, [251](#)
 - MatLab, [22](#), [242](#), [250](#)
- Mémoires Flash, [153](#)
- Matériau LSCO, [55](#)
- Matériau SRO, [62](#)
- Mesure d'impédance, [239](#)
- Mosaïcité, [235](#)
- Nature du gap, [182](#)
- Opération RESET, [154](#)
- Opération SET, [154](#)
- Paraélectriques, [5](#)
- Permittivité diélectrique géante, [240](#)
- Pertes diélectriques, [149](#)
- Piégeage de charges, [159](#)
- Piézoélectrique, [5](#)
- PLD
 - Dégazage, [229](#)
 - Distance cible substrat, [227](#)
 - Fluence, [227](#)
 - Fréquence laser, [226](#)
 - Longueur d'onde du laser, [226](#)
 - Nettoyage des cibles, [229](#)
 - Nettoyage du substrat, [229](#)

- Plume, [227](#)
- Pression d'oxygène, [225](#)
- Taille du spot laser, [226](#)
- Température du substrat, [225](#)
- Transfert congruent, [228](#)
- Polarisation de Maxwell-Wagner, [11](#)
- Pyroélectricité, [5](#)

- Relation d'épitaxie, [35](#), [60](#), [95](#), [100](#), [141](#)
- Relaxation diélectrique, [147](#), [149](#)
- Relaxeur et classique, [8](#)
- RHEED, [223](#), [224](#), [230–232](#)

- Titanate de strontium, [55](#)
- Transition de phase
 - Deuxième ordre, [24](#)
 - Energie interne, [21](#)
 - Energie libre de Helmholtz, [21](#)
 - Entropie, [21](#)
 - Hystérésis thermique, [27](#)
 - LGD phénoménologie, [26](#)
 - Molle (soft mode), [22](#)
 - Ordre-désordre displacive, [26](#)
 - Potentiel de Gibbs, [21](#)
 - Premier ordre, [24](#)
 - Théorie LGD, [21](#)
- TTB
 - Conductivité dans les TTB, [32](#)
 - Hystérésis thermique, [27](#)
 - Loi d'Arrhénius, [32](#)
 - Maille TTB, [28](#)
 - TTB ferroélectriques, [243](#)

Index des auteurs

- Abrahams, 31
Argand, 17, 19, 20, 148, 240
Arrhénius, 32

Beer-Lambert, 221
Boltzmann, 11
Bouyanfif, 8
Bragg, 111, 196, 229, 234
Bravais, 4

Castel, 27
Charles Kittel, 228
Clausius-Mossoti, 15
Cole-Cole, 19, 149, 150
Curie, 5, 6, 11, 25, 31, 135
Curie-Weiss, 25

Debye, 11, 16, 149
Devonshire, 5

Ehrenfest, 24
Elouadi, 31
Esaki, 157
Ewald, 230, 248

Fong, 40
Fourier, 85
Frank Neumann, 4

Gauss, 12
Gibbs, 21, 22
Ginzbourg, 5
Ginzburg-Anderson-Cochran, 21
Ginzburg-Devonshire, 21

Goodman, 30

Haeni, 228

Jahn, 55
Jaques Curie, 4
Jia, 40
Jiang, 158
Jona et Shirane, 8
Joonghoe, 226
Joule, 158
Junquera et Ghosez, 40

K. S. Cole, 19
Kikuchi, 63, 69, 106, 233
Kohlstedt, 157
Kramers-Kronig, 179

Laüe, 56, 60, 64, 77, 122, 196, 231, 233, 236
Landau, 22, 26
Langevin, 11
Le Marrec Françoise, 208
Lee, 163, 165, 191
Lissajous, 238
Lorentz, 14, 15

Maglione, 18
Magneli, 28
Maxwell, 11, 12
Maxwell-Wagner, 11
Miller, 229
Mott, 156

Nakano, 180

O'Neil, 18

Petzelt, 16

Poole-Frenkel, 165

R. H. Cole, 19

Ravez, 31

Rietveld, 83

Sawa, 159

Scherrer, 235

Schottky, 159, 164, 165, 240

Sciau, 117, 244

Scott, 152, 159

Smith et Turner, 220

Smolenskii et Agranovskaya, 30

Tauc, 182

Tauc-Lorentz, 179

Teller, 55

Tybell, 40

Wang, 158

Waser, 160

Young, 35

Liste des symboles

BFO	BiFeO ₃ : ferrite de bismuth
BT	BaTiO ₃ : titanate de barium
C-V	Capacitance-voltage
CAFM	AFM en mode de conduction (Conducting Atomic Force Microscopy)
CBD	Dépôt par bain chimique (Chemical bath deposition)
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition)
DC	Direct Current (courant continu)
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry)
ED	dépôt électrochimique (Electroless deposition)
FE-PE	Ferroélectrique-Paraélectrique
IBLC	Internal barrier layer capacitor : condensateur interne
IR	Infrarouge
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
KDP	Dihydrogénophosphates de potassium KH ₂ PO ₄
LGD	Landau-Ginzburg-Devonshire
LPD	Dépôt en phase liquide (Liquid phase deposition)
LSCO	La _{0,5} Sr _{0,5} CoO ₃
MEMS	Microsystème électromécanique (Micro electromechanical systems)
MOCVD	Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (Metal-organic chemical vapor deposition)

MRAM	Mémoire magnétique à accès aléatoire (Magnetic random acces memory)
PCD	Photochemical deposition
PCM	Mémoire à changement de phase (Phase change memory)
PLD	Ablation laser (pulsed laser deposition)
PRCLA	Ablation laser assisté d'un faisceau de gaz pulsé
Pt	Platine
ReRAM	Mémoire résistive à accès aléatoire (Resistive random acces memory)
RF	Radio frequency (ondes radio)
RHEED	Reflection high-energy electron diffraction
SAW	Guide d'onde acoustique de surface (Surface Acoustic Wave)
SiC	Carbure de silicium
SILAR	Successive ion layer adsorption and reaction
SR	Superréseau
SRO	Rutheniumate de strontium SrRuO_3
SSD	Mémoires à semi-conducteurs à l'état solide (Solid-state drive)
STO	Titanate de strontium SrTiO_3
TTB	Les bronzes oxygénés de tungstène quadratiques (Tetragonal Tungstene Bronze)
YSZ	Mélange de ZrO_2 et Y_2O_3 (Yttrium-stabilized zirconia)

