



**HAL**  
open science

# Croissance de films minces d'oxydes fonctionnels sur substrats bas coûts, substrats polycristallins et nanofeuillets de germination

Marie Dallochio

## ► To cite this version:

Marie Dallochio. Croissance de films minces d'oxydes fonctionnels sur substrats bas coûts, substrats polycristallins et nanofeuillets de germination. Matériaux. Normandie Université, 2021. Français. NNT : 2021NORMC253 . tel-04348092

**HAL Id: tel-04348092**

**<https://theses.hal.science/tel-04348092>**

Submitted on 16 Dec 2023

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

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



Normandie Université

## THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

**Croissance de films minces d'oxydes fonctionnels sur substrats bas coûts, substrats polycristallins et nanofeuillets de germination**

Présentée et soutenue par  
**MARIE DALLOCCHIO**

**Thèse soutenue le 15/12/2021  
devant le jury composé de**

MME MARIE-PAULE BESLAND	Directeur de recherche au CNRS, Institut des matériaux Jean Rouxel	Rapporteur du jury
MME NATHALIE VIART	Professeur des universités, Université de Strasbourg	Rapporteur du jury
M. ADRIAN DAVID	Maître de conférences, Université Caen Normandie	Membre du jury Co-encadrant
MME VALÉRIE DEMANGE	Chargé de recherche au CNRS, Université Rennes 1	Membre du jury
M. BERNARD MERCEY	Professeur émérite, ENSICAEN	Membre du jury
M. MORGAN TRASSIN	Maître de conférences, Ecole polytechnique fédérale de Zurich	Membre du jury
M. WILFRID PRELLIER	Directeur de recherche au CNRS, ENSICAEN	Président du jury
M. ARNAUD FOUCHET	Chargé de recherche au CNRS, ENSICAEN	Directeur de thèse

**Thèse dirigée par ARNAUD FOUCHET, Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux (Caen)**





Merci à tous ! Certes c'est un peu court mais sincère et sans équivoque. Les personnes ayant pu m'aider, me soutenir et m'enrichir tant intellectuellement que personnellement se reconnaîtront...

Plus officiellement, je tiens à remercier tout d'abord les membres du jury. En premier lieu, Dr. Wilfrid Prellier le directeur du laboratoire CRISMAT, qui m'a accueillie au sein du laboratoire et qui m'a permis de vivre trois excellentes années. Je tiens également à montrer toute ma gratitude aux deux rapportrices Dr. Marie-Paule Besland et Dr. Nathalie Viard, qui ont pris le temps d'analyser, d'évaluer et m'interroger sur mon travail. Je remercie également Dr. Valérie Demange, chère collaboratrice avec qui j'ai eu le plaisir de travailler et Dr. Morgan Trassin, que j'ai eu la joie de rencontrer le jour de la soutenance, pour leurs expertises autour de mon sujet. Que serait cette thèse sans l'aide précieuse de Dr. Bernard Mercey. Mille mercis pour tous, les conseils, les discussions et tout le temps accordé. Enfin, merci à mes deux directeurs de thèse sans qui cette expérience n'aurait pas été possible. Dr. Arnaud Fouchet, merci pour ton enthousiasme, ton aide et ta patience. Dr. Adrian David, merci pour ta passion, ton soutien et ta confiance ! Merci sincèrement à vous deux, non sans une certaine émotion, je vous en serai à demi-éternellement reconnaissante.

Je souhaite également exprimer toute ma gratitude à bon nombre de personnes. Avant tout, les différentes personnes que j'ai pu côtoyer au laboratoire durant ces années. Bien évidemment les personnes de mon équipe et de l'étage en général, celles qui m'ont appris et aidée à résoudre mes nombreuses questions, celles qui m'ont soutenue moralement et m'ont permis de m'évader du quotidien durant ces trois années et enfin celles avec qui j'ai pu avoir d'intéressantes discussions après 19h30. Merci chaleureusement aux personnes du CNRT 1<sup>er</sup> comme 3<sup>ème</sup> étage avec bien évidemment des préférences certaines. Merci à tous les chercheurs, enseignants, ingénieurs, techniciens, assistants et tout autre personne m'ayant apporté de la bonne humeur. Merci à la machine à café ! Merci aux anciens/nouveaux doctorants et post doc. Merci à ceux avec qui j'ai pu partager des repas, bars, et différentes activités...

Je tiens à remercier infiniment les 5 enseignants-chercheurs qui m'ont inculqué leurs passions. Mes amitiés les plus sincères vont aux différents collaborateurs avec qui j'ai eu la chance d'échanger et de partager de bons moments.

Je remercie également les personnes de ma vie quotidienne, amis, guys et Mr. Merci à vous, vous avez été merveilleux (sauf un) et encore bravo et merci pour avoir été présents à la soutenance et depuis toujours.

Enfin et surtout un immense merci à ma famille, sans qui je n'existerais pas pour sûr et qui ont été, sont et seront toujours présents pour moi. JPICMF PMPMTM merci, merci merci !

A nous,



# Table des matières

---

<b>Table des figures</b> .....	<b>4</b>
<b>Table des tableaux</b> .....	<b>7</b>
<b>Table des annexes</b> .....	<b>8</b>
<b>Liste des abréviations</b> .....	<b>9</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>11</b>
<b>Chapitre 1 Etat de l'art</b> .....	<b>13</b>
<b>1.1 Croissance de films minces sur substrats monocristallins</b> .....	<b>14</b>
1.1.1. Intérêts des films sur substrats.....	14
1.1.2. Contraintes des films minces.....	15
1.1.3. Phases obtenues à partir de films minces.....	16
<b>1.2 Première approche : l'approche CSE</b> .....	<b>17</b>
1.2.1. Intérêts .....	18
1.2.2. Etudes précédemment réalisées grâce à cette approche .....	19
<i>Conclusions</i> .....	23
<b>1.3 Deuxième approche : les nanofeuillets de germination</b> .....	<b>24</b>
1.3.1. La loi « More than Moore ».....	24
1.3.2. Les nanofeuillets de germination.....	25
1.3.3. L'exemple particulier des nanofeuillets de $[\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$ (CNO).....	27
<i>Conclusions</i> .....	28
<b><i>Conclusions du chapitre</i></b> .....	<b>28</b>
<b>Chapitre 2 Techniques expérimentales et méthodologies</b> .....	<b>29</b>
<b>2.1 Techniques d'élaboration des substrats et des films</b> .....	<b>30</b>
2.1.1. Substrats.....	30
2.1.1.a. <i>La synthèse des substrats polycristallins</i> .....	30
2.1.1.b. <i>La technique de frittage par courant pulsé : SPS</i> .....	31
2.1.1.c. <i>Substrats avec nanofeuillets</i> .....	33
2.1.2. Films minces.....	35
2.1.2.a. <i>Phénomènes et interactions</i> .....	36
2.1.2.b. <i>Mode de croissance des films minces</i> .....	36
2.1.2.c. <i>Référencement de différentes techniques de dépôt</i> <i>(physique/chimique)</i> .....	37
2.1.2.d. <i>Technique de dépôt par ablation laser pulsé : PLD</i> .....	39

<b>2.2 Caractérisations structurales, morphologiques et chimiques .....</b>	<b>41</b>
2.2.1. Diffraction des rayons-X : XRD .....	41
2.2.2. Microscope électronique à balayage : MEB .....	44
2.2.2.a. Principe et caractéristiques du MEB .....	44
2.2.2.b. Analyse dispersive en énergie : EDS.....	45
2.2.2.c. Diffraction des électrons rétrodiffusés : EBSD.....	46
2.2.3. Microscope en champ proche : AFM.....	50
<b>2.3 Caractérisations des propriétés physiques .....</b>	<b>52</b>
2.3.1. Le détecteur supraconducteur à interférence quantique : SQUID .....	52
2.3.2. Le système de mesures des propriétés physiques : PPMS .....	53
2.3.2.a. Evaporation métallique.....	53
2.3.2.b. Mesures de résistivité.....	55
2.3.2.c. Magnéto-résistance .....	55
<b>Chapitre 3 Etudes sur substrats non-conventionnels .....</b>	<b>57</b>
<b>3.1 Etudes des substrats de SrTiO<sub>3</sub> polycristallins.....</b>	<b>58</b>
3.1.1. Synthèse de substrats.....	58
3.1.1.a. Fabrication des poudres.....	58
3.1.1.b. Synthèse des pastilles .....	60
3.1.1.c. Création des substrats.....	62
3.1.2. Caractérisations.....	63
3.1.2.a. Qualité cristalline.....	64
3.1.2.b. Etats de surface, taille de grain et densité.....	65
3.1.2.c. Composition des substrats .....	67
3.1.2.d. Morphologie de la structure des substrats.....	68
3.1.2.e. Polycristallinité et orientations.....	72
3.1.2.f. Influence de la température de frittage .....	73
3.1.2.g. Caractérisations locales (AFM).....	74
3.1.2.h. Propriétés magnétiques .....	76
Conclusions .....	76
<b>3.2 Modélisation .....</b>	<b>77</b>
3.2.1. Modélisation de la taille des grains .....	77
3.2.2. Identification des paramètres de croissance des grains .....	80
3.2.3. Modélisation de la croissance des grains.....	83
Conclusions .....	84
<b>3.3 Substrats amorphes et nanofeuillets de germination .....</b>	<b>85</b>
3.3.1. Nature et caractéristiques des nanofeuillets .....	85
3.3.2. Taux de recouvrement des nanofeuillets.....	86
Conclusions.....	89
<b>Conclusions du chapitre.....</b>	<b>90</b>

<b>Chapitre 4 Etudes de films d'oxydes fonctionnels sur substrats bas coûts .....</b>	<b>91</b>
<b>4.1 La manganite de lanthane dopée strontium : LSMO .....</b>	<b>92</b>
4.1.1. LSMO, matériau de référence .....	92
4.1.2. Film de LSMO sur STO monocristallin.....	96
4.1.2.a. Morphologie et structure.....	98
4.1.2.b. Propriétés magnétiques et de transports.....	100
Conclusions.....	102
<b>4.2 Film de LSMO sur substrats non-conventionnels .....</b>	<b>103</b>
4.2.1. Films LSMO sur STO polycristallins .....	103
4.2.1.a. Morphologie et structure.....	103
4.2.1.b. Propriétés magnétiques.....	106
4.2.1.c. Propriétés de transports.....	107
Conclusions.....	113
4.2.2. Films LSMO sur substrats amorphes recouverts de nanofeuillets.....	114
4.2.2.a. Morphologie et structure.....	114
4.2.2.b. Propriétés magnétiques.....	119
4.2.2.c. Propriétés de magnéto-transports.....	121
Conclusions.....	123
<b>4.3 Films de SVO sur substrats non-conventionnels.....</b>	<b>124</b>
4.3.1. Étude des nanostructures de Sr <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> sur substrats de STO.....	125
4.3.1.a. SVO déposé sur STO monocristallin (100), (110) et (111).....	126
4.3.1.b. SVO déposé sur le substrat STO polycristallin .....	130
4.3.1.c. Dissolution des nanostructures .....	134
Conclusions.....	135
4.3.2. Film de SVO sur nanofeuillets de germination.....	136
4.3.2.a. Analyse structurale et de texture.....	137
4.3.2.b. Propriétés optiques et de transports.....	139
Conclusions.....	142
<b>Conclusions du chapitre.....</b>	<b>143</b>
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>145</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>149</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>161</b>

## Table des figures

<b>Figure 1.1</b> : Courbe de prédiction du nombre de composants par fonction intégrées en fonction des années. Adaptée de [35].....	24
<b>Figure 1.2</b> : Différentes approches pour les films minces avec a) épitaxie, b) texturation et c) polycristallinité. ....	28
<b>Figure 2.1</b> : Etapes de synthèse d'une céramique.....	31
<b>Figure 2.2</b> : Chemins de densification lors du frittage.....	31
<b>Figure 2.3</b> : Schéma (coupe verticale interne) du frittage sous charge par courant pulsé.....	32
<b>Figure 2.4</b> : (a)Technique de dépôt Langmuir-Blodgett et (b) protocole complet. ....	34
<b>Figure 2.5</b> : Interactions surfaciques lors du dépôt d'un film mince. Adaptée de [99].....	36
<b>Figure 2.6</b> : (a) Les différentes énergies surfaciques et (b) les trois modes de croissance (représentés à partir de la littérature [100]). ....	37
<b>Figure 2.7</b> : (a) Photo in situ de la PLD et (b) son schéma explicatif.....	40
<b>Figure 2.8</b> : Analyse RHEED effectuée sur un substrat SrTiO <sub>3</sub> orienté [001], avec le faisceau d'électrons suivant l'azimut [110]. Adaptée de [104]. ....	40
<b>Figure 2.9</b> : Schémas des deux configurations de XRD (a) thêta-2thêta et (b) GIXRD.....	43
<b>Figure 2.10</b> : Poire d'interaction (volume d'interaction des électrons).....	44
<b>Figure 2.11</b> : Schéma du dispositif de l'EBSD. ....	47
<b>Figure 2.12</b> : Exemple d'un EBSD représentant les différentes lignes de Kikuchi.....	48
<b>Figure 2.13</b> : (a) Triangle stéréographique standard pour une phase cubique et (b) sa représentation dans la sphère des pôles. Les astérisque (*) correspondant aux espaces équivalents pour une phase cubique. ....	49
<b>Figure 2.14</b> : (a) Schéma explicatif du principe de l'AFM et (b) courbe de force en AFM.....	50
<b>Figure 2.15</b> : Photos réalisées : (a) avant le dépôt d'argent par évaporation et (b) le résultat obtenu après.....	53
<b>Figure 2.16</b> : Principe de la mesure 4 pointes pour le transport réalisé à l'aide d'un PPMS, en configuration (a) latérale et (b) vue du dessus. ....	54
<b>Figure 2.17</b> : Différents porte-échantillons utilisés pour le PPMS (a) configuration classique (b) adapté pour une mesure avec un champ parallèle à la surface de l'échantillon.....	54
<b>Figure 3.1</b> : Diffractogramme de poudre SrTiO <sub>3</sub> (a) expérimental et (b) théorique. ....	59
<b>Figure 3.2</b> : Courbes de frittage pour un temps de palier de 20 minutes à une température de 1200 °C (en vert), de 1300 °C (en bleue), de 1400 °C (en noir) et de 1500 °C (en rouge). Chaque portion de la courbe a été représentée par un numéro : 1-pression, 2-retrait, 3-rampe de chauffage, 4-palier isotherme 5-refroidissement. ....	61
<b>Figure 3.3</b> : Diffractogramme correspondant à une pastille de SrTiO <sub>3</sub> après frittage à 1400 °C....	62
<b>Figure 3.4</b> : Pastille (a) non polie de SrTiO <sub>3</sub> et (b) substrat de SrTiO <sub>3</sub> découpé et poli. ....	62
<b>Figure 3.5</b> : Diffractogrammes XRD de SrTiO <sub>3</sub> polycristallin, en (a) la configuration thêta-2thêta et en (b) la configuration en incidence rasante (GIXRD), avec un faisceau incident $\theta = 0.5^\circ$ .....	64
<b>Figure 3.6</b> : Diffractogramme XRD en configuration thêta-2thêta du substrat SrTiO <sub>3</sub> monocristallin. ....	65
<b>Figure 3.7</b> : Micrographies MEB des substrats polycristallins de STO frittés pendant 20 minutes à (a) 1200 °C (b) 1300 °C (c) 1400 °C (d) 1500 °C. ....	66
<b>Figure 3.8</b> : Micrographie MEB sur substrat de référence monocristallin de STO. ....	67
<b>Figure 3.9</b> : Spectre EDS pour un substrat de STO (a) polycristallin et (b) monocristallin. ....	68
<b>Figure 3.10</b> : Cartographie EBSD pour une même image avec différents traitements de nettoyage. Cartographie EBSD (a) brute d'un substrat de STO polycristallin et en (b) après nettoyage (suppression des pixels avec indice de confiance bas) par le logiciel Bruker. Les images (c) et (d) représentent respectivement les images de la qualité d'analyse avec le logiciel Bruker et OIM.....	70

<b>Figure 3.11 :</b> (a) Cartographie EBSD (selon z) d'un substrat de STO polycristallin avec une température de frittage de 1400 °C et (b) son triangle stéréographique standard correspondant pour la phase cubique (P m3m).....	71
<b>Figure 3.12 :</b> Cartographie EBSD (selon z) d'un substrat STO monocristallin (001) et son triangle stéréographique standard selon la phase cubique (P m3m) en insert.....	71
<b>Figure 3.13 :</b> Figures de pôles pour un substrat de STO (a) polycristallin et (b) monocristallin.....	72
<b>Figure 3.14 :</b> Cartographies EBSD de substrats polycristallins SrTiO <sub>3</sub> , à l'échelle 60 µm, avec différentes tailles de grains pour différentes températures de frittage : (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c) 1400 °C, (d) 1500 °C. En (e), le triangle stéréographique standard est présenté pour la phase cubique de la cartographie EBSD.....	73
<b>Figure 3.15 :</b> Tailles des grains moyennes pour les quatre substrats polycristallins SrTiO <sub>3</sub> en fonction de la température de frittage.....	74
<b>Figure 3.16 :</b> Images AFM des substrats de SrTiO <sub>3</sub> , pour une température de frittage de (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c) 1400 °C et (d) 1500 °C.....	75
<b>Figure 3.17 :</b> Images AFM d'un substrat de SrTiO <sub>3</sub> monocristallin (001).....	76
<b>Figure 3.18 :</b> Tailles de grains ajustées en fonction du temps de palier de frittage.....	81
<b>Figure 3.19 :</b> Logarithme du taux de croissance des grains en fonction du logarithme de la taille de grains avec la régression linéaire à chaque isotherme.....	82
<b>Figure 3.20 :</b> Détermination de l'énergie d'activation de la croissance des grains à l'aide d'un modèle traditionnel.....	83
<b>Figure 3.21 :</b> Simulation de la croissance granulaire sur des substrats polycristallins de STO réalisé avec le logiciel Octave. Un décalage de l'ordonnée permet d'améliorer la visualisation pour les petits temps de palier.....	84
<b>Figure 3.22 :</b> Schéma du composé KCa <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub> et des nanofeuillets [Ca <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ] <sup>-</sup> .....	85
<b>Figure 3.23 :</b> Caractérisations morphologiques d'un substrat verre et nanofeuillets, (a) micrographie MEB et (b) image AFM.....	86
<b>Figure 3.24 :</b> Caractérisation par AFM d'un substrat nanofeuillets (sur verre) (a) image de topographie, (b) seuillage de la partie uniquement recouverte des nanofeuillets d'après l'image (a). .....	87
<b>Figure 3.25 :</b> Méthode de détermination du taux de recouvrement avec (a) une image de la topographie et (b) vue éclatée du seuillage réalisé.....	88
<b>Figure 4.1 :</b> Représentations de mailles pérovskites cubiques ABO <sub>3</sub> avec octaèdre BO <sub>6</sub> visible (jaune).....	93
<b>Figure 4.2 :</b> Diagramme de phase électronique de La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> . Avec T <sub>N</sub> : la température de Néel et T <sub>C</sub> : la température de Curie (adaptée de [124]). .....	94
<b>Figure 4.3 :</b> Structure LSMO rhomboédrique (gras) et pseudocubique (pointillé).....	95
<b>Figure 4.4 :</b> Différents substrats disponibles commercialement (liste non exhaustive) et leurs paramètres de maille (en dessous de l'échelle) et différentes pérovskites avec leurs paramètres de maille pseudocubique (au-dessus de l'échelle). Les matériaux (indiqués par des encadrés et flèches bleues) sont ceux qui vont être utilisés dans cette partie. (Adaptée de [134])......	96
<b>Figure 4.5 :</b> Schéma d'un dépôt de film de LSMO sur substrat STO monocristallin (LSMO/STO <sub>M</sub> ). .....	98
<b>Figure 4.6 :</b> Diffractogrammes XRD d'un film de LSMO monocristallin sur STO monocristallin orienté (001) (LSMO/STO <sub>M</sub> ), en (a) avec en insert un zoom sur les réflexions (002) et en (b) la réflectivité (XRR).....	98
<b>Figure 4.7 :</b> Caractérisation de l'état de surface du LSMO/STO <sub>M</sub> , par AFM.....	99
<b>Figure 4.8 :</b> Caractérisations de l'orientation de LSMO/STO <sub>M</sub> , en (a) cartographie EBSD (+nettoyage) selon z et son triangle stéréographique standard de la phase correspondante en insert et (b) les sphères stéréographiques correspondante à la cartographie (a). .....	99

<b>Figure 4.9 :</b> (a) Courbes d'aimantations en fonction de la température sous un champ magnétique de 0.005 T après une descente en température sous 1 T et (b) le cycle d'hystérésis (à 100 K) avec un champ magnétique appliqué parallèlement à la surface pour LSMO/STO <sub>M</sub> .....	100
<b>Figure 4.10 :</b> (a) Propriétés de transport d'un film de LSMO/STO <sub>M</sub> , résistivité et magnétorésistance en fonction de la température et (b) magnétorésistance (MR) à 10 et 300 K. ....	101
<b>Figure 4.11 :</b> Schéma d'un échantillon de LSMO polycristallin sur STO polycristallin (LSMO/STO <sub>P</sub> ). .....	103
<b>Figure 4.12 :</b> Diffractogramme GIXRD du LSMO sur STO polycristallin avec une taille de grain de 7 µm, avec un faisceau incident $\theta = 0.5^\circ$ . ....	104
<b>Figure 4.13 :</b> Cartographies EBSD (a) d'un substrat de STO avec une taille moyenne de grain de 45 µm et (b) avec dépôt de film de LSMO (40 nm d'épaisseur). Le triangle stéréographique standard pour (a) la phase cubique et (b) pour la phase quadratique sont représentés en insert de chaque figure. ....	104
<b>Figure 4.14 :</b> Images AFM de films de LSMO polycristallins, avec une taille moyenne de grains de (a) 2 µm et (b) 45 µm. ....	105
<b>Figure 4.15 :</b> (a) Courbes d'aimantations en fonction de la température sous champ magnétique de 0.005 T après une descente en température sous 1 T et (b) cycles d'hystérésis (à 100 K) avec un champ appliqué parallèlement à la surface des films. Films de LSMO sur STO monocristallin (courbe noire ; LSMO/STO <sub>M</sub> et sur STO polycristallins avec différentes tailles de grain : 2 µm courbe verte : P-2µm, courbe rouge : 7µm, 25 µm courbe jaune : P-25µm, courbe bleue : 45µm. ....	106
<b>Figure 4.16 :</b> (a) Résistivité et (b) magnétorésistance en fonction de la température mesurée avec un champ magnétique appliqué ()perpendiculairement à la surface et magnétorésistance à (c) 300 K et (d) 10 K des films de LSMO déposés sur STO polycristallins avec différentes tailles de grains : 2 µm, 7 µm, 25 µm and 45 µm (courbes de couleurs) et sur STO monocristallin (courbe noir)....	108
<b>Figure 4.17 :</b> Magnétorésistance et aimantation du film de LSMO/STO <sub>P</sub> avec une taille de grains de 2 µm (à 100 K), en fonction du champ magnétique appliqué (a) perpendiculairement et (b) parallèlement à la surface du film. ....	111
<b>Figure 4.18 :</b> Magnétorésistance maximale du film LSMO avec une granulométrie de 2 µm mesurée avec un champ magnétique appliqué perpendiculairement (ligne rouge) et parallèlement (ligne bleue) à la surface.....	112
<b>Figure 4.19 :</b> Schémas de dépôts de film de LSMO sur (a) un substrat de verre (LSMO/verre) et (b) sur un substrat de verre avec l'ajout d'une couche de nanofeuillets de germination de CNO (LSMO/CNO/verre). ....	114
<b>Figure 4.20 :</b> (a et b) Micrographies MEB et (c et d) images AFM des films de LSMO déposés (a et c) sur un substrat verre (LSMO/verre) et (b et d) sur un substrat verre recouvert de nanofeuillets (LSMO/CNO/verre). Adaptée de [169]. ....	115
<b>Figure 4.21 :</b> Diffractogrammes XRD pour (a) LSMO/verre et (b) LSMO/CNO/verre. Les symboles d'astérisques (*) et de triangles (▼) sont respectivement des artéfacts de mesures instrumentales et traces de laque d'argent. Adaptée de [169]. ....	116
<b>Figure 4.22 :</b> Cartographies EBSD du LSMO/CNO/verre (a) hors plan, (b) dans le plan et (c) le triangle stéréographique standard de la phase quadratique (I 4/mmm).....	118
<b>Figure 4.23 :</b> Mesures de magnétisme mesurées avec un champ magnétique parallèle à la surface des films pour le LSMO/STO monocristallin (courbes noires), le LSMO/CNO/verre (courbes rouges) et le LSMO/verre (courbes bleues) avec (a) les courbes d'aimantations en fonction de la température (avec un champ magnétique de de 0.05 T) et (b) les cycles hystérésis (à 100 K). Adaptée de [169]. ....	120
<b>Figure 4.24 :</b> Mesures de transport pour LSMO/STO <sub>M</sub> (courbes noires) LSMO/CNO/verre (courbes rouges) et LSMO/verre (courbes bleues) avec (a) les courbes de résistivités avec un champ	

magnétique de 0 et 9 T et (b) magnétorésistance (à 5 et 300 K). Le champ magnétique étant appliqué perpendiculairement à la surface des films. Adaptée de [169].	122
<b>Figure 4.25 :</b> Résumé des propriétés de magnétisme pour les trois différents échantillons étudiés : LSMO/verre, LSMO/CNO/verre et LSMO/STO monocristallin.	123
<b>Figure 4.26 :</b> Schémas de dépôts de film de SVO sur (a) substrats STO monocristallins (100), (110) et (111) et (b) substrat STO polycristallin.	125
<b>Figure 4.27 :</b> Diffractogrammes XRD des films de SVO sur les substrats de STO, (111) (bleu), (110, vert) et (100, rouge), (a) entre 5 à 80 ° et autour des réflexions les plus intenses pour chacun des films, avec (b) le SVO sur STO <sub>M</sub> (100), (c) le SVO sur STO <sub>M</sub> (110) et le SVO sur STO <sub>M</sub> (111). Les diffractogrammes (b), (c) et (d) sont représentés en échelle logarithmique, avec la courbe noire correspondant aux substrats STO. Adaptée de [182].	126
<b>Figure 4.28 :</b> Images AFM des nanostructures de Sr <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> sur des films de SVO déposés sur STO monocristallin orienté selon (a) (001), (b) (110) et (c) (111).	127
<b>Figure 4.29 :</b> Schémas des relations d'épitaxie entre la phase SVO de la surface et la phase Sr <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> des nanostructures sur (a) STO (100), (b) STO (110) et (c) STO (111). La cellule de coïncidence dans le plan pour les différentes phases est définie par des lignes rouges en pointillés pour chaque orientation. Adaptée de [182].	128
<b>Figure 4.30 :</b> Cartographie EBSD (hors plan) (a) du substrat polycristallin de STO et (b) du film polycristallin SVO/STO <sub>p</sub> . En insert de ces deux cartographies, leurs triangles stéréographiques standard pour une phase pseudocubique.	131
<b>Figure 4.31 :</b> Images AFM des nanostructures de Sr <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> sur des films de SVO déposés sur STO polycristallin orienté selon (a) (001), (b) (110) et (c) (111). Adaptée de [182].	132
<b>Figure 4.32 :</b> Images AFM représentant les nanostructures de Sr <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> selon différentes orientations, correspondant à une couleur (se référer au triangle stéréographique standard phase pseudocubique : P m $\bar{3}$ m). Adaptée de [182].	133
<b>Figure 4.33 :</b> Dans la première rangée, sont présentées des images AFM des films de SVO déposés sur des substrats monocristallins de STO selon (100), (110) et (111) après dissolution des nanostructures (a), (b), (c) respectivement. Sur la seconde rangée, les images AFM pour les films de SVO sur les substrats polycristallins après dissolution des nanostructures pour les trois orientations principales [100], [110] et [111] respectivement pour (d), (e) et (f). Adaptée de [182].	135
<b>Figure 4.34 :</b> Schéma de dépôt de film de SVO sur substrat verre + couche de nanofeuillets de germination de CNO (SVO/CNO/verre).	137
<b>Figure 4.35 :</b> (a) Diffractogramme XRD des films de SVO/CNO/verre et (b) paramètres de maille en fonction des températures de dépôt des films.	138
<b>Figure 4.36 :</b> Cartographies EBSD de SVO/CNO/verre (a) hors plan, (b) dans le plan et (c) leurs triangles stéréographiques standards (phase pseudocubique : P m $\bar{3}$ m).	139
<b>Figure 4.37 :</b> Caractéristiques des films de SVO sur les substrats de verre recouvert de nanofeuillets de germination CNO, avec (a) les photos des films et (b) les spectres de transmittance pour les différents films de SVO de 40 nm déposés entre 400 et 700 °C. Adaptée de [182].	140
<b>Figure 4.38 :</b> (a) Mesures de résistivité en fonction de la température pour les films de SVO de 40 nm déposés entre 400 et 700 °C et (b) zoom de la zone en pointillé, pour des températures < 125 K. Adaptée de [182].	141

## Table des tableaux

<i>Tableau 3.1. Paramètres de réglages pour les deux microscopes MEB.</i>	69
<i>Tableau 3.2. Différents mécanismes liés à la croissance granulaire, d'après [116].</i>	78
<i>Tableau 3.3. Résumé de mesures de tailles de grains (et écart type) en fonction de chaque échantillon.</i>	80

Tableau 4.1. Conditions de dépôt par PLD pour le LSMO sur STO monocristallin. ....	97
Tableau 4.2. Différents désaccords paramétriques entre les nanostructures $Sr_3V_2O_8$ et la matrice du SVO. ....	129

## Table des annexes

<b>Annexe 1.1 :</b> Tableau récapitulatif des études réalisées sur substrats polycristallins, avec l'approche CSE.....	161
<b>Annexe 2.1 :</b> Photos des différents appareils utilisés : (a) microscopes 1. JEOL et 2. ZEISS, (b) AFM Bruker, (c) SQUID et (d) PPMS. ....	162
<b>Annexe 2.2 :</b> Figures stéréographiques standards et leurs représentations dans la sphère des pôles pour différentes phases cristallines (a) pour une phase quadratique, (b) pour une phase orthorhombique et (c) pour une phase rhomboédrique. Les astérisques rouges (*) représentant les portions équivalentes pour chacun des systèmes. ....	164
<b>Annexe 3.1 :</b> Triangles d'orientations (ou figures de pôles inverses) pour un substrat de STO (a) polycristallin et (b) monocristallin. ....	166
<b>Annexe 3.2 :</b> Cartographies EBSD (selon z) à taille réelle pour les substrats polycristallins de STO frittés à (a) 1200 °C (b) 1300 °C, (c) 1400 °C et (d) 1500 °C et leurs triangles stéréographiques standards selon la phase cubique ( $P\ m\bar{3}m$ ). ....	167
<b>Annexe 3.3 :</b> Images AFM, pour un substrat (a) de STO polycristallin, (b) de STO monocristallin et (c) amorphe recouvert de nanofeuillets. ....	169
<b>Annexe 3.4 :</b> Propriétés de magnétisme : $M(T)$ pour un substrat de STO (a) polycristallin et (b) monocristallin. ....	170
<b>Annexe 3.5 :</b> Micrographies MEB pour les différentes pastilles de STO réalisées sur substrats de STO polycristallins avec des températures de frittage de : 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C et 1500 °C et des temps de palier de : 0 min, 5 min, 10 min, 20 min et 60 min.....	171
<b>Annexe 3.6 :</b> Compléments (masques réalisés à l'aide du logiciel gwyddion et données extraites) pour le calcul du taux de recouvrement par les nanofeuillets sur substrat de verre. ....	172
<b>Annexe 4.1 :</b> Analyse RHEED réalisés par B. Mercey réalisée sur (a) LSMO/ $STO_M$ et (b) LSMO/CNO/verre. ....	174
<b>Annexe 4.2 :</b> Courbes d'aimantation ( $dM/dT$ ) pour (a) le film de LSMO/ $STO_M$ (b) les films de LSMO/ $STO_P$ : 1. P-2 $\mu$ m, 2. P-7 $\mu$ m, 3. P-25 $\mu$ m, et 4. P-45 $\mu$ m et (c) pour 1. LSMO/verre et 2. LSMO/CNO/verre.....	175
<b>Annexe 4.3 :</b> Zoom des cycles d'hystérésis pour (a) le film de LSMO/ $STO_M$ (b) les films de LSMO/ $STO_P$ : 1. P-2 $\mu$ m, 2. P-7 $\mu$ m, 3. P-25 $\mu$ m, et 4. P-45 $\mu$ m et (c) pour 1. LSMO/verre et 2. LSMO/CNO/verre. ....	177
<b>Annexe 4.4 :</b> Tableaux récapitulatifs des caractérisations physiques réalisées sur (a) le film de LSMO/ $STO_M$ (b) les films de LSMO/ $STO_P$ et (c) LSMO/verre et LSMO/CNO/verre.....	179
<b>Annexe 4.5 :</b> Images AFM (et RMS) des films de LSMO polycristallins avec une taille de grain de (a) 2 $\mu$ m et (b) 45 $\mu$ m. ....	180
<b>Annexe 4.6 :</b> Courbes de résistivité avec un champ magnétique appliqué perpendiculairement à la surface du film pour (a) le film de LSMO/ $STO_M$ (b) les films de LSMO/ $STO_P$ : 1. P-2 $\mu$ m, 2. P-7 $\mu$ m, 3. P-25 $\mu$ m, et 4. P-45 $\mu$ m et (c) pour 1. LSMO/verre et 2. LSMO/CNO/verre. ....	181
<b>Annexe 4.7 :</b> Hystérésis de MR à très faible champ (<0.5 T) appliqué perpendiculairement à la surface du film de LSMO/ $STO_P$ P-2 $\mu$ m, à (a) 5K et (b) 300 K.....	182
<b>Annexe 4.8 :</b> (a) MR en fonction d'un champ appliqué perpendiculairement à la surface du film LSMO sur un substrat STO polycristallins (P-2 $\mu$ m) pour différentes températures et (b) LFMR en fonction de la température à champ fixe (1 T).....	182
<b>Annexe 4.9 :</b> Courbe de MR en fonction de la température pour les films de LSMO/ $STO_M$ (noir), LSMO/CNO/verre (rouge) et LSMO/verre (bleu).....	182

## Liste des abréviations

---

<b>AFM</b> :	Microscopie en champs proche
<b>BFO</b> :	$\text{BiFeO}_3$ , le ferrite de bismuth
<b>BTO</b> :	$\text{BaTiO}_3$ , Le titanate de baryum
<b>CI</b>	Indice de confiance
<b>CMOS</b> :	dispositifs d'oxydes métalliques semi-conducteurs complémentaires
<b>CMR</b> :	Magnétorésistance colossale
<b>CNO</b> :	Nanofeuillets de germination de $[\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$
<b>CSE</b> :	Épitaxie combinatoire induite par substrat
<b>CVD</b> :	Technique chimique en phase vapeur
<b>DE / SE</b> :	Double échange / Super échange
<b>EBSD</b> :	Diffraction des électrons rétrodiffusés
<b>EBSP</b> :	Diagramme de diffraction d'électrons rétrodiffusés
<b>EDS</b> :	Analyse dispersive en énergie
<b>EtOH</b> :	Éthanol
<b>GIXRD</b> :	Diffraction des RX à incidence rasante
<b><math>H_c</math></b> :	Champ coercitif
<b>HRTEM</b> :	Microscopie électronique en transmission haute résolution
<b>IPF</b> :	Figure de pôle inverse
<b>IQ</b> :	Indice de qualité
<b>ITO</b> :	Oxyde conducteur transparent
<b>LAO</b> :	$\text{LaAlO}_3$ , aluminate de Lanthane
<b>LB</b> :	Langmuir-Blodgett
<b>LFMR</b> :	Magnétorésistance à faible le champ
<b>LSMO</b> :	$\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ , manganite de lanthane dopé au strontium
<b>MBE</b> :	L'épitaxie par jet moléculaire
<b>MOCVD</b> :	dépôt par décomposition de composés organométalliques
<b>MR</b> :	Magnétorésistance
<b>OR</b> :	Relation d'orientation
<b>PECVD</b> :	dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma
<b>PFM</b> :	Microscopie à force piézoélectrique
<b>PLD</b> :	Ablation laser pulsé
<b>PZT</b> :	$\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ titano-zirconate de plomb
<b>RHEED</b> :	Diffraction par réflexion d'électrons de haute énergie
<b>RMS</b> :	Rugosité par la méthode des quadratiques moyennes
<b>RP</b> :	Ruddlesden-Popper
<b>RX</b> :	Rayons-X
<b>SQUID</b> :	Dispositif supraconducteur à interférence quantique
<b>SPS</b> :	Technique de frittage sous charge
<b>STO</b> :	$\text{SrTiO}_3$ , titanate de strontium
<b>SVO</b> :	$\text{SrVO}_3$ , vanadate de strontium
<b><math>T_c</math></b> :	Température de Curie

**TEM :** Microscopie électronique en transmission  
 **$T_G$  :** Température de dépôt  
 **$T_{MI}$  :** Température de transition métal-isolant  
**TMO :** Oxydes de métaux de transition  
**UV** Ultraviolet  
**XRD :** Diffraction des rayons-X  
**XRR :** Réflectivité des rayons-X

## INTRODUCTION

Originellement offerts par la nature, les matières premières ont été peu à peu transformées en matériaux par la main de l'Homme afin d'assurer sa survie. Depuis toujours l'espèce Humaine a cherché à s'adapter à son environnement. Pour cela elle a sans cesse su utiliser et transformer les matières que lui offraient la nature pour assurer sa subsistance, son habitat, son confort et ses déplacements. Au cours des siècles, l'espèce a ainsi continué à adapter, transformer, modifier, assembler, créer et fabriquer de nouveaux matériaux, pour assurer son développement.