Liste des tableaux

1.1.	Quelques applications des ferroélectriques. ν : la fréquence, Γ : contrainte mécanique.	28
1.2.	Applications possibles pour composés à structure TTB. * : Le composé $\text{Ba}_{2,14}\text{Li}_{0,71}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ détient un record de rendement harmonique, soit 250 fois celui du KDP [76]. . .	33
2.1.	Récapitulatif de conditions de dépôt de couches minces de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ par ablation laser.	55
2.2.	Récapitulatif des conditions de dépôt de SrRuO_3 par ablation laser.	62
2.3.	Récapitulatif des conditions de dépôt de Pt par ablation laser.	68
2.4.	Caractéristiques des couches conductrices élaborées. c est le paramètre de maille hors plan, T la température de dépôt.	78
3.1.	Coordonnées atomiques de la maille quadratique de GKN dans le groupe d'espace $P4bm$, les paramètres de maille sont $a = b = 12,4536 \text{ \AA}$ et $c = 3,9066 \text{ \AA}$. . .	84
3.2.	Récapitulatif des paramètres cristallins et diélectriques de GKN à l'état massif (poudre et monocristal).	88
3.3.	Récapitulatif des conditions de dépôt de GKN par ablation laser.	89
3.4.	Conditions de diffraction dans le cas du SrTiO_3 . L'angle 2θ est toujours le même quelque soit le mode employé, cet angle est celui déterminé par la loi de Bragg. $\omega_{asy+} = \omega_{sy} + \chi$, $\omega_{asy-} = \omega_{sy} - \chi$	98
3.5.	Paramètres de maille de GKN et de SRO déposés sur les substrats de STO et MgO . ε est la déformation résiduelle dans les couches, V est le volume de la maille. <i>Les incertitudes absolues sur les paramètres de maille sont calculées à partir de la demi-largeur de la tache d'intensité maximale.</i>	112
3.6.	Transition de phase dans PKN à l'état massif [16].	116
3.7.	Récapitulatif des conditions de dépôt de PKN par ablation laser.	119

3.8. Résumé comparatif des paramètres de qualité cristalline de la couche de PKN déposée à 0,15 mbar et 750 °C sur différents substrats. Seule la raie (530) PKN a été prise en compte.	130
3.9. Transition de phase dans KLN [16].	135
3.10. Récapitulatif des conditions de dépôt de KLN par ablation laser.	136
3.11. Récapitulatif des couches à structure TTB déposées dans ce chapitre. Les paramètres de maille a et c sont données en Å. T est la température de dépôt en °C et P la pression partielle d'oxygène lors du dépôt en mbar. L'épaisseur et la rugosité sont données en nm.	142
4.1. Récapitulatif de paramètres optiques et diélectriques des couches minces synthétisées.	183
5.1. Récapitulatif des conditions de dépôt des multicouches et superréseaux.	192
B.1. Ressources bibliographiques disponibles en fonction du mot clé.	244
B.2. Coordonnées atomiques de PKN à 81 K, dans le groupe d'espace $Cm2m$ d'après [32].	245

Table des figures

1.1.	Arrangement des moments dipolaires dans le réseau cristallin des différents types de matériaux diélectriques. (a) : <i>Matériau pyroélectrique</i> (b) : <i>Matériau ferroélectrique</i> (c) : <i>Matériau antipolaire</i> (d) : <i>Matériau antiferroélectrique</i> . Le signe (+) ou (-) fait référence à un atome ou groupe d'atomes chargés. Les deux systèmes pyroélectrique et antipolaire peuvent être ferroélectriques ou antiferroélectriques, voir les pages 13 et 14 de l'ouvrage [5].	6
1.2.	Réponses de différents matériaux diélectriques sous champ appliqué. (a) : <i>Cycle d'hystérésis d'un milieu ferroïque ($P = f(E)$ ferroélectrique, $M = f(H)$ ferromagnétique, $e = f(\sigma)$ ferroélastique) d'après Bibes [7]</i> , (b) : <i>$P = f(E)$ réponse d'un matériau diélectrique présentant des pertes (ex : peau d'une banane [8])</i> , (c) : <i>$P = f(E)$ réponse linéaire avec saturation (ex : milieu paraélectrique)</i> , (d) : <i>Cycle d'hystérésis réponse d'un matériau antiferroélectrique (analogue à celui d'un antiferromagnétique, ..). Un cycle très similaire a été mesuré pour un cristal de $PbZrO_3$ dans la phase non centrosymétrique [6].</i>	7
1.3.	Schéma illustrant le champ de dépolérisation.	9
1.4.	Dispersion en fréquence de la permittivité diélectrique (ϵ_r' , ϵ_r''). Il y a dissipation d'énergie à chaque fréquence de relaxation ou de résonance . Lorsque f augmente, on observe une diminution de la permittivité et du nombre de contributions à la polarisation.	10
1.5.	Évolution de la permittivité relative en fonction du champ électrique appliqué. Cas d'un : (a) <i>diélectrique normal, $n = 1$</i> (b) <i>diélectrique accordable $n > 1$</i> , (c) : <i>ferroélectrique ($n > 1 +$ hystérésis).</i>	14
1.6.	Différents champs s'exerçant sur un dipôle dans un matériau polarisé [13]. . .	15
1.7.	Loi de Debye (a , b et c) pour un matériau diélectrique normal. Mise en évidence de la conduction de type Maxwell-Wagner (d). Figures adaptées de [16].	17