Dans ce constant effort d'amélioration des propriétés, de la performance, de la consommation, des dimensions, du coût, la recherche a permis de lever nombre de barrières technologiques pour atteindre une intégration, une miniaturisation toujours plus poussée, permettant de n'utiliser que le juste nécessaire de ressources. Dans cette recherche de l'infiniment petit, les derniers développements sont à l'échelle de la distance entre les atomes, le nanomètre et la maîtrise de ces nanotechnologies constitue un tournant décisif en ce début de 21<sup>ème</sup> siècle.

Pour permettre l'utilisation, la diffusion au plus grand nombre, les coûts de ces technologies devront être maîtrisés et réduits au maximum. Les procédés de fabrication doivent également évoluer et être particulièrement bien adaptés pour traiter la réduction dimensionnelle. Dans cette recherche de nouvelles perspectives, ma thèse au sein du CRISMAT de Caen, laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux, s'est portée sur les films minces déposés sur des substrats bas coûts pour capitaliser sur les recherches effectuées dans ce domaine.

Au sein de la variété des films minces, nous nous sommes orientés vers les films pérovskites d'oxydes fonctionnels qui possèdent des propriétés fonctionnelles non présentes dans le silicium, comme le magnétisme, la supraconductivité à température élevée, la ferroélectricité... Ces films fonctionnels ouvrent de ce fait un champ d'applications très varié et très intéressant. Cette diversité m'intéresse particulièrement et m'a encouragée à poursuivre cette recherche.

Les propriétés des films minces ne peuvent être dissociées des propriétés de leurs supports ou substrats. En effet, ces technologies de films minces reposent sur les caractéristiques des substrats pour accueillir ces matériaux de faible épaisseur. Grâce à la contrainte exercée sur les films, les substrats ont un rôle primordial et permettent de faire croître les films de manière précise et contrôlée. En outre, ces substrats vont favoriser la croissance des films et leur permettre d'acquérir une structure particulière.

Généralement, pour l'étude des oxydes complexes, ces substrats sont monocristallins. Leur production est assez coûteuse et ils ne présentent qu'une

orientation unique hors du plan. La contrainte exercée dans du substrat permet de modifier la structure du film, tout en lui conférant des propriétés nouvelles.

Dans ce travail de thèse, je me suis intéressée à la croissance et à la caractérisation des films minces d'oxydes fonctionnels sur substrats non-conventionnels et à bas coût. Ainsi, je vais étudier deux types de substrats : tout d'abord, le substrat polycristallin, simple à fabriquer par excellence, et le substrat amorphe tel que le silicium ou verre, très économique, mais nécessitant l'adjonction de couches nanométriques intermédiaires : les nanofeuillets qui permettent la cristallisation des oxydes complexes.

Le substrat polycristallin, qui procure toute une gamme d'orientations cristallographiques nous permettra un nombre d'études élevé à partir d'un seul échantillon de substrat. Nous pourrons ainsi obtenir rapidement une information très complète sur les films d'oxydes formés par croissance épitaxiale combinatoire (CSE). Pour le second type de substrat, amorphe et pouvant même être flexible, la croissance par épitaxie du film s'effectue à partir du dépôt de nanofeuillets de germination sur le substrat considéré, les nanofeuillets favorisant une cristallisation de qualité du film ainsi produit.

Cette thèse s'organise en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente les principes fondamentaux des films minces. Les deux approches CSE et nanofeuillets y seront exposées ainsi que les études antérieures réalisées.

Le chapitre suivant détaillera les différentes techniques expérimentales utilisées pour la synthèse des matériaux, des substrats et des films et de leurs caractérisations.

Le troisième chapitre présentera les substrats polycristallins céramiques et l'utilisation des nanofeuillets de germination comme substrats bas coûts. Nous nous intéresserons aussi à la modélisation de la croissance granulométrique en fonction des conditions de synthèse pour les substrats polycristallins.

Le quatrième et dernier chapitre exposera les propriétés mesurées dans le cas des films d'oxydes fonctionnels déposés sur ces substrats. Ce dernier chapitre permettra ainsi de valider l'utilisation de substrats non-conventionnels comme étant une alternative aux substrats monocristallins, plus coûteux.

En conclusion de ces travaux de recherche, nous présenterons une synthèse des résultats et des avancées réalisées dans ce domaine et nous évoquerons de nouveaux axes de recherche potentiels.

# Chapitre 1

## Etat de l'art

---

<b>Chapitre 1 .....</b>	<b>13</b>
<b>1.1 Croissance de films minces sur substrats monocristallins .....</b>	<b>14</b>
1.1.1. Intérêts des films sur substrats.....	14
1.1.2. Contraintes des films minces .....	15
1.1.3. Phases obtenues à partir de films minces .....	16
<b>1.2 Première approche : l'approche CSE .....</b>	<b>17</b>
1.2.1. Intérêts.....	18
1.2.2. Etudes précédemment réalisées grâce à cette approche.....	19
<i>Conclusions</i> .....	23
<b>1.3 Deuxième approche : les nanofeuillets de germination .....</b>	<b>24</b>
1.3.1. La loi « More than Moore » .....	24
1.3.2. Les nanofeuillets de germination.....	25
1.3.3. L'exemple particulier des nanofeuillets de $[\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$ (CNO).....	27
<i>Conclusions</i> .....	28
<b><i>Conclusions du chapitre</i>.....</b>	<b>28</b>

Au cours de cette thèse, nous nous intéressons à l'utilisation de substrats non-conventionnels bas coûts pour la croissance de films minces d'oxydes fonctionnels. Dans ce premier chapitre, nous allons présenter les différentes études précédemment réalisées autour de notre sujet. Tout d'abord, nous allons nous intéresser à la synthèse des films minces sur les substrats monocristallins. Les avantages et inconvénients y seront présentés ainsi que les progrès réalisés au cours de ces dernières années. Puis, nous allons détailler deux approches distinctes, la croissance sur substrats polycristallins et les nanofeuillets de germination et développerons quelques études menées auparavant.

### **1.1 Croissance de films minces sur substrats monocristallins**

#### 1.1.1. Intérêts des films sur substrats

Un matériau sous forme de film mince est une fine couche de ce matériau allant de quelques nanomètres d'épaisseur jusqu'à quelques micromètres. Lors de la croissance sur des substrats monocristallins, ce matériau va croître couche par couche avec une orientation cristalline déterminée par le réseau de la matrice sous-jacente ou substrat : c'est l'épitaxie. L'épitaxie ou croissance épitaxiale se caractérise par une correspondance entre les paramètres de maille du film et ceux du substrat, ainsi que des directions cristallographiques imposées par ce dernier.

Ainsi, ces deux matériaux sont intimement liés et l'étude de l'un ne peut pas s'envisager sans l'étude de l'autre. Lorsque le film mince étudié est de même composition chimique que le substrat on parle d'homoépitaxie, lorsque sa composition chimique est différente on parle d'hétéroépitaxie.

Ces films minces sont présents dans de nombreux domaines offrant un large éventail d'applications : la biologie, la médecine, l'électronique, la décoration, etc ... En électronique, ils sont principalement utilisés pour les circuits intégrés, panneaux photovoltaïques, résistances, capteurs piézoélectriques et bien d'autres applications.

L'un des premiers intérêts de ces hétérostructures film mince-substrat est que, du fait de leur faible épaisseur, la structure du film mince se voit contrainte par le substrat. En effet, la structure du substrat va imposer une croissance particulière à celle du film. Le matériau sous forme de film va alors être déformé par rapport à sa structure initiale sous forme massive. Le principal avantage des matériaux sous forme de film mince est donc le contrôle des déformations, dans le plan et hors du plan du substrat, imposé par une contrainte biaxiale de celui-ci. Cette contrainte structurale s'accompagne souvent de variations de ses propriétés physiques par rapport à celles du matériau massif. De plus, ces effets caractéristiques des films minces vont

engendrer la possibilité de stabiliser certaines phases, convoitées pour leurs propriétés particulières.

Enfin, les oxydes fonctionnels complexes sous formes de films minces sont recherchés et étudiés pour leurs propriétés émergentes (magnétisme, CMR, optoélectronique, protection, etc). Ces caractéristiques, encore peu présentes dans les semi-conducteurs, sont ainsi très prometteuses pour le développement de nouvelles générations de matériaux en microélectronique. C'est ce que l'on appelle communément l'électronique basée sur les oxydes ou « oxytronique ». Un des freins majeurs au développement de ces nouveaux dispositifs reste le coût de fabrication complet, depuis les substrats jusqu'aux capteurs ou circuits intégrés finaux.

Pour parer à cette problématique de coût, il est nécessaire de développer une solution pour la croissance d'oxydes fonctionnels de haute qualité avec des propriétés multifonctionnelles sur des substrats à faible coût notamment pour les applications électroniques.

### 1.1.2. Contraintes des films minces

La croissance d'un film sur substrat entraîne des contraintes liées à la structure cristalline des deux espèces. Suivant cette différence entre les paramètres de maille entre le film et le substrat ou désaccord paramétrique, le film sera en tension ou en compression dans le plan. Plus précisément, si le paramètre de maille du film est plus grand que celui du substrat, le film va alors subir des contraintes en compression dans le plan (et donc en tension hors du plan) et inversement si le paramètre de maille du film est plus petit que celui du substrat, le film sera en tension dans le plan. En fonction du type de contrainte appliqué dans le plan, le volume d'une maille ayant tendance à être conservé, on observera une évolution du paramètre hors plan du film.

Nous pouvons calculer un désaccord paramétrique, en prenant en compte les réseaux des deux matériaux ( $\delta$ ) (équation 1.1).

$$\delta = \frac{(a_s - a_f)}{a_s} \quad \text{équation 1.1}$$

avec  $a_s$  et  $a_f$  : respectivement les paramètres de maille du substrat et du film. Pour  $\delta > 0$ , le film se retrouve en tension dans le plan avec  $a_f < a_s$ .

Le désaccord paramétrique est une information importante pour caractériser la stabilisation de l'hétérostructure. En effet, plus les paramètres de maille seront proches moins les effets de contrainte dus au substrat seront importants, comme c'est le cas pour  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (LSMO) sur  $\text{SrTiO}_3$  (STO) <sup>[1]</sup> (voir figure chapitre 4.2).

Au contraire, cette différence de réseau entre les deux matériaux peut provoquer des défauts cristallins, des lacunes, des changements de mailles, le film ne correspondant plus à une croissance idéale sur le substrat.

Ces contraintes structurales induites dans les films évoluent en fonction de leurs épaisseurs. Ainsi, à partir de certaines épaisseurs critiques, les contraintes n'agissent plus sur le matériau déposé. Un effet de relaxation apparaît et il n'est pas rare que les propriétés physiques observées dans ce cas tendent vers celle du matériau massif.

Les contraintes imposées par le substrat permettent donc d'obtenir des phases métastables présentant des propriétés différentes de celles du matériau massif : moment magnétique, température de Curie et transition métal-isolant [2,3]. Des phénomènes récurrents d'anisotropie s'ajoutent et de nouvelles propriétés sont observées [4]. Ces contraintes peuvent aussi améliorer certaines caractéristiques du matériau, telles que la conductivité pour les CMOS (« complementary metal oxide semiconductor ») ou les propriétés physiques pour les oxydes multifonctionnels [4-6].

L'un des endroits le plus important de l'hétérostructure est l'interface entre le film et le substrat. C'est à cet endroit que les contraintes sont maximales et par conséquent, les déformations de la maille sont les plus importantes. C'est dans cette zone que peuvent émerger de nouvelles propriétés telles que la supraconductivité, la ferroélectricité et le magnétisme [7]. Afin de contrôler les propriétés présentes à cette interface, il est possible de réaliser par exemple un traitement de surface chimique [8,9], qui permet d'obtenir une terminaison de surface du substrat particulière. Parmi ces interfaces avec des propriétés spécifiques induites par les terminaisons des substrats, on peut citer par exemple l'interface entre  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) et STO [10,11]. Un film mince de LAO sur une terminaison de surface  $\text{TiO}_2$  (terminaison spécifique du STO (001)) induit une interface  $(\text{LaO})^+/\text{TiO}_2$  (couche conductrice, avec double valence  $\text{Ti}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$ ). A l'inverse, avec une terminaison en SrO, l'interface  $(\text{AlO}_2)^-/\text{SrO}$  devient alors une couche isolante. Dans ce cas, la structure électronique diffère fortement en fonction de la terminaison du STO, l'interface devenant conductrice ou isolante.

### 1.1.3. Phases obtenues à partir de films minces

Lors de la croissance épitaxiale de films minces sur les substrats, des phases métastables peuvent être stabilisées et permettent alors le développement de propriétés intéressantes [12]. En fonction de la technique de dépôt choisie, un certain nombre de paramètres expérimentaux doivent être optimisés pour obtenir une cristallisation de bonne qualité. Dans le cas du dépôt par ablation laser pulsé (PLD), la température, la pression, la distance ou encore l'énergie du laser sont autant de paramètres à prendre en compte.

La stabilisation de films a donc permis de développer des structures cristallines particulières. Cependant, la disponibilité commerciale des substrats, en termes de composition, de stoechiométrie et de paramètre de maille, limite sérieusement le développement de nouvelles structures. Ainsi, les structures obtenues sont principalement des structures isotropes simples ayant des barrières cinétiquement faibles à la cristallisation, comme les pérovskites ([chapitre 4.1.1](#)) par exemple. Malheureusement, la plupart des structures aux propriétés intéressantes et recherchées, sont plus complexes et ne répondent pas à des paramètres isostructuraux [10,13,14].

Cependant, peu à peu, la stabilisation des phases moins stables, avec des structures cristallines plus complexes a pu être obtenue. Ce qui a donc permis un élargissement des propriétés disponibles pour les films d'oxydes tels que les couches de pérovskite [15] avec les phases de Ruddlesden-Popper (RP) ou de Dion-Jacobson (DJ). Ainsi, la mise en forme de faible dimension (2D) sur des substrats monocristallins isostructuraux aux phases complexes ciblées, permet de favoriser ces phases métastables. Néanmoins la fabrication de ces substrats est rarement réalisée et onéreuse.

Pour pallier cette solution coûteuse, différentes approches utilisant des substrats non-conventionnels sont apparues. L'intérêt étant de pouvoir contrôler et modifier localement les contraintes et donc les propriétés structurales du film par mimétisme et adaptabilité de celui-ci sur un substrat. Ainsi, le matériau sous forme de film mince va croître selon une certaine symétrie et des caractéristiques cristallographiques induites par les substrats.

C'est pourquoi, deux approches pouvant pallier ces problématiques ont été étudiées. La première est la croissance par épitaxie combinatoire induite par substrats non-conventionnels (CSE) et la deuxième est l'épitaxie sur nanofeuillets de germination. Le détail des différentes études réalisées sur chacune des méthodes vous est présenté ci-après.

### **1.2 Première approche : l'approche CSE**

L'approche d'épitaxie combinatoire induite par substrats non-conventionnels (CSE) a été initiée en 2012 par Paul Salvador et son équipe [16]. L'approche CSE décrit un modèle de croissance sur substrat polycristallin par épitaxie combinatoire. Ces substrats avec de multiples orientations permettent une nouvelle approche pour la croissance de phases thermodynamiquement et cinétiquement difficiles à réaliser. De plus, elle permet de réunir de nombreuses orientations en même temps sur un seul échantillon. Ainsi, la synthèse par épitaxie combinatoire de films représente une alternative aux substrats monocristallins, relativement chers et ayant un choix limité de matériaux et d'orientations cristallographiques.

### 1.2.1. Intérêts

La croissance épitaxiale des films d'oxydes complexes se fait généralement sur des substrats avec une seule orientation, appelés substrats monocristallins. Ainsi la majeure partie des recherches a été menée sur ces substrats de structure pérovskite, majoritairement (001), c'est-à-dire avec l'axe [001] perpendiculaire à la surface du substrat.

L'approche CSE s'effectue sur des substrats polycristallins. Dans les années 2000, les films polycristallins étaient principalement utilisés comme revêtements industriels <sup>[17,18]</sup>. Par la suite, ces substrats polycristallins ont permis de développer les films d'oxydes métalliques, principalement  $\text{TiO}_2$  <sup>[17,18]</sup>. Ce n'est qu'une dizaine d'années plus tard qu'ils ont été évoqués comme substrats pour des études de stabilisation épitaxiale <sup>[19]</sup>. Comparés aux substrats monocristallins commercialisés, les substrats polycristallins présentent de nombreux avantages.

Tout d'abord, les substrats polycristallins sont bien moins coûteux que leurs analogues monocristallins, ce qui répond à la problématique majeure des avancées technologiques, qui est de produire mieux et à moindre coût. Au contraire des substrats monocristallins qui nécessitent des techniques de croissance lentes et coûteuses, les substrats polycristallins utilisent des techniques de synthèse plus rapides de céramiques standards.

Un autre avantage de l'utilisation de substrats polycristallins est de pouvoir synthétiser différents matériaux, sans restriction de forme et de nature, non produits par les fournisseurs de substrats standards. En effet, les substrats commerciaux disponibles sont généralement limités aux indices (hkl) les plus faibles. Les substrats polycristallins permettent d'étudier toutes les orientations possibles dans un groupe d'espace défini. Également, cela permet de tester en petite quantité de nouveaux substrats et ainsi d'élargir l'horizon des recherches. En ce qui concerne l'aspect d'un substrat polycristallin, sa fabrication manuelle permet d'ajuster une forme spécifique à l'étude souhaitée. Ceci peut être utilisé pour imposer une anisotropie de forme, élargir la surface de travail ou même créer des substrats 3D avec des formes complexes...

En effet, les substrats monocristallins à l'inverse des polycristallins, ne présentent qu'une seule orientation par substrat. Par exemple, pour les substrats de STO on trouve commercialement les orientations de croissance selon les directions [001], [101] et [111]. Les substrats polycristallins permettent de pouvoir étudier en un seul dépôt toutes les orientations possibles (ou presque) pour un composé donné. Ainsi un grand nombre d'expériences n'est plus nécessaire pour traiter toutes les orientations : une seule suffit.

Dans un substrat polycristallin, chaque grain peut être considéré comme un substrat monocristallin avec son orientation particulière. Ainsi le substrat polycristallin disposera d'une variété d'orientations due à la variété de grains qui le constitue. [16,19,20]. Par conséquent, les films déposés sur substrats polycristallins ont un régime de contrainte moins élevé que les films déposés sur des substrats monocristallins.

Enfin, les relations d'épitaxie entre les orientations du film et du substrat sur différents grains, permettent d'établir des bibliothèques complètes d'observations de phénomènes de croissance élargissant alors la compréhension de l'ingénierie des films d'oxydes. De plus, n'ayant pas à reproduire les mêmes dépôts de films sur différents substrats présentant des orientations différentes on peut dès lors réduire le temps de synthèse.

L'approche CSE avec l'utilisation des substrats polycristallins, permet donc un travail de recherche sur les oxydes fonctionnels plus rapide, pour pouvoir par la suite adapter les propriétés voulues sur de nouveaux matériaux, comme la ferroélectricité, le ferromagnétisme et la supraconductivité.

Nombre de compositions de substrats ont déjà été réalisées, les substrats céramiques de type pérovskite LAO [21], le composé rhomboédrique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [22,23] mais également des substrats à la structure plus complexe telle que des phases RP avec  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  [24].

### 1.2.2. Etudes précédemment réalisées grâce à cette approche

Cette section vous présente une liste chronologique référençant les études de films d'oxydes sur substrats polycristallins jusqu'à présent. Un tableau récapitulatif des différentes études ci-dessous est représenté en **annexe 1.1**.

- 🌸 2010 : La croissance des films minces de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) sur  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) polycristallins a été la première étude [17,18] utilisant cette approche qui ne se nommait pas encore CSE. Les films de  $\text{TiO}_2$  ont été étudiés pour des applications photochimiques. Quant aux substrats BTO (ferroélectrique) polycristallins ils permettent de créer un champ dipolaire afin de limiter la recombinaison des porteurs de charges, l'objectif final étant de concevoir un photocatalyseur composite. Cette étude a permis de constater les relations d'orientations (ORs) existantes entre les deux espèces. A 700 °C, les deux phases de  $\text{TiO}_2$ , anatase et rutile ont pu croître simultanément sur BTO. L'anatase se stabilise selon les ORs suivantes :  $(001)_{\text{anatase}} \parallel (001)_{\text{BTO}}$  et  $[100]_{\text{anatase}} \parallel [100]_{\text{BTO}}$ . En revanche, la phase rutile a tendance à croître davantage selon :  $(100)_{\text{Rutile}} \parallel (111)_{\text{BTO}}$  et  $(110)_{\text{Rutile}} \parallel (101)_{\text{BTO}}$ . Dans cette étude les cartographies réalisées par EBSD, des substrats et des films polycristallins ont permis de déterminer l'orientation des structures de manière efficace.

- ✿ 2012 : L'approche CSE a ensuite été évoquée au travers d'une étude sur les ORs du film de  $\text{TiO}_2$  sur substrat polycristallin de  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) <sup>[16]</sup>. Les films de  $\text{TiO}_2$  d'anatase croissent sur des substrats de BFO avec les ORs définies selon :  $(112)_{\text{anatase}} \parallel (111)_{\text{BFO}}$  et  $[1\bar{1}0]_{\text{anatase}} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{BFO}}$ , les films de rutile croissent selon :  $(100)_{\text{rutile}} \parallel (111)_{\text{BFO}}$  et  $[001]_{\text{rutile}} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{BFO}}$  ou  $(100)_{\text{Rutile}} \parallel (111)_{\text{BFO}}$  et  $[001]_{\text{Rutile}} \parallel [\bar{1}2\bar{1}]_{\text{BFO}}$ . Ainsi, il a été déterminé que selon les orientations du substrat, une phase prendra le pas sur l'autre. L'anatase croît sur l'orientation  $(001)$  ( $\pm 35^\circ$ ) du substrat et la phase rutile sur des orientations plus éloignées.
  
- ✿ 2013 : L'approche CSE étant établie, un film de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a été déposé par PLD sur STO <sup>[20]</sup>. Cette étude a permis d'étudier plus de 500 ORs sur le même film. À l'aide de l'EBSD, les relations d'épitaxie grains sur grains ont été établies. Les ORs des films de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  peuvent être définies selon une seule OR préférentielle :  $(0001)_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \parallel (111)_{\text{STO}}$ . Ainsi, pour déterminer de façon globale l'OR préférentielle d'un film, il est préférable de faire croître le film sur des surfaces à indice de Miller élevé et donc à faible symétrie (=substrat polycristallin). De cette manière on constate qu'un nombre réduit d'OR décrit la croissance épitaxiale du film sur l'ensemble de l'espace d'orientation (efficace également sur les hétérostructures non isostructurales).
  
- ✿ 2012 : Les structures polymorphes  $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  avec  $\text{RE}=\text{La}$  (structure stable) et  $\text{RE}=\text{Dy}$ ,  $\text{Gd}$  et  $\text{Sm}$  (structures métastables), ont été déposés sur les substrats  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  polycristallins <sup>[19]</sup>. Dans cette étude les films polycristallins déposés par PLD, ont prouvé que l'approche CSE, permet d'obtenir des composés métastables en couches complexes. En effet, ces structures particulières, ne peuvent pas être synthétisées sur des substrats commerciaux. La caractérisation de ces films a une nouvelle fois été réalisée par EBSD.
  
- ✿ 2013 : Une nouvelle étude a eu lieu sur des films minces thermoélectriques d'oxyde de cobalt  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  qui ont été déposés sur des substrats polycristallins de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  <sup>[23]</sup>. Dû à son caractère anisotrope, il est nécessaire de pouvoir contrôler son orientation pour obtenir de meilleures propriétés thermoélectriques. L'utilisation d'un substrat céramique polycristallin a conduit à une bonne épitaxie locale des films. De plus, une amélioration du coefficient Seebeck ( $170 \mu\text{V}/\text{K}$  à  $300 \text{ K}$ ) a été constatée. L'utilisation de substrats polycristallins a permis un contrôle de la structure et de l'orientation de croissance du film grâce à l'ingénierie des déformations des grains. D'après cette étude, l'approche CSE semble faciliter le dépôt de certains de films d'oxydes fonctionnels, ouvrant la voie à la synthèse épitaxiale de films d'oxydes complexes de haute qualité cristalline avec de meilleures propriétés électroniques.
  
- ✿ 2014 : Puis des films correspondant à l'hétérostructure BFO/LSMO sur LAO ont également été étudiés <sup>[21]</sup>. Cette étude organisée autour de structures pérovskites

a permis de relier structures et propriétés (à l'aide de la microscopie à force piézoélectrique (PFM)) sur de telles hétérostructures d'oxydes complexes (ferroélectriques et magnétiques). Toujours grâce à l'EBSD, la croissance épitaxiale locale de haute qualité a été mise en évidence. Principalement, une croissance grain sur grain avec des désorientations inférieures à  $1^\circ$  ont été observées. Cependant, une exception a été observée pour les grains du LAO orientés selon [001], pour lesquels des désorientations plus importantes  $\sim 4^\circ$  ont été relevées. De plus, les analyses par PFM ont permis d'imager et de commuter les domaines piézoélectriques du système. L'approche CSE a permis une corrélation entre l'orientation des grains et l'intensité des domaines piézoélectriques. Une étude de la croissance épitaxiale et une bibliothèque des relations structure-propriétés ont pu être développées à l'échelle locale.

- ✿ 2014 : Dans l'étude du composé  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  déposé sur  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ <sup>[25]</sup>, en utilisant l'approche CSE. Les films de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  correspondant à une phase RP<sup>[26-28]</sup> ont été étudiés sur un substrat isostructural de la même phase. L'approche a donc été réalisée pour des films d'oxydes RP, assez complexes à synthétiser. Les analyses structurales, l'EBSD et la méthode de diffraction des rayons-X à incidence rasante (GIXRD) ont permis de s'assurer de la bonne phase cristalline RP, mais également, que la croissance du film sur substrat est majoritairement grain sur grain. Trois ORs ont été définies : une première égale à  $[100] [001]_{\text{Ca}_2\text{MnO}_4} \parallel [100] [001]_{\text{Sr}_2\text{TiO}_4}$  puis les deux autres avec une rotation de  $90^\circ$  autour de [100] et de [110]. Ainsi, l'approche CSE nous a confirmé qu'il est possible de décrire l'hétéroépitaxie d'une phase RP isostructurale avec un nombre faible (3) d'OR entre le film et le substrat.
  
- ✿ 2017 : De nouveau, un film d'oxyde complexe  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  a été déposé selon l'approche CSE sur le substrat  $\text{Sr}_2\text{MgWO}_6$  polycristallin<sup>[29]</sup>. Dans cette nouvelle étude, la diffraction GIXRD a permis de confirmer la croissance d'un film polycristallin sur substrat polycristallin. L'approche CSE a également permis l'optimisation du film sur le substrat et la détermination de la relation d'épitaxie (grain sur grain) grâce à l'EBSD. Le dépôt sur substrats polycristallins a eu une influence sur les propriétés physiques des films minces polycristallins de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , qui voient leurs aimantations et leurs températures de Curie diminuer par rapport au matériau massif ou comparativement aux films refroidis en présence d'oxygène, mais augmenter avec la croissance de la température de dépôt ( $T_G$ ) entre  $720^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ . De plus, les films minces de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  polycristallins refroidis sous oxygène présentent un effet de magnétorésistance à faible champ magnétique (LFMR) ( $-5\%$  à  $0,5\text{ T}$ ).
  
- ✿ 2017 : De nouveau, l'approche CSE a été utilisée pour l'étude de la compétition entre la scrutinyite de ( $\text{SnO}_2$ ) métastable (s) et la structure rutile stable (r)<sup>[30]</sup>. Ces deux différentes phases ont été étudiées pendant leur croissance épitaxiale sur substrats polycristallins de c- $\text{CoNb}_2\text{O}_6$ . La croissance a été déterminée grain sur grain, avec une OR simple. Les deux phases métastables de s- $\text{SnO}_2$  et stables de

r-SnO<sub>2</sub> sont obtenues, mais chacune sur certaines orientations, avec des OR spécifiques.

- 🌀 2019 : Une récente structure métastable a été synthétisée <sup>[31]</sup> en utilisant l'approche CSE. Les films (de 30 nm) monocliniques métastables Dy<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ont donc pu être stabilisés grâce au substrat céramique La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. La présence de phases mixtes de Dy<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> cubique et monoclinique est attribuée à la rugosité du substrat (attaqué chimiquement) et confirmé par des études en microscopie à haute résolution (HRTEM). La qualité surfacique du substrat polycristallin et l'épitaxie de cette hétérostructure ont de nouveau été analysées par EBSD, GIXRD mais aussi par microscopie en transmission (TEM). Ainsi, la croissance suivant l'approche CSE conduit à une bonne cristallinité des films. On observe la transition structurale d'une structure cubique vers une structure monoclinique une fois déposée sous forme en films minces (ferroélectrique à température ambiante). La synthèse de substrats CSE représente donc une approche prometteuse pour développer de nouvelles phases d'hétérostructures fortement corrélées avec des propriétés différentes de celles des formes massives.
  
- 🌀 2020 : Les études CSE ont été réalisées ici pour les films polytypes (structures différentes de par leurs modes d'empilement) de pérovskite 4H et 3C des films CaMnO<sub>3</sub> et SrMnO<sub>3</sub> déposés sur deux substrats polycristallins 4H-SrMnO<sub>3</sub> et 3C-SrTiO<sub>3</sub> <sup>[32]</sup>. Les OR et les orientations préférentielles ont été étudiées par EBSD. In fine, une seule OR préférentielle a permis de décrire toutes les orientations préférentielles. Il a également été démontré que la phase métastable 3C-SrMnO<sub>3</sub> a été observée sur peu d'orientations (proche de (001)) 3C-SrTiO<sub>3</sub>. Ces observations contrastent avec de nombreuses études CSE, indiquant que, dans ces conditions de croissance, la pénalité énergétique de l'interface entre les différents polytypes est relativement faible et ne peut pas conduire à une stabilisation épitaxiale étendue. De plus, cette observation est renforcée par l'absence de 4H-CaMnO<sub>3</sub> métastable. Ces différents résultats soutiennent l'idée que l'approche CSE peut permettre rapidement de comprendre la nature de la croissance épitaxiale et la nucléation polymorphe compétitive.
  
- 🌀 2021 : Récemment, des films de SrMnO<sub>3-x</sub> ont été déposés sur substrats polycristallins <sup>[33]</sup>. En effet, ce composé a la particularité de posséder deux phases en compétition, le SrMnO<sub>3</sub> cubique (3C-SrMnO<sub>3</sub>) et hexagonal (SrMnO<sub>3</sub>-4H). Les films vont alors être dépendants de la nature du substrat mais aussi des conditions de dépôt comme par exemple la température et la pression d'oxygène qui ont un impact sur la stabilisation du composé 4H-SrMnO<sub>3</sub> métastable. Les films de SrMnO<sub>3</sub> ont été déposés sur deux substrats polycristallins STO et 4H-SrMnO<sub>3</sub>. Ainsi, l'approche CSE permet de démontrer rapidement la nature de la stabilisation épitaxiale de polymorphes concurrents et également de comprendre la compétition énergétique entre les différentes phases.

Au fil des années, l'approche CSE, à travers ces diverses études, a mis en évidence les nombreux avantages de la méthode et les propriétés des films d'oxydes polycristallins qui dépendent essentiellement des substrats sur lesquels ils sont déposés : leurs orientations et les contraintes qu'ils subissent<sup>[34]</sup>. L'approche CSE utilise des substrats polycristallins préparés en laboratoire avec une large gamme de familles structurales. Ces substrats polycristallins permettent d'étudier localement les différents effets des films épitaxiés sur les différentes orientations d'un substrat.

Pour ce faire, la technique de l'EBSA est utilisée en analyse structurale locale permettant de définir des cartographies d'orientations sur de grandes surfaces sur le substrat puis sur le film. En effet, cette technique est importante pour l'étude des films sur substrats polycristallins. Du fait de leur polycristallinité, de nombreuses techniques comme la diffraction des rayons-X (XRD) en configuration Bragg Brentano, la diffraction par réflexion d'électrons de haute énergie (RHEED), sont difficile à mettre en place. Grâce à l'EBSA, une cartographie d'orientation sur le substrat et une, sur le film permettent une meilleure compréhension de la croissance d'un film polycristallin. De plus, cette technique nous permet de nous renseigner sur la qualité cristalline des films, grâce aux lignes de Kikuchi.

Enfin, le dépôt de structures de plus en plus complexes est possible, avec la stabilisation de nouvelles phases ou de phases métastables. Ainsi ces dernières années les substrats polycristallins ont permis de faire croître par épitaxie des films minces de pérovskite.

### *Conclusions :*

*L'approche CSE a déjà permis de nombreuses avancées dans le domaine des films d'oxydes fonctionnels pour lesquels différents substrats polycristallins ont déjà été synthétisés. Également de nombreux films d'oxydes fonctionnels à structures simples ou complexes ont été déposés et étudiés.*

*Cependant plusieurs problématiques demeurent, comme la granulométrie de ces substrats qui reste difficilement contrôlable, la surface polycristalline des substrats représente un potentiel d'amélioration important pour obtenir une qualité surfacique digne d'un substrat monocristallin.*

*Cette approche peut être considérée comme incontournable aux développements de films sur des substrats bas coûts polycristallins.*

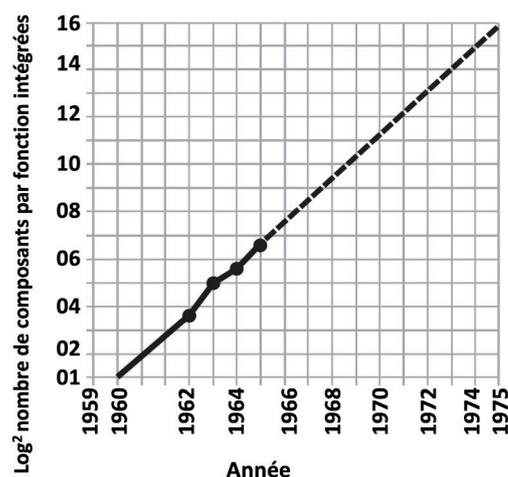
*La deuxième partie qui vous est présentée ci-après est la seconde alternative au substrats monocristallins : l'utilisation de nanofeuillets de germination sur substrats amorphes.*

### 1.3 Deuxième approche : les nanofeuillets de germination

L'objectif de cette deuxième approche est de développer un autre système de substrats bas coûts pour la croissance contrôlée et l'étude d'oxydes fonctionnels. Elle nous permettra également de proposer une nouvelle solution pour l'intégration des oxydes complexes à propriétés multifonctionnelles pour l'électronique sur de plus grandes surfaces. Dans cette étude, les substrats monocristallins seront remplacés par des substrats amorphes peu onéreux sur lesquels une couche de nanofeuillets sera déposée. Les nanofeuillets sont une fine couche cristallisée d'épaisseur d'une ou plusieurs mailles de pérovskite qui servira de couche de germination pour la croissance épitaxiale ultérieure des oxydes fonctionnels. Elle présente généralement une symétrie et des paramètres de maille en adéquation avec le matériau à déposer. Grâce à cette couche intermédiaire de germination, la croissance contrôlée de certains matériaux sur verre ou silicium par exemple, jusqu'alors impossible ou difficile devient envisageable.

#### 1.3.1. La loi « More than Moore »

Depuis plusieurs années, le développement de nouvelles technologies ne cesse de croître et les systèmes électroniques doivent évoluer simultanément. En 1965, le co-fondateur d'Intel, G. Moore avait déjà prédit que le nombre de transistors par circuit de même taille allait doubler à prix constant tous les ans, il rectifia par la suite en portant à 18 mois ce rythme de doublement [35]. Cette loi s'est vérifiée, ainsi en 1995, un microprocesseur (Intel Pentium) comprenait 5 millions de transistors et de nos jours, certains microprocesseurs intègrent près d'une dizaine de milliards de transistors. La taille du canal des transistors est ainsi passée de 10  $\mu\text{m}$  dans les années 70 à 5 nm en 2020.