1.8. Mesure et ajustement de $\varepsilon = f(\omega)$ sur des céramiques $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, extrait de [19].	18
1.9. Diagrammes d'Argand dans le cas de la loi de (a) Cole-Cole et (b) Davidson-Cole. Schémas adaptés de [20].	20
1.10. Influence de la conductivité électrique dans le diélectrique. Schémas adaptés de [20].	20
1.11. Potentiel de Gibbs en fonction de la polarisation pour différentes températures (transition de premier ordre ($g_4 < 0$)).	23
1.12. Potentiel de Gibbs en fonction de la polarisation pour différentes températures (transition de deuxième ordre ($g_4 > 0$)).	24
1.13. P et $1/\varepsilon_r$ en fonction de la température. Divergence de ε_r dans le cas du 1 ^{er} ordre, un passage continu d'une phase à l'autre dans le cas du 2 ^{ème} ordre.	25
1.14. Schémas décrivant la structure TTB. (a) : <i>Projection selon l'axe c de la maille conventionnelle TTB.</i> (b) : <i>Connexion selon l'axe c des cavités de différentes sections.</i> (c) : <i>Volume des cavités ayant, de gauche à droite, une section triangulaire, carrée et pentagonale</i> [30].	29
1.15. Publications parues dans ScienceDirect recherchées avec le mot-clé « TTB ».	33
1.16. La croissance d'un point de vue thermodynamique (à gauche). Les trois modes de croissance (à droite) : a) <i>Volmer - Weber</i> , b) <i>Frank - Van der Merwe</i> , c) <i>Stranski - Krastanov</i> [4].	36
1.17. Comparaison de la permittivité diélectrique d'un ferroélectrique en massif et sous forme de couche mince, extrait de [35].	37
1.18. Schémas illustrant a) l'homoépitaxie; aucune contrainte subie par la couche b) couche contrainte c) contrainte relaxée.	38
1.19. Influence de la taille des grains sur les propriétés ferroélectriques de l'oxyde BaTiO_3 sous forme de céramique. [48]. (a) : $\varepsilon' = f(T)$ pour différentes tailles des grains. (b) : <i>Polarisation rémanente et champ coercitif en fonction de la taille des grains (GS).</i> (c) : <i>Températures de transition T_{T-C} et T_{O-T} en fonction de la taille des grains (GS).</i>	41
1.20. Influence de la taille des grains sur les propriétés ferroélectriques de couches minces de $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ [55]. (a) : $\varepsilon = f(V)$ pour différentes tailles de grains. (b) : <i>Polarisation maximale et champ coercitif en fonction de la taille des grains.</i>	42
2.1. Cycles d'hystérésis $P = f(V)$ de couches minces épitaxiées de BaTiO_3 de 410 nm d'épaisseur déposées sur (a) $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$, (b) Pt/MgO et (c) SrTiO_3 dopé au Nb. L'électrode supérieure est du Pt dans les trois cas. Image adaptée de [5].	54

2.2.	Diagramme de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ réalisé sur une couche mince de LSCO de 24,5 nm d'épaisseur déposée sur le substrat STO (a). Zoom sur le pic (002)LSCO pour l'observation des oscillations de Laïe (b). En rouge : la simulation de ces oscillations obtenue pour une distance interréticulaire $d = 3,778 \text{ \AA}$, et un nombre de cellules $N = 65$	57
2.3.	Balayages en 2θ et en ω autour des raies (002) du substrat et de LSCO.	58
2.4.	Diagrammes de diffraction RHEED réalisés selon l'azimut [100]STO sur a) : le substrat de STO, b) : la couche de LSCO.	58
2.5.	Images AFM de la surface d'une couche mince de LSCO/STO, réalisées à température ambiante en mode contact. <i>Les deux images sont enregistrées dans le même mode topographique pour deux étendues de balayage différents : $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (a) et $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ (b).</i>	59
2.6.	Caractérisation structurale d'une couche mince de LSCO d'environ 25 nm d'épaisseur, déposée par ablation laser sur le substrat de MgO. (a) <i>Le diagramme semi-logarithmique de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$.</i> (b) <i>Pics de diffraction (002) en géométrie $\theta - 2\theta$ pour MgO et LSCO et balayages en ω autour de ces mêmes réflexions.</i>	60
2.7.	Diagrammes de diffraction RHEED réalisés selon l'azimut [100]MgO respectivement sur le substrat de MgO (a) et sur la couche de LSCO (b).	61
2.8.	Images topographiques AFM de la surface d'une couche mince de LSCO/MgO, réalisées à température ambiante en mode contact pour deux résolutions différentes.	61
2.9.	(a) Diagramme semi-logarithmique de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ obtenu sur une couche de SRO de 42,1 nm d'épaisseur. (b) Agrandissement autour de la réflexion (002)SRO pour l'observation des oscillations de Laïe. <i>La courbe en rouge, représente la simulation des oscillations de Laïe obtenue pour une distance interréticulaire $d = 3,941 \text{ \AA}$, et un nombre de cellules $N = 107$.</i>	63
2.10.	Balayages en 2θ et en ω autour des raies (002) du substrat et de SRO.	63
2.11.	Diagrammes de diffraction RHEED réalisés selon l'azimut [100]ST respectivement, sur (a) le substrat de STO et (b) la couche de SRO.	64
2.12.	Images AFM de la surface d'une couche mince de SRO/STO, réalisées à température ambiante en mode topographique pour deux résolutions différentes.	64
2.13.	Diagramme de diffraction de rayons X : (a) en géométrie $\theta - 2\theta$ pour une couche de SRO d'environ 50 nm d'épaisseur déposée sur LSCO/MgO. (b) Balayages en 2θ et en ω sur les raies (002) du substrat MgO et de la couche de SRO.	66
2.14.	Diagrammes de diffraction RHEED réalisés selon l'azimut [100]MgO respectivement sur (a) le substrat de MgO et (b) la couche mince de SRO.	66

2.15. Images AFM de la surface d'une couche mince de SRO, réalisées à température ambiante en mode contact pour deux résolutions différentes.	67
2.16. Maille cubique à faces centrées de Pt.	67
2.17. (a) Diagramme semi-logarithmique de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ obtenu sur une couche de Pt d'environ 33,9 nm d'épaisseur déposée sur le substrat (001)STO. (b) Agrandissement autour de la réflexion (111)Pt pour l'observation des oscillations de Laüe. La courbe en rouge montre le résultat de simulation des oscillations de Laüe obtenu pour $d_{111} = 2,263 \text{ \AA}$, et un nombre de cellules $N = 150$	68
2.18. Balayages en 2θ et en ω autour des raies (002) du substrat et (111) du Pt.	69
2.19. Diagrammes de diffraction RHEED obtenus selon l'azimut [100] sur (a) le substrat STO avant le dépôt et (b) une couche mince de (111)Pt d'environ 33 nm d'épaisseur.	69
2.20. (a) Diagramme semi-logarithmique de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ obtenu sur une couche de Pt d'environ 33,9 nm d'épaisseur, déposée sur le substrat (111)STO. (b) Agrandissement autour de la réflexion (111)Pt pour l'observation des oscillations de Laüe. En rouge : le résultat de simulation de ces oscillations obtenue pour $d_{111} = 2,263 \text{ \AA}$, et un nombre de cellules $N = 210$	70
2.21. Balayages en 2θ et en ω autour des raies (111) du substrat et de la couche de Pt.	71
2.22. (a) Diagramme semi-logarithmique de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ obtenu sur une couche de Pt d'environ 25,9 nm d'épaisseur, déposée sur le substrat de (001)MgO. (b) Agrandissement autour de la réflexion (111)Pt montrant des oscillations de Laüe. <i>En rouge : le résultat de simulation des oscillations de Laüe obtenu pour $d_{111} = 2,275 \text{ \AA}$, et un nombre de cellules $N = 113$.</i>	72
2.23. Balayages en 2θ et en ω autour des raies (002) du substrat et (111) de la couche de Pt.	72
2.24. Diagrammes de diffraction RHEED obtenus selon l'azimut [100]STO sur : (a) le substrat STO avant le dépôt (b) une couche mince de (111)Pt d'environ 25,9 nm d'épaisseur	73
2.25. Images topographiques AFM de la surface d'une couche mince de (111)Pt/MgO, réalisées à température ambiante en mode contact.	73
2.26. Diagrammes de diffraction de rayons X : (a) en géométrie $\theta - 2\theta$ sur une couche de Pt et (b) balayages en 2θ et en ω autour des raies (002)MgO et (002)Pt.	74
2.27. Diagrammes de diffraction RHEED obtenus selon l'azimut [100]MgO sur (a) le substrat MgO avant le dépôt et (b) une couche mince de (001)Pt d'environ 50 nm d'épaisseur	74