**Figure 1.1 :** Courbe de prédiction du nombre de composants par fonction intégrés en fonction des années. Adaptée de [35].

Le nombre de composants intégrés par unité de surface dans les puces électroniques de silicium augmente au même rythme que la taille du canal.

De plus, afin d'augmenter les rendements, les surfaces des puces ont été réduites, passant des puces aux micropuces ( $\mu\text{m}^2$ ). Il est impossible de réduire davantage cette taille de plaque du fait de la limitation imposée par la taille des connexions et les limites de cette loi de Moore sont aujourd'hui atteintes. De nouvelles alternatives, avec les nanotechnologies et la microélectronique sont en développement et occupent un rôle majeur dans l'élaboration et la conception des microprocesseurs pour l'industrie des semi-conducteurs [36].

Cependant, en électronique nous arrivons également à une certaine limite des matériaux classiques basés sur les substrats silicium (technologie CMOS). Les besoins croissants de rapidité de traitement des données et de capacité de stockage exigent de nouveaux matériaux avec des propriétés toujours plus étendues. Le développement des oxydes fonctionnels et en particulier de films d'oxydes constituent, de nos jours, un axe important pour les composants électroniques est la recherche de nouvelles fonctionnalités : c'est l'approche « More than Moore ».

### 1.3.2. Les nanofeuillets de germination

Les oxydes sous forme de films minces sont aujourd'hui principalement épitaxiés directement sur des substrats monocristallins. Cependant, ces derniers ont un coût de fabrication relativement élevé. Pour permettre l'utilisation de substrats peu coûteux de type verre ou silicium, nous devons ajouter une couche intermédiaire qui va permettre la croissance de films d'oxydes fonctionnels aux propriétés innovantes : les nanofeuillets.

Cette couche de nanofeuillets peut être de composition variée et permettre de faire croître une large variété d'oxydes.

Les nanofeuillets ont été étudiés depuis les années 1950 à partir des minéraux argileux ayant une faible densité de charge. Ceux-ci se dispersaient dans l'eau en une suspension colloïdale (avec une exfoliation spontanée). Depuis, une large gamme de composés lamellaires inorganiques a ensuite été synthétisée, grâce à l'utilisation de cations et solvants d'intercalation. Ces composés sont très divers en passant par les chalcogénures métalliques [37-39], les phosphates métalliques, phosphonates [40], ainsi que des oxydes métalliques en couches [41-45]. Contrairement aux argiles, ces composés lamellaires ont une densité de charge spécifique et nécessitent des modifications chimiques ou des changements de composition inter-couche afin de favoriser artificiellement le processus d'exfoliation.

Ces matériaux bidimensionnels (2D) sont étudiés depuis quelques décennies et particulièrement depuis 2004 lorsque le graphène (exfoliation du graphite) a été synthétisé [46].

De nombreux travaux ont suivi, mettant en évidence que ce changement de dimension des matériaux permettant d'atteindre des propriétés innovantes. Parmi les

études les plus connues de ces matériaux en couche, nous pouvons distinguer trois familles à structure lamellaire [47,48] :

- La famille relative au graphène : le silicène [49], phosphorène [50,51], le nitrure de bore hexagonal ou graphène blanc (hBN) [52-54], le BCN fluorographène et les oxydes de graphène.
- La famille des chalcogénures 2D, les dichalcogénures de métaux de transition [55,56] tels que les MoS<sub>2</sub> [57], les oxydes métalliques en couches [58,59] et des hydroxydes doubles en couches [58,60].
- Les oxydes ultrafins [61,62] tels que TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, les micas et les cristaux de différentes natures (Ca,Sr)<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. ou, MnO<sub>2</sub><sup>0.4-</sup> [63].

Ces matériaux 2D de tous types permettent de faire émerger de nouvelles propriétés dans ces matériaux [59,64,65]. En effet, les électrons vont être confinés dans un seul plan (latéral) et le rapport surface/volume devient alors important. De plus, certains nanofeuillets sont mécaniquement résistants, flexibles et transparents, ce qui permet le développement d'appareils de nouvelle génération [66,67] de la biologie médecine [68,69] et des applications dans le domaine de l'énergie avec entre autres les panneaux photovoltaïques [70].

Dans ce manuscrit de thèse, nous allons nous concentrer spécifiquement sur les nanofeuillets d'oxydes. Ils ont été choisis, car ils favorisent la croissance de matériaux d'oxydes fonctionnels sur substrats de verre ou silicium [71-74].

Ces nanofeuillets sont synthétisés à partir de phases lamellaires sous forme massive. Ces matériaux bidimensionnels ont donc une épaisseur ultra mince avec une seule ou plusieurs mailles. Principalement, une maille cristalline possède de fortes liaisons covalentes ou ioniques dans le plan et de faibles interactions de van der Waals hors du plan, entre les différents plans. Sa taille latérale oscille de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres.

Les nanofeuillets permettent de développer des films de bonne qualité cristalline avec des propriétés équivalentes aux films déposés sur monocristaux. Il est également possible de réduire les températures de dépôt d'un film. En effet, l'utilisation de nanofeuillets sur silicium a permis de réduire la température de dépôt de 600 °C à 450 °C pour les films de PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (PZT) déposés en 2017 par sputtering [75] tout en conservant ses propriétés ferroélectriques et piézoélectriques.

Différents types de nanofeuillets ont été obtenus par délamination de divers oxydes, avec un processus d'exfoliation chimique en plusieurs étapes. Ces structures en nanofeuillets sont composées de feuillets empilés (chargés négativement) formant des cages octaédriques d'oxygène formées autour de métaux de transition et métaux alcalins (chargés positivement) entre les feuillets. Parmi eux, les nanofeuillets de KCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> [42,76], KTiNbO<sub>5</sub> [41,44,77], K<sub>0,45</sub>MnO<sub>2</sub> [64,81,82], K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> [78] et RbTaO<sub>3</sub> [79] peuvent être cités.

Il est intéressant de noter que ces nanofeuillets ont des paramètres dans le plan spécifique et donc peuvent induire différentes contraintes dans les films. De plus, les nanofeuillets permettent généralement une texturation particulière des films <sup>[80]</sup>. Cette texturation est particulièrement intéressante pour les oxydes fonctionnels qui ont des propriétés anisotropes.

Un avantage supplémentaire de l'utilisation des nanofeuillets est de pouvoir recouvrir de plus grandes surfaces que les substrats monocristallins commerciaux et donc d'autoriser le dépôt de films fonctionnels sur de très larges surfaces.

### 1.3.3. L'exemple particulier des nanofeuillets de $[\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$ (CNO)

Dans notre étude, nous nous sommes concentrés sur les nanofeuillets d'oxydes  $[\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$  (CNO). Ces nanofeuillets ont été sélectionnés car ils ont des paramètres dans le plan très proches de nos films pérovskites <sup>[42,76]</sup>. Après exfoliation, de la phase lamellaire Dion-Jacobson  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  <sup>[81]</sup>, ayant une structure monoclinique ( $P\bar{2}1/m$ ), les nanofeuillets s'organisent en un réseau carré avec un paramètre de maille dans le plan  $a = 3,854 \text{ \AA}$ .

De nombreux films d'oxydes ont déjà été déposés grâce à ces nanofeuillets, tels que le  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  <sup>[82]</sup> pour lequel l'étude a démontré qu'une croissance de films à basse température était possible. On peut aussi se référer aux études dans lesquelles les films cristallisent selon une orientation préférentielle sur des substrats de type verre : les films de  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Pr}(\text{Ca,Sr})\text{TiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  <sup>[72,74,83-85]</sup>.

Enfin, lors de ma thèse, plusieurs matériaux  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,67}\text{MnO}_3$  (LSMO),  $\text{SrVO}_3$  (SVO),  $\text{BiFeO}_3$  (BFO),  $\text{SrTiO}_3$  (STO) et  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (PZT) ont été déposés sur ces nanofeuillets de  $[\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$  (CNO) en étroite collaboration avec les équipes de l'ISCR et le CRISMAT.

À partir de nanofeuillets de CNO <sup>[86]</sup>, une première étude réalisée à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, a porté sur la croissance de  $\text{KNbO}_3$  sur substrat de verre <sup>[87]</sup>. Le film déposé sur les nanofeuillets de CNO présente une bonne qualité cristalline, avec une texture selon la direction  $[001]$  hors du plan. De plus, il a été montré qu'en dessous de la température de croissance ( $T_G$ ), de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , la diffusion entre les éléments du substrat vers le film n'a pas lieu. Ainsi, des températures de dépôts modérées sont intéressantes pour le cahier des charges des entreprises, cherchant à réduire au maximum les dépenses énergétiques. De plus, les nanofeuillets permettent d'obtenir à moindre coût la croissance de films ferroélectriques  $\text{KNbO}_3$ .

Une seconde étude présente l'influence de ces nanofeuillets de CNO sur la croissance du matériau multiferroïque BFO par spin coating <sup>[88]</sup>. Grâce aux nanofeuillets, les films minces de BFO monophasés ont été obtenus ( $T_G = 400$  et  $500$

°C) sur deux substrats différents : la silice amorphe et le silicium (001). La couche de nanofeuillets a permis une croissance hautement orientée selon [100]. Quelques phases secondaires ont été observées mais les résultats semblent prometteurs pour l'intégration des couches minces de BFO en microélectronique à faible coût.

Une troisième étude a porté sur des films de Platine (Pt) déposés sur les nanofeuillets CNO/silicium [89]. Dans cette étude, la comparaison de  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  et de  $\text{TiO}_2$  a été étudiée sur la cristallisation et les propriétés électriques d'un film mince de platine (100 nm). Grâce aux nanofeuillets de CNO, la température de croissance du Pt a pu être réduite jusqu'à ( $T_G = 200$  °C) tout en conservant une qualité cristalline élevée, comparé au  $\text{TiO}_2$ . Cette étude ouvre la voie à la possibilité de faire croître des films de Pt hautement texturés et de bonne qualité cristalline sur des substrats silicium à basse température.

### Conclusions :

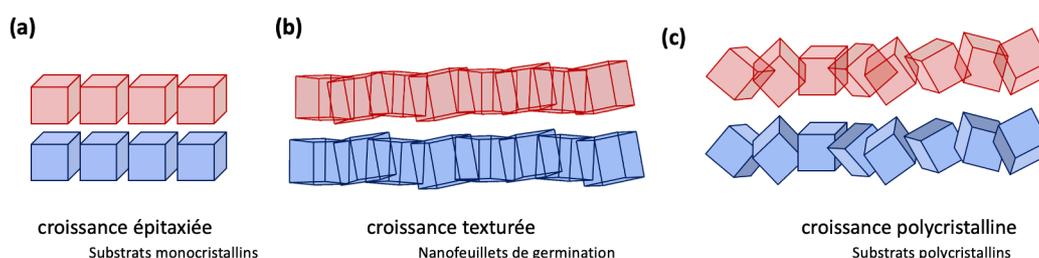
*L'approche nanofeuillets est connue depuis plusieurs années et ne cesse de progresser. Plusieurs types de nanofeuillets ont vu le jour permettant d'intégrer des films d'oxydes fonctionnels sur des substrats amorphes. Quelques groupes dans le monde utilisent cette technique, cependant l'approvisionnement est limité, les nanofeuillets n'étant pas commercialisés.*

*Ainsi, il est précieux de pouvoir collaborer avec les chimistes étant dans la capacité de synthétiser ces nanofeuillets comme à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes.*

### Conclusions du chapitre :

*Trouver une alternative aux substrats monocristallins n'est pas chose aisée. De nombreux paramètres sont à prendre en compte : paramètres de maille, structure cristalline, contraintes, joints de grains... L'approche CSE et les nanofeuillets de germination sont donc les deux approches choisies pour relever ce défi.*

La **figure 1.1** vous représente les différentes approches utilisées tout au long de cette thèse.



**Figure 1.2 :** Différentes approches pour les films minces avec a) épitaxie, b) texturation et c) polycristallinité.

## Chapitre 2

### Techniques expérimentales et méthodologies

---

<b>Chapitre 2 .....</b>	<b>29</b>
<b>2.1 Techniques d'élaboration des substrats et des films.....</b>	<b>30</b>
2.1.1. Substrats .....	30
2.1.1.a. <i>La synthèse des substrats polycristallins.....</i>	30
2.1.1.b. <i>La technique de frittage par courant pulsé : SPS.....</i>	31
2.1.1.c. <i>Substrats avec nanofeuillets .....</i>	33
2.1.2. Films minces .....	35
2.1.2.a. <i>Phénomènes et interactions.....</i>	36
2.1.2.b. <i>Mode de croissance des films minces.....</i>	36
2.1.2.c. <i>Référencement de différentes techniques de dépôt (physique/chimique).....</i>	37
2.1.2.d. <i>Technique de dépôt par ablation laser pulsé : PLD.....</i>	39
<b>2.2 Caractérisations structurales, morphologiques et chimiques .....</b>	<b>41</b>
2.2.1. Diffraction des rayons-X : XRD .....	41
2.2.2. Microscope électronique à balayage : MEB .....	44
2.2.2.a. <i>Principe et caractéristiques du MEB.....</i>	44
2.2.2.b. <i>Analyse dispersive en énergie : EDS.....</i>	45
2.2.2.c. <i>Diffraction des électrons rétrodiffusés : EBSD.....</i>	46
2.2.3. Microscope en champ proche : AFM.....	50
<b>2.3 Caractérisations des propriétés physiques .....</b>	<b>52</b>
2.3.1. Le détecteur supraconducteur à interférence quantique : SQUID.....	52
2.3.2. Le système de mesures des propriétés physiques : PPMS.....	53
2.3.2.a. <i>Évaporation métallique.....</i>	53
2.3.2.b. <i>Mesures de résistivité.....</i>	55
2.3.2.c. <i>Magnéto-résistance .....</i>	55

Dans ce chapitre, nous aborderons les techniques expérimentales utilisées tout au long de la thèse. Tout d'abord, nous commencerons avec les techniques de synthèses telles que la technique de frittage par courant pulsé (SPS), utilisée pour le frittage de nos substrats polycristallins, puis nous continuerons avec la technique de dépôt par ablation laser pulsé (PLD), adaptée à la croissance des films minces d'oxydes. Nous nous intéresserons ensuite aux différentes techniques de caractérisation. Les analyses structurales ont été réalisées à l'aide de mesures par diffraction des rayons-X (XRD) et à l'échelle locale avec la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD). La morphologie de nos échantillons a été analysée avec des techniques de microscopie électronique à balayage (MEB), mais également avec la microscopie en champ proche atomique (AFM). Les analyses de composition ont été réalisées par spectroscopie de rayons-X à dispersion d'énergie (EDS). La dernière partie de ce chapitre sera consacrée aux outils expérimentaux permettant de caractériser les propriétés physiques des matériaux. Ainsi, nous nous intéresserons au magnétomètre supraconducteur à interférence quantique (SQUID) mais également au système de mesures des propriétés physiques (PPMS) permettant de mesurer respectivement l'aimantation et les propriétés de transport électronique.

### 2.1 Techniques d'élaboration des substrats et des films

Les substrats polycristallins ainsi que les films minces d'oxydes présentés dans le cadre de cette thèse ont été réalisés directement au sein du CRISMAT, laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux de Caen. En revanche, les substrats amorphes recouverts de nanofeuillets ont été réalisés à l'Institut des Sciences Chimique de Rennes (ISCR).

#### 2.1.1. Substrats

Afin de réaliser nos substrats polycristallins, la technique de frittage par courant pulsé (SPS) a été retenue. En effet, cette technique présente certains atouts par rapport aux techniques plus conventionnelles que nous allons voir par la suite.

##### 2.1.1.a. La synthèse des substrats polycristallins

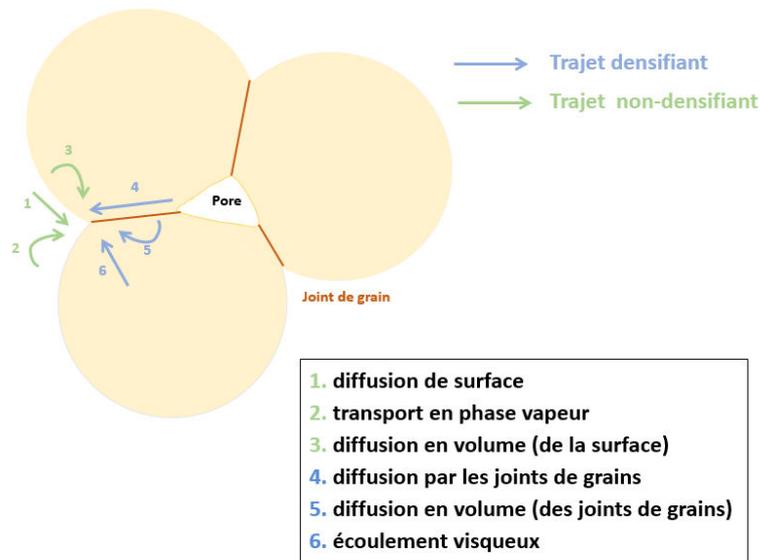
Tout d'abord, intéressons-nous à la synthèse de nos substrats. Un substrat polycristallin est avant tout une céramique et nécessite d'être frittée. Pour les réaliser, il est important de suivre des étapes bien définies appelées étapes de synthèse (voir **figure 2.1**). La première est le pressage qui permet d'obtenir une pièce crue. Lors de cette étape, des précurseurs (poudres de compositions données) sont broyés et mis

en forme. La deuxième étape est le frittage qui va conférer à la pièce crue ses caractéristiques définitives.



**Figure 2.1 :** Etapes de synthèse d'une céramique.

Le frittage est un procédé de fabrication permettant la densification d'une céramique, rendu possible grâce à l'effet de la chaleur. Le frittage peut suivre trois mécanismes différents <sup>[90]</sup> : la diffusion par les joints de grains, la diffusion en volume, l'écoulement visqueux (en bleu sur la **figure 2.2**). Ces trois mécanismes s'ajoutent à trois autres connus mais non densifiant (en vert) et sont schématisés ci-dessous :



**Figure 2.2 :** Chemins de densification lors du frittage.

Ainsi, différents mécanismes peuvent entrer en jeu pour la densification de nos céramiques. Nous avons cherché à améliorer la structure de nos céramiques (dans notre cas, nos substrats polycristallins). Cette optimisation par traitement thermique permet d'obtenir des pièces bien densifiées en évitant au maximum les trous, aussi appelés pores (voir chapitre 3, 3.1.2.b).

### 2.1.1.b. La technique de frittage par courant pulsé : SPS

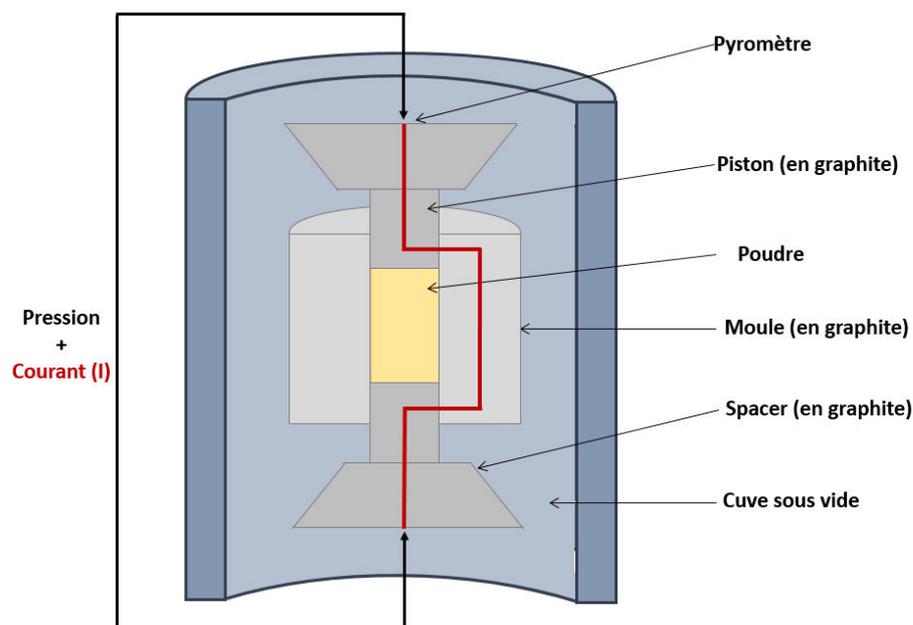
La technique de frittage sous charge, permettant une densification élevée des matériaux. Ce procédé, assez récent <sup>[91]</sup>, est une alternative aux méthodes

conventionnelles. En effet, les deux étapes de pressage et de frittage se font simultanément, c'est-à-dire que la poudre introduite dans l'appareil ressort directement sous forme de céramique compacte à densité élevée. Ainsi, un temps précieux est gagné sur nos produits finaux.

Lors de la synthèse SPS, une pression est appliquée uniaxialement avec simultanément des impulsions de courant électrique. Cette technique permet une densification des matériaux pour des temps de frittage très court. L'action combinée du courant électrique et d'une mise en température par effet joule permet la création d'une décharge de plasma entre les particules de matière (les grains). Ce plasma favorise la mobilité des atomes et facilite ainsi le frittage et le grossissement des grains [92].

Des détecteurs de température, thermocouple et pyromètre sont utilisés afin de mesurer la variation de température réelle dans l'enceinte. La régulation de la tension et du courant permet d'atteindre une vitesse de chauffe définie d'après le programme contrôlé par ordinateur. Un régulateur PID (combinant trois actions : proportionnelle, intégrale et dérivée) permet alors de régler la puissance du chauffage en réduisant au maximum l'écart entre la température de consigne et la température réelle.

Cette technique de frittage peut être réalisée sous différentes atmosphères : argon, azote, oxygène ou sous vide. En variant tous ces paramètres, on peut obtenir des objets frittés de très grande compacité pour des températures plus faibles et un temps de frittage beaucoup plus court qu'avec l'utilisation de méthodes conventionnelles.



**Figure 2.3 :** Schéma (coupe verticale interne) du frittage sous charge par courant pulsé.

L'appareil SPS utilisé lors de cette étude est le modèle FCT-HPD25/1 de la société Fine Ceramics Technologies. Il permet de délivrer un courant électrique pouvant atteindre 10 kA pour une tension maximale de 10 V. Le schéma (**figure 2.3**) représente l'intérieur de cet appareil SPS. Expérimentalement, la poudre est entourée de feuille de graphite puis contenue dans un moule (diamètre de 20 mm) reposant sur deux pistons et entourée d'une chemise, le tout en graphite. Cette structure est alors encadrée par deux « spacer » avant d'être insérée dans une enceinte qui permettra le transfert de la chaleur à l'échantillon. Le graphite est utilisé pour supporter des températures de consolidation de l'ordre de 2 000 °C et des pressions allant jusqu'à 200 MPa. Cette présence abondante de graphite est nécessaire<sup>[93]</sup> pour éviter des dispersions de la poudre, une répartition homogène du courant, mais également pour ne pas abîmer les moules. Cependant, elle peut également être la cause de contamination de l'échantillon et sera donc à prendre en compte lors des futures analyses structurales et microstructurales.

L'étape de densification sera contrôlée à partir d'un ensemble réduit de paramètre :

- Les pentes de montée et descente en température
- La température de frittage
- Le temps de maintien en température et pression (palier)
- La pression appliquée
- Les impulsions de courant (fréquence et intensité)

Sa simplicité d'utilisation et la réduction des temps de frittage en font une technique extrêmement intéressante<sup>[94]</sup>, utilisée dans de nombreux domaines et pour différentes applications<sup>[95]</sup>, telles que la mise en forme de matériaux existants ou la synthèse de nouveaux matériaux.

### *2.1.1.c. Substrats avec nanofeuillets*

Les substrats amorphes de type verre ont été recouverts de nanofeuillets de germination. Cette partie sur la préparation des substrats a été réalisée à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) lors de la thèse de F. Baudouin en collaboration avec V. Demange.

Tout d'abord, les nanofeuillets ont été synthétisés à partir de la phase pérovskite lamellaire  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  (KCN) sous forme massive<sup>[76]</sup>. Pour cela, la poudre d'oxyde KCN a été synthétisée par réaction à l'état solide de trois précurseurs  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Acros Organics, 99%),  $\text{Ca}_2\text{CO}_3$  (R.P. Normapur, 99,5%) et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Alfa Aesar, 99,5%) selon les quantités de K, Ca et Nb respectivement de 1,15 : 2 : 3. Puis, le composé KCN a été broyé dans de l'éthanol pendant 5 h, avant de subir un traitement thermique de 10 h

à 1100 °C. Ensuite, une protonation de l'oxyde KCN a été réalisée dans HNO<sub>3</sub> (6 M) pendant 3 jours <sup>[96]</sup> afin de remplacer les ions K<sup>+</sup> par H<sup>+</sup>. La phase HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 1,5 H<sub>2</sub>O ainsi protonée, filtrée et lavée (eau distillée), a été exfoliée par réaction avec l'hydroxyde de tétra(n-butyl) ammonium (TBAOH) (1:1), pendant 14 jours.

Les nanofeuillets (TBA)Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ainsi obtenus sont alors déposés sur des substrats amorphes de (silice fondue) verre. Pour cela, la méthode de Langmuir-Blodgett (LB) a été utilisée avec une cuve LB du fournisseur KSV NIMA <sup>[97]</sup>.

La technique LB consiste à déplacer les nanofeuillets situés à l'interface liquide/air grâce à deux barrières amovibles (**figure 2.4 (a)**). La pression de surface est simultanément mesurée grâce à une lame de platine (plaque de Wilhelmy) plongée dans la solution et reliée à un tensiomètre. Lorsque que la pression maximale préalablement définie est atteinte (pression correspondant à la densité maximale de nanofeuillets en surface du liquide ~ 15 mN.m<sup>-1</sup>), le substrat préalablement verticalement plongé dans le liquide est remonté lentement hors de la solution. Les barrières continuent à avancer pour maintenir la valeur de pression fixée provoquant ainsi le transfert des nanofeuillets sur le substrat.

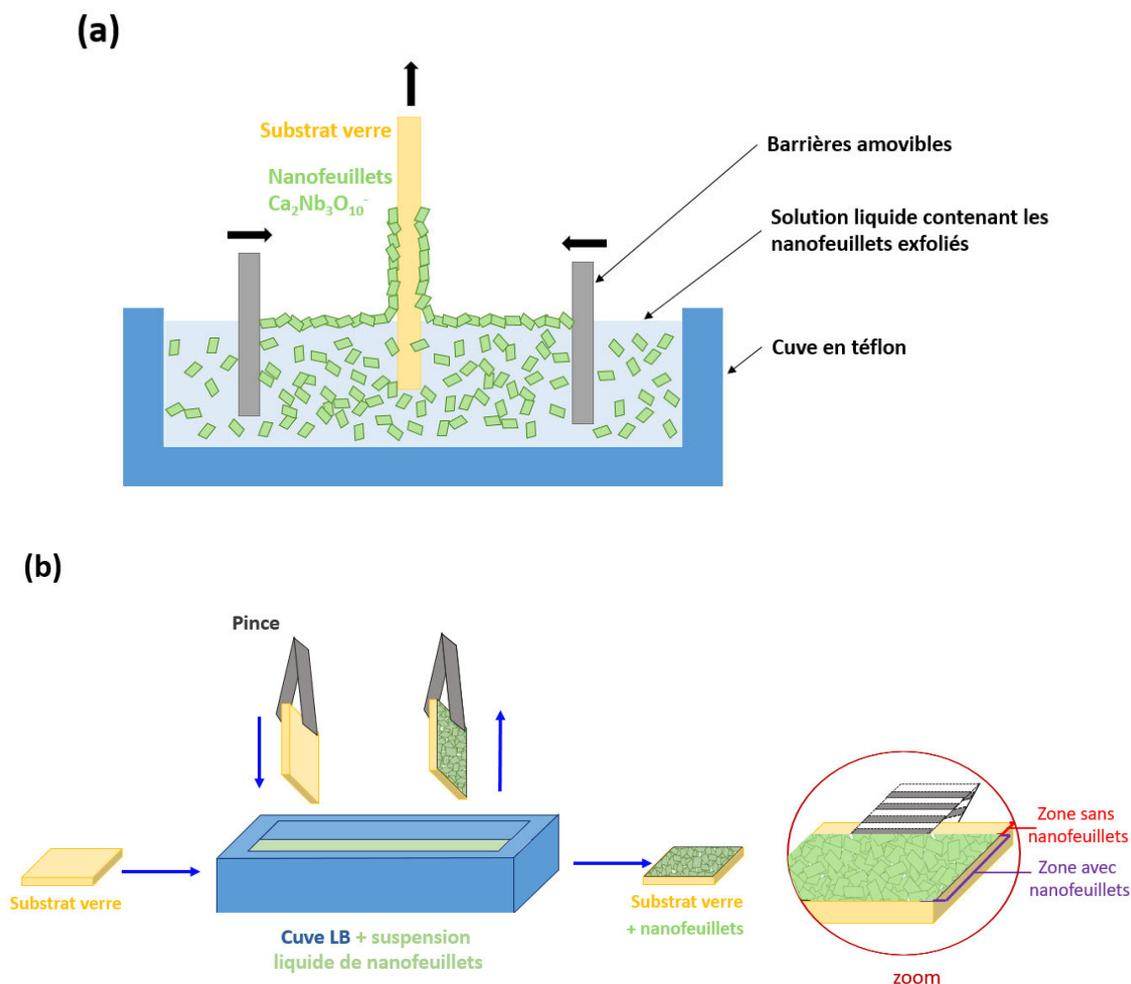


Figure 2.4 : (a)Technique de dépôt Langmuir-Blodgett et (b) protocole complet.

Pour la réalisation d'un échantillon substrat amorphe + nanofeuillets, les étapes suivantes sont réalisées.

Un nettoyage de la cuve avant chaque dépôt est nécessaire, permettant d'obtenir des conditions reproductibles. Puis, un nettoyage chimique (éthanol, eau ultra-pure et isopropanol) du substrat est effectué. Ensuite la suspension colloïdale de nanofeuillets est diluée avec de l'eau ultra pure à des concentrations (théoriques) de  $0,0016 \text{ g.dm}^{-3}$  et placée dans la cuve LB. Le substrat, maintenu par une pince, est plongé verticalement dans la solution. Après un temps de repos de 15 min, le déplacement des barrières est activé, à une vitesse de  $1 \text{ mm.s}^{-1}$  afin de comprimer la solution colloïdale, jusqu'à ce que la valeur de pression de surface préalablement fixée à  $15 \text{ mN.m}^{-1}$  soit atteinte. Puis, le substrat est remonté hors du liquide, replongé dans la solution et à nouveau remonté hors de la solution à une vitesse de  $0,5 \text{ mm.min}^{-1}$ .

En fin de cycle de dépôt, un traitement thermique à  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1 h suivi d'un traitement photochimique sous ultraviolet (UV) est effectué pendant 45 min. Ces traitements de finition permettent <sup>[98]</sup> l'adhésion des nanofeuillets à la surface du substrat en décomposant les ions  $\text{TBA}^+$  et en évaporant l'eau.

Cette technique de dépôt reste efficace mais quelques inconvénients sont recensés. Comme nous pouvons le constater en **figure 2.4 b**, la pince permettant d'accrocher le substrat laisse une zone vierge, ne pouvant être recouverte de nanofeuillets. D'autre part, en raison d'un dépôt spécialement long (au total 1h30), cette technique est donc très sensible à l'humidité environnante. Une partie importante de la synthèse a donc été dédiée à l'optimisation de ce taux de recouvrement des nanofeuillets.

### 2.1.2. Films minces

De nos jours, les films minces sont de plus en plus utilisés dans de nombreux domaines d'applications : optique, chimie, mécanique, magnétisme, technologie semi-conductrice, recherche, médical, électronique et mode. De nombreuses techniques de dépôt sont disponibles pour la réalisation de ces films, chacune ayant ses avantages et ses inconvénients. Cependant une classification en deux grandes familles est possible : les films minces obtenus par voie chimique et les films obtenus par voie physique. Des différences notables les distinguent mais le principe reste le même. Dans un premier temps, nous verrons les différents phénomènes sous-jacents de ces techniques. Puis dans un second temps, nous listerons les différentes techniques de dépôts existantes et détaillerons le dépôt par ablation laser pulsé (PLD) qui est la technique utilisée pour notre étude.

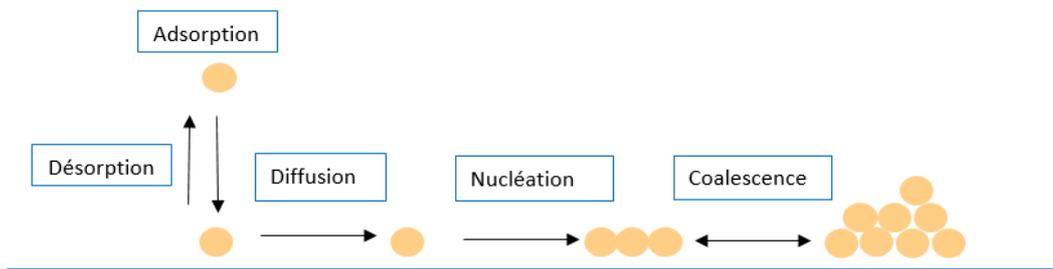
2.1.2.a. Phénomènes et interactions

Pour obtenir un bon dépôt de film et bien optimiser sa croissance, il est important de ne pas négliger les interactions à l'interface entre le substrat et le film.

Intéressons-nous ainsi, à cette interface lors de l'étape de condensation des éléments présents dans l'enceinte. Tout d'abord, chaque atome arrivant sur la surface du substrat est soit adsorbé soit désorbé. Un atome adsorbé a pu trouver un point d'accroche en surface, un défaut du réseau (marches, macles, joints de grain). Une fois cette initiation de la croissance effectuée et donc un nombre suffisant d'atomes adsorbés, ils vont s'organiser en surface suivant le schéma présenté sur la **figure 2.5**. Les atomes adsorbés vont donc ensuite être diffusés en surface d'après l'équation de diffusion en surface (*équation 2.1*) pour créer des amas de nucléation. Petit à petit, ces amas vont croître : c'est ce qu'on nomme la coalescence des atomes.

$$Ds(T) = Do \exp\left(\frac{Ea}{kT}\right) \quad \text{équation 2.1}$$

avec  $Do$  : une constante en fonction de l'élément choisi ;  $Ea$  : l'énergie d'activation du phénomène ;  $T$  : la température du système et  $k$  : la constante de Boltzmann.



**Figure 2.5 :** Interactions surfaciques lors du dépôt d'un film mince. Adaptée de [99].

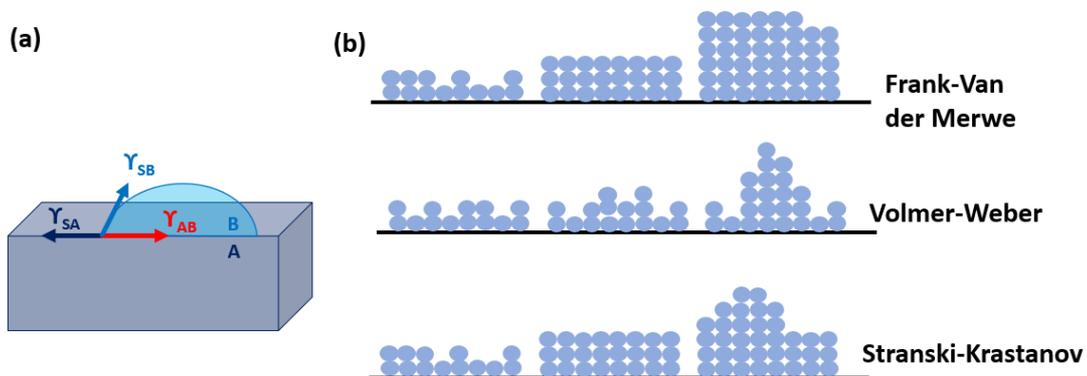
La croissance du matériau sous forme de film peut alors commencer. Cependant, il peut y avoir plusieurs modes de croissance pour la synthèse des films minces. Dans les prochains paragraphes nous allons voir en détail ces différents modes de croissance.