2.28. Images AFM de la surface d'une couche mince de (002)Pt/MgO, réalisées à température ambiante en mode contact et deux résolutions différentes : (a) $10 \times 10 \mu\text{m}$, $R_{\text{rms}}=49 \text{ \AA}$. (b) $5 \times 5 \mu\text{m}$, $R_{\text{rms}}= 62 \text{ \AA}$	75
2.29. Diagramme de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ obtenu sur (a) une couche de platine d'environ 36,7 nm d'épaisseur, déposée sur le substrat de (001)GG. (b) Agrandissement autour du pic (111)Pt pour l'observation des oscillations de Laue. En rouge : le résultat de simulation de ces oscillations obtenu pour $d_{111} = 2,265 \text{ \AA}$, et un nombre de cellules $N = 160$	76
2.30. Balayages en 2θ et en ω autour des raies (004) du substrat et (111) de la couche de Pt.	77
2.31. Diagrammes de diffraction RHEED obtenus selon l'azimut [100]GG sur (a) le substrat GG avant le dépôt et (b) une couche mince de Pt d'environ 367 \AA d'épaisseur.	77
3.1. Diagramme de diffraction de rayons X de la cible de GKN. Paramètres de maille : $a = b = 12,4535(5) \text{ \AA}$ et $c = 3,9064(7) \text{ \AA}$. Températures de transition de phase : $T_{C1}=240 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T_{C2}=380 \text{ }^\circ\text{C}$	83
3.2. Projection selon l'axe \vec{c} de la structure de GKN dans le groupe d'espace $P4bm$. Les opérations de symétrie sont schématisées en bleu.	85
3.3. Cartes de densités électroniques de GKN calculées à partir des résultats d'affinement structural dans le groupe d'espace $P4bm$ aux cotes $z = 0,5$ (a) et $z = 0$ (b).	86
3.4. Représentation de la maille de GKN d'après les résultats d'affinement. Mise en évidence de l'ossature des octaèdres. Les sites triangulaires sont vides. (a) : projection selon l'axe \vec{c} de la structure TTB. (b) : projection de la maille GKN selon l'axe \vec{c} (la maille de GKN est délimité par le carré noir). (c) : représentation en 3D de la maille GKN.	87
3.5. Micrographies en microscopie électronique à balayage obtenues sur la surface de la cible de GKN. Photos prises avant la première utilisation en tant que cible pour l'ablation laser.	87
3.6. Description des octaèdres formant la maille de GKN dans le groupe d'espace $P4bm$ (sans tenir compte des facteurs de déplacements atomiques B_{iso}). Les atomes de niobium ne sont pas au centre de l'octaèdre. Les atomes d'oxygène sont en rouge.	89
3.7. (a) : Diagrammes de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ obtenus sur des couches minces de GKN d'épaisseur de 54 nm déposées sur MgO à $750 \text{ }^\circ\text{C}$ et à différentes pressions d'oxygène. (b) : Évolution du paramètre de maille hors plan de GKN en fonction de la pression partielle d'oxygène de dépôt.	90

3.8.	Évolution de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction (002) de la couche de GKN et du substrat de MgO en fonction de la pression d'oxygène.	91
3.9.	Diagramme de diffraction des rayons X mesuré sur une couche mince de GKN ayant 50 nm d'épaisseur, déposée sur SRO(4nm)/LSCO(4nm)/MgO. <i>Seule l'orientation [001] est obtenue, l'axe polaire de GKN étant perpendiculaire au plan du substrat. Cette couche servira par la suite pour les caractérisations optiques de GKN.</i>	92
3.10.	(a) : Diagramme de diffraction des rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ réalisé sur une couche de GKN/SRO/LSCO/MgO d'épaisseur 270 nm. La couche de SRO a une épaisseur de 50 nm, celle de LSCO étant une couche tampon de 4 nm. (b) : Balayages en ω autour des raies (002) de SRO et de GKN respectivement ($\Delta\omega=0,5^\circ$ pour le substrat MgO).	93
3.11.	Diagrammes de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ des couches minces de GKN déposées sur SRO/LSCO/(001)MgO pour différentes épaisseurs. L'épaisseur de SRO est maintenue fixe à 50 nm.	94
3.12.	Évolution du paramètre de maille hors-plan de GKN (a) et des largeurs à mi-hauteur des pics (002)GKN et du Rocking-curve autour de ce même pic (002)GKN (b), en fonction de l'épaisseur.	95
3.13.	Diagrammes de diffraction RHEED réalisés selon l'azimut [100] du substrat : (a) Substrat de MgO, (b) couche de SRO de 50 nm d'épaisseur, (c) couche de GKN de 270 nm d'épaisseur.	96
3.14.	Images AFM (a) et MEB (b) réalisées sur la couche mince de GKN/MgO (270 nm).	96
3.15.	Images AFM réalisées sur une couche mince de GKN de 100 nm d'épaisseur. <i>Une rugosité de $R_{rms} = 4$ nm a été obtenue.</i>	97
3.16.	Représentation schématique d'une coupe (H0L) des réseaux réciproques de GKN, SRO et MgO. L'arc de cercle délimite la région non accessible et hachurée pour des raisons de géométrie de l'appareil utilisé (D8 Discover).	99
3.17.	Balayage en Φ pour les familles de plan {202}MgO, {202}SRO, et {102}GKN. 100	
3.18.	Cartographies du réseau réciproque pour l'hétérostructure GKN/SRO/MgO. 103	
3.19.	(a) : Diagramme de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ réalisé à température ambiante sur des couches minces de GKN ayant une épaisseur de 54 nm élaborées sous 0,25 mbar d'oxygène et à deux différentes températures sur un substrat de STO. (b) : Balayage en ω autour de la raie (002) de GKN. 104	
3.20.	Diagramme de diffraction des rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ réalisé sur une couche de GKN/SRO/STO, la couche de GKN ayant une épaisseur de 270 nm. 105	