2.1.2.b. Mode de croissance des films minces

Lors d'un dépôt de matériau, les atomes ne se répartissent pas toujours de façon uniforme en surface. Nous allons répertorier trois modes de croissance différents <sup>[100]</sup>. Ces processus dépendent majoritairement de l'interaction à l'interface entre les deux matériaux, substrats (A) et films (B). Un équilibre thermodynamique se met en place entre trois entités, l'énergie de surface du substrat  $\gamma_{SA}$ , celle du film  $\gamma_{SB}$

et celle de l'interface entre les deux  $\gamma_{AB}$ . La **figure 2.6 a** permet une visualisation plus précise de ces différentes entités. De plus, différents modes de croissance sont présentés sur la **figure 2.6 b** :

- ☼ Le modèle **Frank-Van der Merwe** : dépôt 2D avec une croissance couche après couche des atomes. Ce mode de croissance est favorisé par une morphologie de couche sans rugosités. Cependant, il est impératif qu'il y ait une correspondance parfaite entre le réseau du substrat et celui du film. Ce modèle répond à l'équation ci-après  $\gamma_{SA} > \gamma_{SB} + \gamma_{AB}$  ce qui signifie que les atomes arrivant sur la surface sont plus attirés par la surface du substrat que par un autre atome, permettant ainsi à chaque couche de se remplir avant de commencer une nouvelle couche.
- ☼ Le modèle de **Volmer-Weber** : dépôt 3D où la formation d'îlots prédomine. L'équation énergétique peut être exprimée telle que  $\gamma_{SA} < \gamma_{SB} + \gamma_{AB}$ . L'interaction la plus forte est celle entre deux atomes adsorbés arrivant en surface du substrat, d'où l'apparition d'îlots. Ce modèle-ci comporte néanmoins quelques rugosités.
- ☼ Le modèle **Stranski-Krastanov** : dépôt 2D puis 3D, cette croissance est caractérisée par le mélange des deux autres modèles. Une première étape prédominante de croissance couche par couche est observée, jusqu'à une certaine épaisseur. Une fois cette épaisseur critique atteinte, le mode de croissance va basculer et former des îlots de matière.



**Figure 2.6 :** (a) Les différentes énergies surfaciques et (b) les trois modes de croissance (représentés à partir de la littérature [100]).

### 2.1.2.c. Référencement de différentes techniques de dépôt (physique/chimique)

Parmi les techniques de dépôts, nous commençons par nous intéresser aux méthodes chimiques. Le principe majeur de cette catégorie est de déposer les précurseurs (sous forme liquide ou gazeux) grâce à une réaction chimique sur les substrats. Ces synthèses se font souvent sous atmosphère réactive et permettent le déplacement des atomes du futur film mince jusqu'au substrat à l'aide d'un gaz porteur. Dans cette famille, les plus connues sont la technique du dépôt chimique en

phase vapeur présentée succinctement mais nous pouvons retrouver également la technique du sol-gel.

- 🌸 **La technique chimique en phase vapeur (CVD) :** Premièrement, les précurseurs sont évaporés et transportés avec un flux de gaz inerte dans la chambre de dépôt. Ces précurseurs en phase vapeur réagissent chimiquement à l'approche du substrat ce qui permet de former un film cristallisé solide. Cette technique CVD est utilisée dans le domaine de l'industrie comme dans celui de la recherche en permettant le dépôt de films avec une épaisseur et une composition uniforme. Elle est également utilisée pour le dépôt sur des substrats de formes complexes, permettant le dépôt de dispositif en silicium ou de semi-conducteur. Souvent choisie pour son haut niveau de reproductibilité et d'une gamme de composés initiaux assez large, cette technique peut se décliner sous plusieurs formes. Nous pouvons ainsi répertorier les techniques telles que la technique par dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD), le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) ou le dépôt par couche atomique (ALD).

En ce qui concerne les méthodes physiques de dépôt, elles requièrent une atmosphère contrôlée pour le transport de matière entre une cible et un substrat, le tout généré par une impulsion (thermique ou mécanique) extérieure. Parmi elles, les plus utilisées sont la technique de la pulvérisation cathodique, celle d'épitaxie par jet moléculaire ou bien encore la technique d'ablation laser pulsé, que nous présenterons ci-après :

- 🌸 **La technique de pulvérisation cathodique (sputtering) :** Dans une atmosphère composée d'argon, une différence de potentiel va être appliquée entre la cible et les parois d'un réacteur, créant ainsi un plasma froid. Les espèces chargées positivement accélérées dans un champ électrique vont alors venir arracher, par bombardement, les atomes d'une cible (cathode). Puis, grâce à cette interaction, les particules ainsi pulvérisées se condensent sur le substrat (anode). Les avantages de cette technique sont l'adaptation à une production industrielle sur grandes surfaces et un contrôle du dépôt reproductible. Cependant, cette technique nécessite des cibles au coût élevé, dû à leurs grandes surfaces, mais également des problèmes provoqués par une chaleur trop importante des cibles. La pulvérisation cathodique peut se décliner en plusieurs méthodes : la pulvérisation cathodique magnétron à haute puissance, la pulvérisation cathodique triode, la pulvérisation par faisceau d'ions et le dépôt assisté par canon à ion.
- 🌸 **L'épitaxie par jet moléculaire (MBE) :** Cette technique a initialement été développée pour la croissance de semi-conducteur. Elle est basée sur l'évaporation des éléments dans une cellule de Knudsen, puis les éléments vont se condenser sur un substrat lui-même chauffé. Un contrôle du dépôt de l'ordre de la maille atomique rend cette technique très utile notamment pour la synthèse des super réseaux pour laquelle un contrôle précis du nombre de maille est nécessaire.
- 🌸 **La technique d'ablation laser pulsé (PLD) :** Cette dernière étant la méthode utilisée pour le dépôt de nos films lors de nos études, nous allons la décrire plus en détails dans la prochaine section.

### 2.1.2.d. Technique de dépôt par ablation laser pulsé : PLD

Pour notre étude, nous avons utilisé l'ablation laser pulsé (PLD). En effet, c'est l'une des techniques les plus adaptées pour nos dépôts de films sur des substrats pour des études en laboratoire. Cette technique a vu le jour grâce au développement des lasers pulsés, mais c'est seulement en 1987 que D.Dijkkamp la démocratise grâce à la synthèse des films minces supraconducteurs de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  <sup>[101]</sup>.

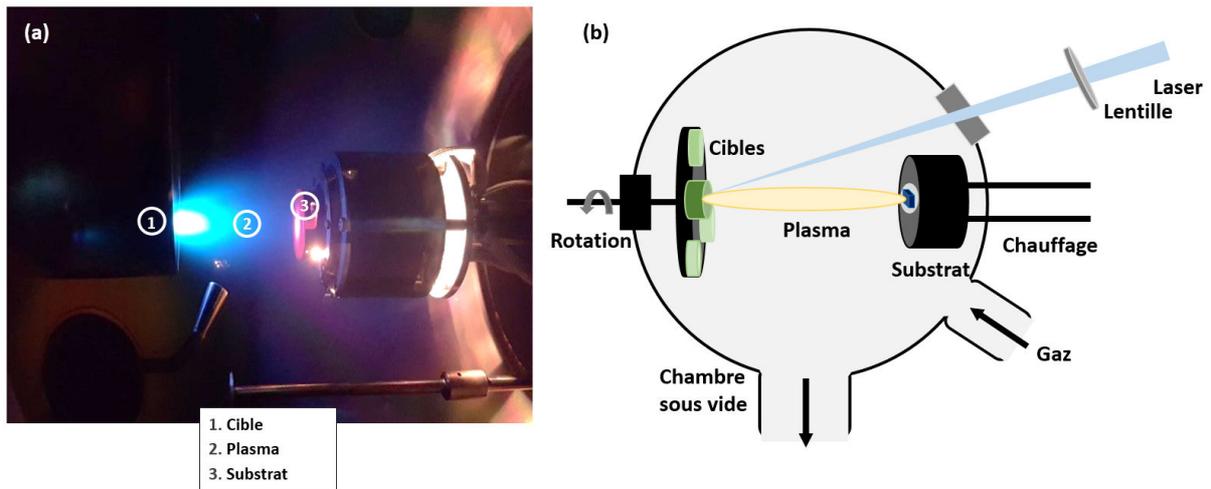
La PLD est une technique polyvalente et permet la réalisation de films d'oxydes complexes de qualité. Elle est très plébiscitée car c'est une technique rapide pour synthétiser des films bien cristallisés. Cette technique, bien répandue dans la recherche fondamentale, présente pour principal inconvénient une zone de dépôt homogène assez petite de l'ordre de  $1 \text{ cm}^2$ , ce qui limite son essor jusqu'à présent dans le monde industriel. Cependant, cette technologie est en constante évolution, avec l'apparition des PLD grande surface, où les dépôts peuvent atteindre des surfaces de  $10 \text{ cm}^2$  <sup>[102]</sup>.

Bien que son principe d'utilisation soit conceptuellement simple, elle repose sur des phénomènes physiques sous-jacents complexes. Le principe de cette technique consiste à ablater avec un laser pulsé une cible de stœchiométrie cationique égale à celle du film recherché. Le principal avantage de cette technique est le transfert stœchiométrique des cations de la cible vers le substrat, ce qui en fait une technique phare pour les films d'oxydes fonctionnels.

Le principe de cette technique peut être résumé en trois étapes. La première est appelée interaction matière – lumière, où un faisceau laser pulsé de haute énergie (source excimer KrF de longueur d'onde,  $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) est guidé par un jeu de miroir puis focalisé sur la cible grâce à une lentille. Juste avant cette cible, le faisceau doit traverser une fenêtre optique (ou hublot) en quartz (transparente aux UV) avant d'arriver dans l'enceinte de dépôt. L'interaction du laser avec la cible va faire apparaître la couche Knudsen, où les différentes espèces (ions, électrons, atomes et particules) ablatées se mélangent. La densité d'énergie (fluence) du laser doit alors avoir une énergie assez élevée pour induire un fort taux de collisions entre les différentes particules conduisant à l'ionisation de cette couche de Knudsen et créant alors un plasma. Ce plasma, plus communément appelé plume, contient les différentes espèces (partiellement ionisées) de la cible et donc du matériau que l'on souhaite déposer <sup>[103]</sup>.

La deuxième étape correspond à l'expansion de la plume contenant les atomes de la cible. Cette plume va s'étendre dans l'enceinte de la PLD, le tout sous atmosphère spécifique. Ainsi, différents gaz peuvent être utilisés comme l'oxygène (dépôts d'oxydes), l'azote, ou encore l'argon (milieu inerte).

Enfin, lors de la troisième étape, les atomes du plasma vont venir se condenser sur le substrat disposé en vis-à-vis de la cible. Lors du dépôt il est possible de chauffer le porte échantillon du substrat (jusqu' à  $\sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$  dans notre cas). Une photo et un schéma explicatif de la PLD sont présentés **figure 2.7**.

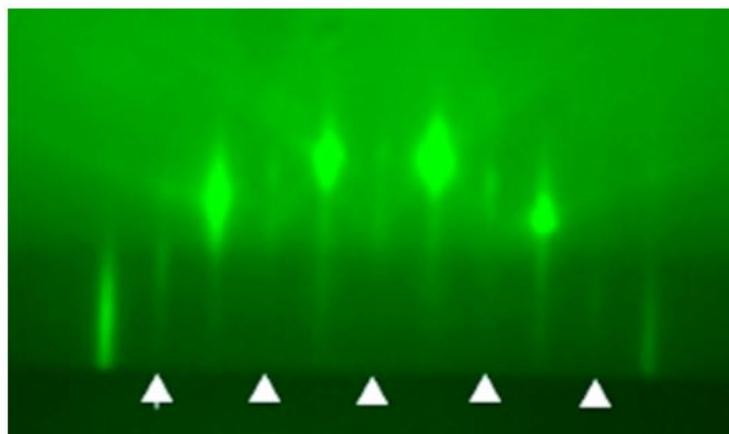


**Figure 2.7 :** (a) Photo in situ de la PLD et (b) son schéma explicatif.

La qualité, l'épaisseur et donc les propriétés des films minces peuvent être ajustés en optimisant un grand nombre de paramètres du procédé PLD : l'énergie du laser, sa fréquence, la pression de dépôt (présence de gaz partiel), la température de dépôt du substrat et la distance cible-substrat. De plus, la rotation de la cible est mise en place, de manière à favoriser une ablation homogène de la cible. Une autre méthode peut être également utilisée pour une ablation homogène de la cible avec une motorisation des miroirs afin de guider le faisceau laser sur la cible.

De plus, plusieurs cibles peuvent être mises sur un carrousel, ce qui permet de réaliser le dépôt de films multicouches.

Enfin, l'évolution de la croissance des films peut être suivie en temps réel grâce à l'ajout d'un module de diffraction par réflexion d'électrons de haute énergie (RHEED). Cette technique de caractérisation in-situ, permet de suivre la croissance des films minces cristallins couche par couche (voir **figure 2.8**).



**Figure 2.8 :** Analyse RHEED effectuée sur un substrat SrTiO<sub>3</sub> orienté [001], avec le faisceau d'électrons suivant l'azimut [110]. Adaptée de [104].

La technique RHEED consiste à émettre un faisceau d'électrons à haute énergie avec un faible angle d'incidence par rapport à la surface du substrat. Les électrons diffractant avec le réseau cristallin du matériau vont apparaître sous forme de figure de diffraction (**figure 2.8**) sur un écran phosphorescent et être enregistrés par une caméra CCD, permettant d'observer en temps réel la formation des différentes couches du film<sup>[104]</sup>.

## 2.2 Caractérisations structurales, morphologiques et chimiques

Dans cette section, les différentes techniques de caractérisations structurales, de morphologies et chimiques vont être présentées. Que ce soit pour les substrats ou pour les films minces, la qualité de la surface va influencer sur la croissance des films minces. C'est pourquoi, chaque substrat polycristallin, amorphe avec nanofeuillets, ainsi que les films minces obtenus, ont été analysés par microscope électronique à balayage (MEB) et par microscopie en champ proche (AFM). Enfin, des analyses structurales ont été réalisées par diffraction des rayons-X (XRD) et les orientations cristallines de ces échantillons à l'échelle locale ont été étudiées par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD). Enfin des analyses de composition ont été réalisées sur les substrats à l'aide de l'analyse dispersive en énergie (EDS).

### 2.2.1. Diffraction des rayons-X : XRD

La diffraction des rayons-X (XRD) fait partie des méthodes de routine pour déterminer la qualité de croissance de nos films. C'est une méthode analytique non destructive, complémentaire d'autres analyses telles que le microscope électronique à balayage (MEB). Très utilisée dans de nombreux domaines : céramiques, métaux et films minces, elle permet de sonder la structure atomique d'un échantillon. En effet, elle permet d'informer sur le type de phase synthétisée, la qualité cristalline du film et même sur la qualité des interfaces ou la texture.

Dans le cadre de nos études, les poudres et céramiques (substrats polycristallins et cibles) ont été analysées sur le diffractomètre Xpert 2 avec un tube à anode de cuivre ( $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ). Les échantillons ont été passés automatiquement à l'aide d'un rack de 10 positions. Les conditions expérimentales utilisées ont été une plage d'analyse angulaire entre  $10^\circ$  et  $110^\circ$  avec un temps de mesure de 2 heures par échantillon. En ce qui concerne nos films minces, les diffractogrammes de rayons-X (RX) ont été enregistrés avec le diffractomètre Bruker TM D8 Discover avec comme source un tube à anode de cuivre ( $k\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Il possède un monochromateur et des fentes d'entrées ajustables ainsi qu'une fente de sortie de  $5 \times 5 \text{ mm}$ .

Chaque matériau cristallin est composé d'un ensemble d'atomes organisé selon un réseau tridimensionnel. Un matériau cristallin est ainsi constitué d'un réseau

périodique avec des motifs et plans répétitifs. Le motif unitaire est défini par des paramètres de maille  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et des angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Une famille de plan est caractérisée par les indices de Miller  $(hkl)$  séparée par la distance interréticulaire notée  $d$  ou plan interréticulaire.

Ces plans interréticulaires peuvent être mesurés grâce à la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{équation 2.2}$$

avec  $d$  : la distance interréticulaire ;  $\theta$  : l'angle de diffusion ;  $n$  : l'ordre de diffraction et  $\lambda$  : la longueur d'onde des rayons-X incidents.

Le principe de la technique est le suivant : un faisceau de rayons-X (RX) incident vient interagir avec le réseau cristallin de l'échantillon. La longueur d'onde des RX doit être comparable à l'espacement des plans diffractant suivant l'angle  $\theta$ . La loi de Bragg ainsi vérifiée, les RX vont interférer de manière constructive ou destructive.

Ainsi, l'intensité de ces ondes en fonction de l'angle de diffusion du faisceau de RX est mesurée pour former un diffractogramme. L'intensité enregistrée pour chaque pic dépend alors du volume diffractant du matériau.

Différentes analyses sont alors envisageables à l'aide des RX, selon la nature de nos échantillons et les informations que l'on souhaite obtenir. Principalement trois approches ont été utilisées :

Mesures en configuration  $\theta$ - $2\theta$  (XRD): Pour nos analyses de routine on utilise le diffractomètre en configuration  $\theta$ - $2\theta$ , où la distance échantillon/détecteur reste constante. Dans cette méthode, les angles  $\theta$  et  $2\theta$  varient simultanément (voir **figure 2.9**), on obtient ainsi toutes les diffractions normales à la surface sur le diffractogramme. Afin de s'assurer que l'échantillon soit bien positionné par rapport au faisceau incident, on procède en premier lieu à un  $z$  scan afin de positionner la hauteur de la platine, puis en prenant comme référence un pic du substrat en  $2\theta$ , on réalise un  $\theta$  scan ( $2\theta$  fixe), ce qui nous permet de déterminer la désorientation de l'échantillon le long du faisceau de diffraction. Enfin, on réalise un  $\chi$  scan afin de vérifier que notre échantillon soit bien placé perpendiculairement au faisceau.