3.21. Diagrammes de diffraction RHEED réalisés à l'azimut [100] du substrat a) : substrat de STO b) : couche de SRO de 50 nm d'épaisseur c) : couche de GKN de 270 nm d'épaisseur.	106
3.22. Images AFM, de différentes résolutions, réalisées sur la surface d'une couche mince de GKN/SRO/STO ayant 270 nm d'épaisseur.	107
3.23. Micrographies MEB, de différentes résolutions, réalisées sur la surface d'une couche mince de GKN/STO ayant 270 nm d'épaisseur.	107
3.24. Images AFM réalisées à différentes résolutions sur la surface d'une couche mince de GKN ayant 100 nm d'épaisseur.	108
3.25. Représentation schématique d'une coupe (H0L) des réseaux réciproques de GKN, SRO et STO. <i>L'arc de cercle délimite la zone accessible (non hachurée) pour des raisons de géométrie de l'appareil utilisé.</i>	109
3.26. Balayage en Φ pour les familles de plan {203}STO, {203}SRO, et {102}GKN.	110
3.27. Cartographies du réseau réciproque pour l'hétérostructure GKN(270 nm)/SRO(50 nm)/STO(0,5 nm). La couleur rouge correspond à l'intensité la plus élevée.	111
3.28. Évolution des diagrammes de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ en fonction de la température lors du chauffage de la couche GKN(270nm)/SRO(50nm)/MgO. (a) La raie (002)MgO et (b) les raies (002) des couches de SRO et GKN respectivement.	113
3.29. Évolution du paramètre de maille hors plan du substrat de MgO en fonction de la température lors du chauffage de 26 à 500 °C.	113
3.30. Évolution du paramètre de maille hors plan de l'électrode inférieure SRO (50 nm) en fonction de la température.	114
3.31. Évolution du paramètre de maille hors plan de la couche de GKN (270 nm) en fonction de la température.	114
3.32. Évolution des diagrammes de diffraction de rayons X d'une couche mince de GKN de 202 nm d'épaisseur en géométrie $\theta - 2\theta$ à l'ordre 2 avec la température.	115
3.33. Évolution du paramètre de maille hors plan de GKN (202 nm) en fonction de la température.	116
3.34. Cycle d'hystérésis (P, E) de PKN mesuré sur une céramique à température ambiante et 1 Hz. Extrait de [22].	117
3.35. Diagramme de diffraction de rayons X de la cible de PKN : tous les pics ont été indexés dans la phase orthorhombique $Cm2m$	118
3.36. Micrographies MEB obtenues sur la surface de la cible de PKN (différents grossissements).	118
3.37. Diagrammes de diffraction de rayons X réalisés sur des couches minces de PKN d'environ 100 nm d'épaisseur, déposées à 750° C sur substrat de MgO. La pression partielle d'oxygène utilisée lors du dépôt est indiquée sur les diagrammes.	120

3.38. Diagramme de diffraction de rayons X réalisé sur une couche mince de PKN ayant 330 nm d'épaisseur, déposée à basse pression sur MgO. <i>L'astérisque désigne un dédoublement de la raie (002)PKN. Cette couche servira par la suite pour les mesures optiques.</i>	120
3.39. Balayage en ω autour des pics de Bragg (002) du substrat et de la couche de PKN respectivement. À droite les diagrammes RHEED du substrat et de la couche mince de PKN.	121
3.40. Diagrammes de diffraction de rayons X réalisés sur une couche mince de PKN ayant environ 150 nm d'épaisseur, déposée sur Pt(50 nm)/MgO sous deux pression partielle d'oxygène différentes.	122
3.41. Balayage en ω autour des raies de diffraction (530) et (002) de PKN respectivement. En dessous de chaque courbe, sont représentés les clichés RHEED correspondants.	123
3.42. Diagrammes de diffraction de rayons X réalisés sur des couches minces de PKN d'environ 100 nm d'épaisseur, déposées à 750°C sur substrat de STO. L'étoile désigne l'orientation [00 ℓ]STO, le signe Δ désigne les raies (00 ℓ)PKN.	124
3.43. Diagramme de diffraction de rayons X réalisé sur une couche mince de PKN ayant 150 nm d'épaisseur, déposée sur Pt(50 nm)/STO. Seule l'orientation [530] est obtenue, l'axe polaire de PKN est hors plan. A droite : balayage en ω autour de la raie (530)PKN et le diagramme RHEED correspondant.	125
3.44. Diagramme de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ pour une couche mince de PKN ayant 200 nm d'épaisseur, déposée à basse pression sur Pt(50 nm)/GG.	126
3.45. Balayage en θ et en ω autour des pics de diffraction relatifs aux réflexions, (111)Pt et (001)PKN respectivement. La largeur à mi-hauteur de la raie (004) du substrat GG vaut $\Delta\omega=0,298^\circ$	127
3.46. Micrographie MEB de la surface de la couche mince de PKN/Pt/GG.	127
3.47. Diagramme de diffraction de rayons X réalisé sur une couche mince de PKN de 200 nm d'épaisseur, déposée à la pression de 0,15 mbar, sur Pt(50 nm)/GG.	128
3.48. Balayage en θ et en ω autour des pics de diffraction relatifs aux réflexions, (111)Pt et (530)PKN respectivement ($\Delta\omega=0,33$ pour le substrat de GG).	129
3.49. Diagrammes de diffraction RHEED réalisés le long de la direction [100] du substrat sur des couches minces de PKN ayant une épaisseur d'environ 200 nm, le cliché RHEED du substrat est représenté à titre comparatif.	129
3.50. Représentation schématique d'une coupe (H0L) des réseaux réciproques de PKN, Pt et GG. L'arc de cercle délimite la région accessible pour des raisons de la géométrie de l'appareil utilisé.	131
3.51. Balayage en Φ pour les familles de plan {200}Pt et {404}GG.	132

3.52. Représentation schématique dans l'espace direct du plan (111)Pt en considérant le paramètre de maille à l'état massif.	133
3.53. Cartographies du réseau réciproque pour l'hétérostructure PKN/Pt/GG. . .	134
3.54. Diagramme de diffraction de rayons X de la céramique cible de KLN (tous les pics ont été indexés dans la phase quadratique $P4bm$). Ce diagramme montre que le plan de densité atomique maximale de KLN est le (420) correspondant au pic le plus intense. À droite : micrographie MEB obtenue sur la surface de la cible de KLN.	136
3.55. Diagramme de diffraction des rayons X réalisé sur une couche mince de KLN d'environ 400 nm d'épaisseur, déposée sur LSCO(50 nm)/MgO. Seule l'orientation [001] est obtenue, l'axe polaire de KLN est perpendiculaire au plan du substrat.	137
3.56. Balayages en ω autour des pics de diffraction relatifs aux réflexions, (001) et (002)KLN respectivement. (<i>Notons que la mosaïcité du substrat MgO est de $\Delta\omega=0,27^\circ$</i>).	138
3.57. Diagrammes de diffraction RHEED réalisés à l'azimut [100]MgO sur a) : le substrat MgO b) : la couche de LSCO de 50 nm d'épaisseur c) : la couche de KLN d'environ 400 nm d'épaisseur.	138
3.58. Images AFM obtenues à température ambiante en mode contact sur la surface de la couche mince de KLN d'environ 400 nm d'épaisseur pour deux résolutions différentes.	139
3.59. Diagramme de diffraction des rayons X réalisé sur une couche mince de KLN d'environ 200 nm d'épaisseur, déposée sur LSCO(4 nm)/STO. La couche de KLN croît avec deux orientations distinctes.	140
3.60. Diagrammes de diffraction RHEED réalisés à l'azimut [100] du substrat. . .	140
3.61. Images AFM de la surface d'une couche mince polycristalline de KLN déposée sur le substrat STO.	141
4.1. Surface d'une couche de GKN après avoir déposé des électrodes de Pt.	148
4.2. Diagrammes d'Argand typiques $Z'' = f(Z')$ pour les couches minces de GKN (à gauche) et KLN (à droite) déposées sur le substrat MgO.	148
4.3. Évolution typique de la permittivité diélectrique pour les couches minces de GKN et KLN déposées sur le substrat MgO. En bas les facteurs de pertes correspondants.	150
4.4. Représentations Cole-Cole de la permittivité diélectrique à température ambiante pour les deux couches de GKN et KLN respectivement.	151
4.5. Cycles PE à température ambiante, pour les couches minces de GKN (à gauche) et KLN (à droite).	151

4.6. Caractéristiques C-V obtenues, à température ambiante, sur les couches minces de GKN (à gauche) et KLN (à droite).	152
4.7. Quelques exemples de mémoires existantes.	153
4.8. Principe du basculement de résistance (à gauche). Un exemple d'observation expérimentale du basculement de résistance (à droite, extrait de [5]).	155
4.9. (a) : Un BR unipolaire Pt/NiO/Pt, extrait de [9].. (b) : Caractéristiques bipolaires I(V) expérimentales et simulées de Pt/TiO ₂ (50nm)/Pt. Les courbes rouges présentent une cinquantaine de cycles montrant ainsi la reproductibilité de l'échantillon. Extrait de [12].	156
4.10. Basculement ferroélectrique de la résistance dans une couche mince de BiFeO ₃ [27] : (a) : 25 cycles I(V) montrant une grande reproductibilité dans la couche d'épaisseur 240 nm, la polarisation agit de la même façon dans les deux polarités du champ appliqué. (b) : Échelle semilogarithmique montrant la parfaite symétrie de l'hystérésis. (c) : Cycles P(E) réalisés à 50 kHz et à différentes tensions, montrant l'apparition de la polarisation à 6 V.	158
4.11. La dépendance de la résistance dans les états ON et OFF pour SrTiO ₃ dopé au Nb (Nb :STO) et pour NiO. Extrait de [32].	161
4.12. Caractéristiques J(V) de l'hétérostructure Pt/GKN/SRO/LSCO/MgO. Le potentiel positif du générateur est appliqué : à l'électrode supérieure de Pt (courbe bleue), puis à l'électrode inférieure de SRO (courbe noire).	162
4.13. Résistance en fonction de la tension pour la détermination de la tension seuil.	163
4.14. Courbes I(V) de l'hétérostructure Pt/GKN/SRO/LSCO/MgO en échelle linéaire et semilogarithmique pour les faibles tensions $V \leq 1,5$ V.	164
4.15. (a) : Caractéristique J(V), en échelle semi-logarithmique, de la couche de GKN à température ambiante. (b) : Représentation semi-logarithmique de J/T^2 en fonction de $V^{0,5}$ montrant la nature d'interface de type Schottky. Le potentiel positif est appliqué sur l'électrode supérieure de Pt.	166
4.16. Caractéristiques J(V) de la couche de GKN pour différentes valeurs de tension maximale en échelle (a) linéaire et (b) semilogarithmique. (c) : le rapport de résistance en fonction de V_{\max}	167
4.17. Atomes d'oxygène (colorés en rouge) dans la structure quadratique de GKN.	168
4.18. Diagrammes de diffraction des rayons X réalisés sur la couche mince de GKN. Comparaison avec la couche ayant subi le processus d'oxydation. Pas de changement de paramètre de maille hors plan.	168
4.19. (a) : Caractéristiques J(V) d'une couche GKN oxydée et d'une couche témoin. (b) : Caractéristiques J(V) de la couche de GKN oxydée pour différentes valeurs de tensions V_{\max}	169

4.20. (a) : caractéristiques I(V) de la couche de GKN/MgO pour différentes fréquences, (b) et (c) : Tension appliquée et courant correspondant en fonction du temps pour les fréquences respectivement de 0,1 et 100 Hz. Dans tous les cas, le potentiel positif du générateur est appliqué sur l'électrode supérieure de Pt.	170
4.21. caractéristiques I(V) de la couche de GKN/SRO/LSCO/MgO, réalisées à température ambiante, pour 2 surfaces d'électrode différentes. d est le diamètre de l'électrode supérieure.	171
4.22. Caractéristiques I(V) de la couche GKN déposée sur deux substrats différents (STO noir et MgO bleu). Le potentiel positif du générateur est appliqué à l'électrode supérieure de Pt dans les deux cas.	173
4.23. Évolution des caractéristiques I(V) de GKN/MgO en fonction de la température. (a) : Courbes I(V) à différentes températures (b) : Résistances R_{ON} et R_{OFF} en fonction de la température.	174
4.24. Test d'endurance : résistances ON et OFF en fonction du nombre de cycle de basculement. Résistance mesurée à 0,9 V (à gauche) et 1 μ A (à droite), les pulses d'écriture et d'effacement ayant une durée de 100 ns et 10 ns.	176
4.25. Test de rétention : résistances ON et OFF en fonction du temps.	177
4.26. Évolution de l'indice de réfraction (n et k) du substrat de MgO avec la longueur d'onde [49].	178
4.27. Courbes de transmission UV-Visible-IR et ajustement, en fonction de la longueur d'onde, des couches minces de GKN (a) et de PKN (b) déposées sur le substrat MgO.	179
4.28. Dispersion des indices de réfraction pour les couches minces de GKN (a) et PKN (b).	180
4.29. Dispersion des coefficients d'absorption des couches minces de GKN (a) et PKN (b) respectivement (échelle semilogarithmique).	181
4.30. Tracés de Tauc pour la détermination du gap optique dans le cas des couches de GKN [(a1) et (a2)] et PKN [(b1) et (b2)].	182
5.1. Diagramme (en échelle semi-logarithmique) de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ réalisé sur une bicouche GKN/BT déposée sur LSCO/MgO.	193
5.2. (a) : Agrandissement du diffractogramme autour de la raie (001)GKN. (b) : Balayage en ω sur les trois réflexions (002) de GKN, BT et LSCO.	194
5.3. Diagrammes de diffraction RHEED réalisés suivant la direction [100] du substrat sur les différentes couches de l'hétérostructure GKN/BT/LSCO/MgO.	194

5.4. Images AFM obtenues pour deux résolutions différentes, à température ambiante, en mode contact sur la surface de la bicouche GKN/BT.	195
5.5. Diagrammes (en échelle semi-logarithmique) de diffraction de rayons X réalisés en géométrie $\theta - 2\theta$ sur les superréseaux $[\text{GKN}]_{\Lambda/2}/[\text{BT}]_{\Lambda/2}$ pour différentes périodes Λ , déposés sur un substrat de STO. La période Λ est indiquée sur les diagrammes.	196
5.6. Balayages en ω autour du pic de diffraction relatif à la réflexion (002)STO et au pic satellite principal du superréseau (002)SR respectivement, dans le cas de la période $\Lambda = 100 \text{ \AA}$	197
5.7. Diagrammes de diffraction RHEED obtenus, selon la direction [100] du substrat, sur les superréseaux $[\text{GKN}]_{\Lambda/2}/[\text{BT}]_{\Lambda/2}$ de différentes périodes déposés sur le substrat STO.	198
5.8. Diagrammes (en échelle semi-logarithmique) de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ réalisés sur les superréseaux $[\text{GKN}]_{(1-x)\Lambda}/[\text{BT}]_{x\Lambda}$ déposés sur le substrat de (001)STO. La valeur de x est indiquée sur les diagrammes ($\Lambda=100 \text{ \AA}$).	200
5.9. Diagrammes de diffraction RHEED obtenus selon la direction [100] du substrat, sur des superréseaux $[\text{GKN}]_{(1-x)\Lambda}/[\text{BT}]_{x\Lambda}$ déposés sur STO pour différentes valeurs de x	201
5.10. (a) : Zoom sur les diffractogrammes des superréseaux $[\text{GKN}]_{(1-x)\Lambda}/[\text{BT}]_{x\Lambda}$ pour différentes valeurs de x . (b) : Le paramètre de maille hors plan moyen c du superréseau, en fonction de la teneur en BT.	201
5.11. Balayages en ω autour des pics satellites de deux superréseaux correspondants à $x = 0,3$ et $x = 0,9$ respectivement. La mosaïcité du substrat STO est de $\Delta\omega = 0,433^\circ$	202
5.12. Diagrammes (en échelle semi-logarithmique) de diffraction de rayons X réalisés en géométrie $\theta - 2\theta$ sur les superréseaux $[\text{GKN}]_{(1-x)\Lambda}/[\text{BT}]_{x\Lambda}$ déposés sur un substrat de (001)MgO tamponné avec une fine couche de STO. La valeur de x est indiquée sur les diagrammes. $\Lambda=100 \text{ \AA}$	203
5.13. Diagrammes de diffraction RHEED obtenus selon la direction [100] du substrat, sur les superréseaux $[\text{GKN}]_{(1-x)\Lambda}/[\text{BT}]_{x\Lambda}$ déposés sur MgO pour différentes valeurs de x	204
5.14. Évolution des diffractogrammes en fonction de x , zoom sur le premier ordre (a). Le paramètre de maille hors plan du superréseau en fonction de la teneur en BT, mettant en évidence une évolution linéaire comme dans une solution solide (b).	205
5.15. Diagramme de diffraction de rayons X réalisé sur le superréseau correspondant à $x = 0,9$ déposé sur le substrat STO. Les étoiles désignent les pics satellites.	205

5.16. Balayage en ϕ autour de la famille de plan $\{202\}$ du substrat et du superréseau $[\text{GKN}]_{0,1\Lambda}/[\text{BT}]_{0,9\Lambda}$ respectivement. Mise en évidence d'une croissance « cube-sur-cube »	206
5.17. Représentation schématique d'une coupe (H0L) des réseaux réciproques du superréseau et de STO. Les arcs de cercles délimitent les zones interdites en raison de la géométrie de l'appareil utilisé.	207
5.18. Cartographies autour des nœuds (002), (103) et (203) du superréseau $[\text{GKN}]_{0,1\Lambda}/[\text{BT}]_{0,9\Lambda}$. La ligne en pointillé en bleu montre l'alignement des nœuds (002) relatifs aux pics satellites avec celui du substrat.	208
5.19. Diagrammes expérimental et calculé pour le superréseau $[\text{GKN}]_{0,1\Lambda}/[\text{BT}]_{0,9\Lambda}$ de période $\Lambda = 100 \text{ \AA}$ et d'épaisseur $e = 200 \text{ nm}$	209
5.20. Diagramme (en échelle semi-logarithmique) de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ réalisé sur le superréseau $[\text{GKN}]_{\Lambda/2}/[\text{BT}]_{\Lambda/2}$ de 400 nm d'épaisseur, déposé sur le substrat (001)MgO avec une électrode inférieure LSCO de 50 nm d'épaisseur.	210
5.21. Cycles d'hystérésis P-E (a) et caractéristique C-V (b), du superréseau $[\text{GKN}]_{\Lambda/2}/[\text{BT}]_{\Lambda/2}$ ayant une épaisseur de 400 nm, mesurés à une fréquence de 1 kHz.	211
A.1. Schématisation des interactions entre laser pulsé et cible solide [2].	221
A.2. Schéma de la technique de dépôt par ablation laser utilisée.	222
A.3. Schéma comparatif de la forme de plume en fonction de la pression à l'intérieure de l'enceinte. <i>On observe une plume réduite à haute pression.</i>	225
A.4. Plume de GKN, le substrat est placé à 4 cm (à gauche). Plume de Pt, le substrat est placé à 2,5 cm (à droite).	228
A.5. Schéma de la construction d'Ewald pour une expérience RHEED (<i>Vue dans le plan de croissance</i>).	230
A.6. Diagrammes RHEED pour différents états de surface. Figures extraites et adaptées de [28].	231
A.7. Exemple de diagrammes RHEED d'une surface très lisse.	231
A.8. Distance entre les tâches RHEED pour différents azimuts. L est la distance séparant l'écran fluorescent de la surface étudiée, λ la longueur d'onde associée aux électrons.	232
A.9. Diagrammes RHEED réalisés sur la surface du substrat MgO selon l'azimut $[100]$ (a) et $[110]$ (b).	232
A.10.a) Diagramme RHEED correspondant à STO avant le dépôt, l'azimut est choisi aléatoirement pour mettre en évidence les lignes de Kikuchi. b) Diagramme RHEED réalisé sur le même substrat à l'azimut $[110]$ après avoir déposé 50 nm de SRO.	233

A.11. Schéma du diffractomètre deux cercles (φ et θ) utilisé. La distance entre atomes assimilés à des sphères est fictive. Avant chaque balayage en mode $\theta - 2\theta$ l'échantillon est tourné autour de la normale à sa surface (de 0 à 2π) afin de trouver l'angle φ qui correspond à la meilleure intensité. L'interférence est constructive si la différence de marche est un nombre entier de la longueur d'onde soit : $2S = n\lambda$	234
A.12. Mesure en mode <i>Rocking-curve</i> (2θ fixe- ω variable) permettant d'analyser l'orientation des plans non parfaitement parallèles au substrat (mosaïcité). .	236
A.13. Représentation de l'équation A.7 en échelle semi-logarithmique montrant l'allure de I/I_0 en fonction de 2θ . λ et c sont en Å . Mise en évidence des oscillations de Laüe.	237
A.14. Composantes réelle et imaginaire du vecteur d'impédance Z dans le plan complexe.	239
A.15. Principe de fonctionnement du spectromètre SOLARTRON.	239
A.16. Diagrammes d'Argand pour différentes températures, extrait de [26].	241
B.1. Cartographies du réseau réciproque pour l'hétérostructure GKN(270 nm)/SRO(50 nm)/STO(0,5 mm).	246
B.2. Évolution des diagrammes de diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ de la couche mince GKN(270nm)/SRO(50nm)/MgO en fonction de la température. Sur les diagrammes les indices des pics sont : (002)SRO à gauche et (002)GKN à droite.	247
B.3. Facteur de structure calculé pour le composé GKN orienté [001].	251
B.4. Facteurs de diffusions calculés en utilisant le logiciel CryCal pour les atomes de Gd et K respectivement.	251

Abstract

Growth, electrical and optical properties, of TTB thin films and superlattices

THREE COMPOUNDS WITH TETRAGONAL TUNGSTEN BRONZE (TTB) type structure were studied as thin films grown by Pulsed Laser Deposition from pure oxide ceramics. These compounds are $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ (PKN), $\text{GdK}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (GKN) and $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KLN). PKN and GKN correspond to the compositions ($x = 0$ and $x = 1$) selected from the solid solution $\text{Pb}_{2(1-x)}\text{K}_{(1+x)}\text{Gd}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (PKGK), previously studied as ceramics in LPMC.

The deposition parameters were optimized to grow oriented thin films. The films were integrated in parallel plate capacitor structures in order to evaluate their electrical properties. GKN film was successfully epitaxially grown on two different substrates, MgO and STO, with different microstructures. GKN unit cell is oriented [001] and is under stress that removed the phase transition and led to resistive switching in GKN films. Promising endurance and retention performances were been demonstrated below 140°C .

The obtained films suffer initially from leakage current that was reduced by thermal treatment in oxygen rich atmosphere. Indeed, leakage and resistive switching were found due to oxygen vacancies created during the deposition process.

The orientation of PKN thin film was also controlled on Pt coated substrates. [001] ([530]) orientation was achieved using low (high) pressure during the growth process.

Crystalline quality of KLN [001] thin film was significantly enhanced using MgO substrate. CV measurements performed on different films, demonstrate the ferroelectric properties in GKN and KLN thin films. However, Coupling GKN and BT in superlattices did not allow enhanced ferroelectric properties. Transparency of GKN and PKN films was demonstrated and their different optical parameters were determined.

Key words: Pulsed laser deposition, RHEED, ferroelectric, TTB type structure, resistive switching, optical and electrical properties, superlattices.

Résumé

TROIS COMPOSÉS DE STRUCTURE BRONZE DE TUNGSTÈNE QUADRATIQUE ont été étudiés sous forme de couches minces élaborées par ablation laser. Il s'agit de $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ (PKN), $\text{GdK}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (GKN) et $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KLN). Les deux premiers composés correspondent aux compositions extrêmes ($x = 0$ et $x = 1$) choisies à partir de la solution solide $\text{Pb}_{2(1-x)}\text{K}_{(1+x)}\text{Gd}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (PKGK) étudiée au préalable sous forme de céramique au LPMC.

Ces composés ont été déposés avec succès sur les trois substrats STO, MgO et GG. La température de dépôt a été établie pour être supérieure ou égale à 700 °C, tandis que l'orientation et la qualité cristalline des couches dépendent de la pression partielle d'oxygène, variant de 0,01 à 0,3 mbar. Les propriétés cristallographiques et les relations d'épitaxie ont été analysées au moyen d'un diffractomètre 4-cercles implanté au sein du LPMC.

La couche de GKN s'épitaxie (001) sur les deux substrats, MgO et STO, avec des microstructures différentes. La maille GKN est contractée sur les deux substrats et ne présente aucune transition de phase en dessous de 600 °C. Elle présente, en dessous de 140°C, une commutation résistive avec une bonne endurance et une rétention moyenne.

La couche de PKN est orientée [001] à basse pression et [530] à haute pression, sur le même substrat platine (STO ou GG) ou sur un substrat MgO non tamponné.

La couche de KLN orientée [001] a montré aussi une bonne qualité cristalline sur le substrat MgO.

Les couches de GKN et de PKN sont transparentes dans le visible. Celles de GKN et KLN présentent des propriétés ferroélectriques macroscopiques. L'association de GKN et BT en superréseaux n'ont pas permis d'amplifier la réponse ferroélectrique.

Mots clés : Ablation laser, RHEED, ferroélectricité, structure TTB, basculement de résistance, propriétés électriques et optiques, superréseaux.