Réflectivité des RX (XRR): Les mesures de réflectivité des RX sont utilisées afin de déterminer l'épaisseur de nos films. Le principe utilisé est similaire à un scan classique  $\theta$ - $2\theta$ , en restant avec des faibles angles d'incidences (entre  $0^\circ$  et  $10^\circ$ ). Au-delà d'un certain angle critique (env.  $0,8^\circ$ ), les oscillations commencent à se dessiner correspondant aux franges d'interférences entre les RX réfléchis entre la surface du

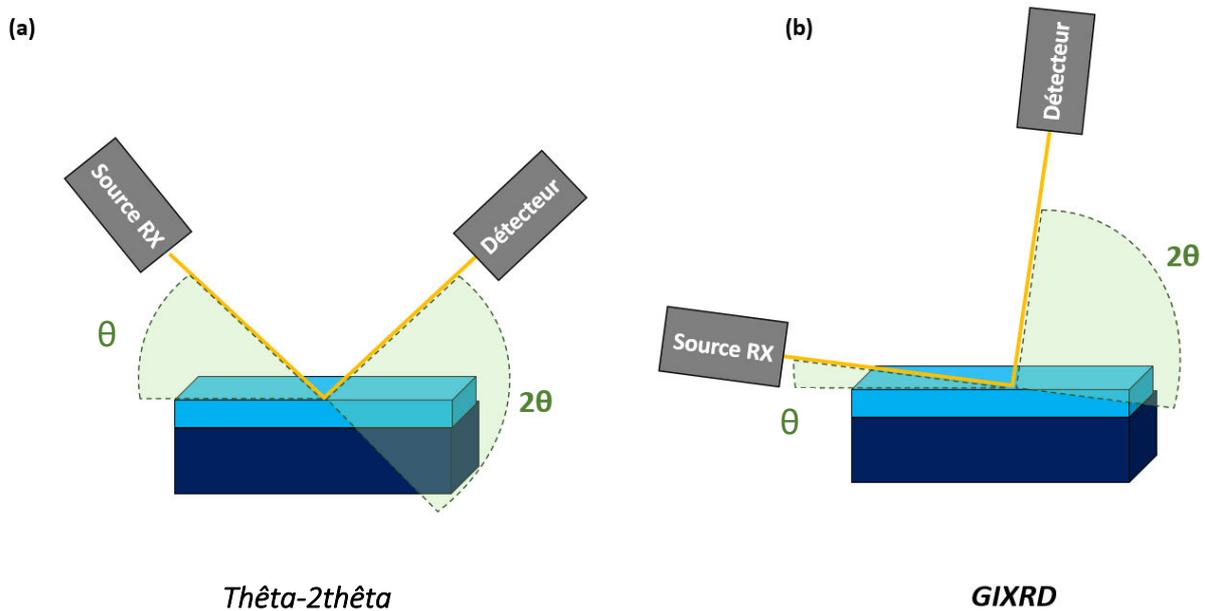
film et de celles de l'interface entre le substrat et le film mince. La période de ces oscillations (ou franges de Kiessig) correspond alors à l'épaisseur de notre film <sup>[105]</sup>. Ainsi, à partir des courbes de réflectivité nous avons pu calculer l'épaisseur de nos films en utilisant la formule suivante :

$$t = \sqrt{\lambda^2 / 4B} \quad \text{équation 2.3}$$

avec  $t$  : l'épaisseur du film ;  $\lambda$  : la longueur d'onde et  $B$  : la pente obtenue à partir de l'analyse des maximums des courbes d'oscillations.

Grâce à cette technique, il est également possible d'extraire la rugosité et la densité de la couche.

Diffraction des RX à incidence rasante (GIXRD) : Contrairement à la technique  $\theta$ - $2\theta$ , l'analyse est réalisée avec un angle d'incidence très proche de la surface (voir **figure 2.9 b**). Cette technique a été utilisée pour les films polycristallins, l'approche  $\theta$ - $2\theta$  étant moins bien adaptée. En effet, afin de réduire le volume diffractant du substrat, l'angle  $\theta$  est fixé en dessous de  $1^\circ$  tandis qu'une mesure en  $2\theta$  est réalisée.

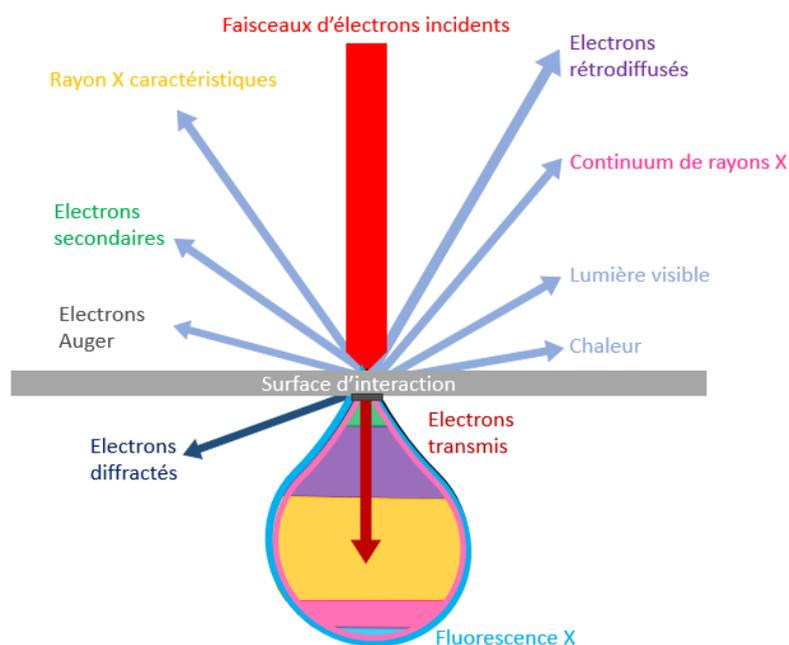


**Figure 2.9** : Schémas des deux configurations de XRD (a)  $\theta$ - $2\theta$  et (b) GIXRD.

### 2.2.2. Microscopie électronique à balayage : MEB

#### 2.2.2.a. Principe et caractéristiques du MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été une technique d'analyse très utilisée tout au long des différentes études. Cette technique est basée sur l'interaction électron-matière. Le microscope est constitué d'une source d'électrons aussi appelé canon à électrons dont le faisceau va venir interagir avec l'échantillon. Grâce à des lentilles électromagnétiques, ce faisceau d'électrons va pouvoir être concentré et orienté sur l'élément à analyser. Les électrons incidents vont interagir avec l'échantillon, où plusieurs phénomènes vont se produire et permettre l'émission d'électrons et de rayonnements du matériau. Ces électrons et rayonnements peuvent être de types variés et sont représentés sur la **figure 2.10** : électrons rétrodiffusés, électrons secondaires, électrons Auger et émission de RX par les atomes ionisés. Chaque phénomène est associé à une gamme d'énergie plus ou moins profonde dans la matière, appelé poire d'interaction et représenté également avec la **figure 2.10**.



**Figure 2.10** : Poire d'interaction (volume d'interaction des électrons).

Différents détecteurs sont disponibles, en fonction des analyses. Le premier, le détecteur d'électrons secondaires permet un travail à faible tension d'accélération, les électrons sont de basse énergie (50 eV maximum) et proviennent des couches superficielles de faible profondeur (100 Å). Le deuxième utilise les électrons rétrodiffusés, ils ont une énergie plus élevée et proviennent d'une profondeur entre 1000 et 2000 Å. Contrairement aux électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés ont subi une dispersion quasi-élastique avec les atomes de l'échantillon. L'intensité résultante de ces électrons est donc liée au numéro atomique des éléments de l'échantillon. Ce mode permet d'obtenir des images plus contrastées, représentant les différentes phases (ou orientations, compositions) en présence (atomes légers :

sombres). Enfin, le troisième détecteur utilise les deux types d'électrons <sup>[105–107]</sup>. C'est ce dernier qui a été préféré pour l'analyse de nos échantillons. La gamme de tension de travail étant plus confortable et le contraste assez important. Le balayage de la surface et la détection de ces électrons, plus ou moins nombreux, va alors permettre de reconstituer la topographie de notre échantillon. Cette topographie est alors appelée micrographie MEB (résolution 0.5 nm).

De par sa polyvalence, la technique MEB est utilisée dans tous les domaines de recherche mais également industriels : matériaux, chimie, biologie, etc. En effet, le microscope nous permet d'accéder à plusieurs informations, telles que la forme et la nature des grains de nos matériaux, mais aussi les joints de grain et les pores.

Tout au long de nos travaux, cette technique a été utilisée permettant un contrôle rapide mais également des analyses plus détaillées. Que ce soit pour la caractérisation des substrats ou des films, les paramètres d'utilisation ont de nombreuses fois été modifiés, en fonction des caractéristiques et des matériaux observés. Néanmoins ces paramètres peuvent être listés : ouverture du diaphragme, grossissement, distance de travail, tension d'accélération, brillance, contraste et courant de sonde.

La plupart des études microstructurales ont été réalisées avec le MEB JEOL 720, cependant le MEB ZEISS Supra 500 a également été utilisé. Les deux MEB présentés en **annexe 2.1 a**, sont équipés d'un canon à électron à effet de champ (FEG).

Le MEB JEOL a une chambre légèrement plus petite ayant pour dimension :  $\varnothing = 330$  mm et  $h = 270$  mm, mais il possède un sas d'introduction permettant un gain de temps en évitant un pompage de toute la chambre d'analyse et une mise sous vide ( $P = 10^{-6}$  mbar). De plus, il est équipé d'une cathode froide, permettant une stabilisation du faisceau. En effet, grâce à ce système, le faisceau se voit obstrué en fin d'analyse et non coupé, comme c'est le cas pour le MEB ZEISS avec une cathode chaude. Enfin, le JEOL possède de nombreux paramètres réglables manuellement, ce qui nous permet une meilleure optimisation pour chaque échantillon en fonction de ces caractéristiques spécifiques. De plus, des options viennent également s'y ajouter telles qu'une platine chauffante (1500 °C), une platine de traction, un détecteur EDS et un détecteur EBSD.

### *2.2.2.b. Analyse dispersive en énergie : EDS*

Le détecteur d'analyse dispersive en énergie (EDS), sur le MEB permet de déterminer la composition des échantillons, grâce à la différenciation des éléments chimiques. Ainsi, le principe de cette analyse repose sur l'énergie des RX émis lors de la désexcitation des atomes dans le matériau.

La mesure de l'intensité du signal en fonction de son énergie, permet de déterminer les éléments présents dans nos matériaux mais aussi de les quantifier.

Il est important de noter, que cette technique d'analyse n'est pas une technique de surface, car une partie des électrons interagit avec la matière correspondant à la

poire d'interactions (**figure 2.10**) Ainsi, cette technique est idéale pour les matériaux massifs mais moins adaptée pour les films minces. De plus, afin d'obtenir une quantification des éléments, plusieurs traitements mathématiques sont disponibles : avec standard, P/B ZAF et phi rho z.

Dans notre cas, c'est la méthode P/B ZAF qui a été utilisée, mais le plus important est de garder la même méthode de traitements tout au long d'une étude, afin de pouvoir être reproductible.

### 2.2.2.c. Diffraction des électrons rétrodiffusés : EBSD

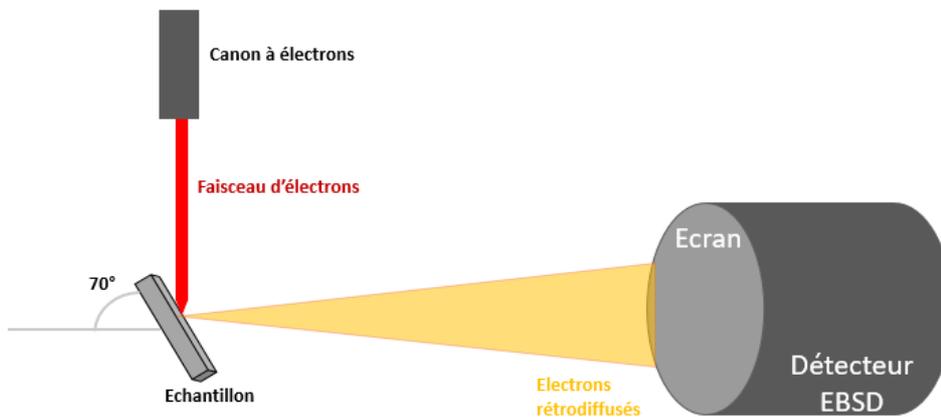
Au même titre que pour l'EDS, l'EBSD est donc un module spécifique, ayant pour hôte le MEB. La diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) est une technique d'analyse permettant de relier microstructure et cristallographie d'un matériau. Elle a été découverte et mise au point par Venables [108]. La base de cette technique est l'utilisation des lignes de Kikuchi, et les avancées technologiques sur l'automatisation de celles-ci. De plus, l'utilisation de caméras numériques et l'augmentation des vitesses d'acquisition ont permis de promouvoir comme essentielle cette analyse pour la caractérisation d'orientation cristalline des matériaux. Très utilisée dans le domaine de la métallurgie, elle se diversifie et devient une technique pluridisciplinaire. Utilisée désormais aussi bien pour les métaux, les céramiques et les films minces, l'EBSD est utile pour l'analyse de grains, phases, structures, joints de grains ou textures.

L'EBSD est une technique d'analyse à caractère superficiel. Son champ d'analyse ne s'étend que sur quelques dizaines de nanomètres de profondeur. Sa résolution angulaire est inférieure à 0.5 ° et la résolution spatiale est de l'ordre du micron.

L'EBSD permet une analyse cristallographique locale reposant sur l'acquisition et l'exploitation des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés. Ces électrons rétrodiffusés émis par le matériau résultent de l'interaction entre l'échantillon et le faisceau électronique généré par le canon du MEB.

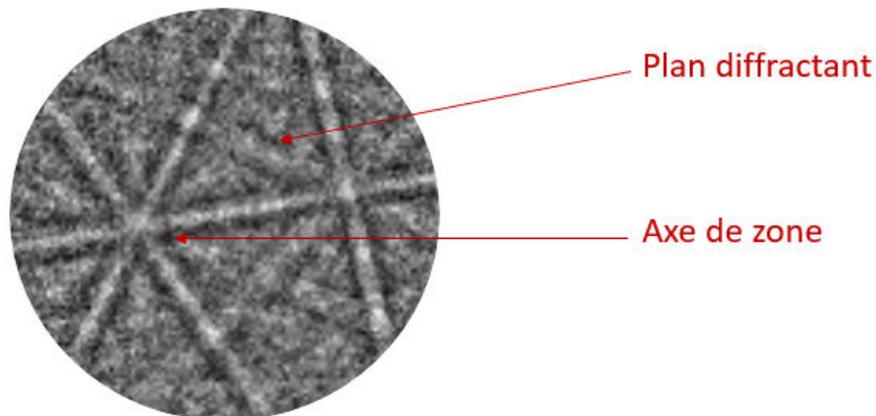
Les électrons primaires provenant du canon vont interagir avec la surface de l'échantillon inclinée à 70 °. Ce tilt de 70 ° entre la normale de la surface de l'échantillon et le faisceau d'électrons est essentiel pour le fonctionnement de l'analyse et l'optimisation du nombre d'électrons diffractés. Cet angle permet une émission maximale des électrons rétrodiffusés et une limitation des effets parasites de la rugosité éventuelle de l'échantillon. Puis, l'interaction électron-matière provoque une diffusion inélastique d'une partie de ces électrons, qui forme alors une source divergente d'électrons de l'échantillon. Enfin, une proportion minoritaire de ces électrons rétrodiffusés va venir diffracter en surface sur les plans cristallins selon un angle  $\theta$  (Éq. 2.2 : Loi de Bragg).

Ces électrons interagissant élastiquement en surface sont détectés par le détecteur EBSD qui est composé d'une caméra numérique de faible énergie et d'un écran (phosphore) sensible aux électrons situés en face de l'échantillon, où vont se former les diagrammes de Kikuchi créant un diagramme de diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSP). Un schéma explicatif de l'ensemble de ce système est représenté sur **figure 2.11**.



**Figure 2.11** : Schéma du dispositif de l'EBSD.

Dans le principe, les électrons incidents focalisés sur l'échantillon sont diffusés dans un large domaine angulaire. Les électrons rétrodiffusés par le matériau sont en condition de Bragg pour une famille donnée de plans réticulaires et forment deux cônes de diffraction. L'intersection entre ces cônes et l'écran de la caméra EBSD produit des hyperboles pouvant être assimilée à deux droites parallèles formant une bande de Kikuchi (ou ligne de Kikuchi). L'ensemble de ces bandes crée le diagramme EBSP (aussi appelé diagramme de Kikuchi), et permet de remonter à l'orientation cristalline. Grâce à l'analyse des images, en passant par une transformée de Hough ( $\rho = x \cos \theta + y \sin \theta$ ), la position des bandes de Kikuchi est déterminée et les plans diffractants sont indexés par les indices de Miller. L'indexation cohérente des différentes bandes de Kikuchi est réalisée à l'aide des angles entre ces bandes pour identifier les plans cristallographiques correspondants (à partir de la connaissance de la structure cristallographique de la phase à analyser). On en déduit l'orientation cristallographique du grain considéré dans le repère de l'échantillon <sup>[109]</sup>. La **figure 2.12** ci-dessous présente un exemple de diagramme de Kikuchi obtenu pour le composé LSMO. Les bandes de Kikuchi se traduisent de la manière suivante : chaque bande correspond à la projection de plan diffractant et l'intersection de différentes bandes correspond aux axes de zones.



**Figure 2.12 :** Exemple d'un EBSD représentant les différentes lignes de Kikuchi.

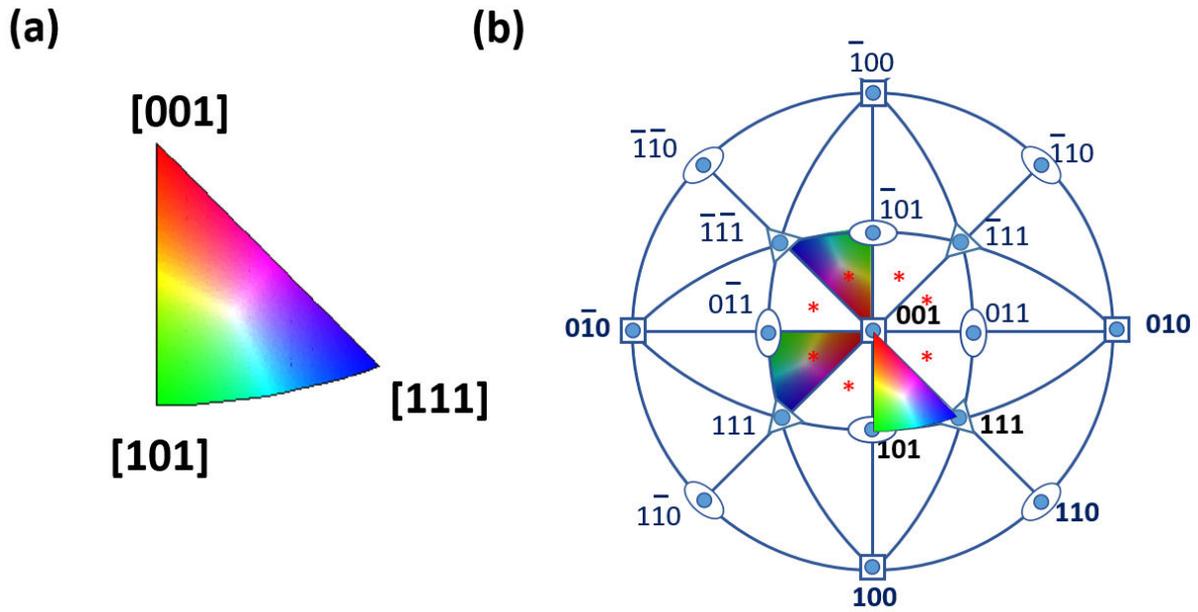
Une fois l'acquisition des différents diagrammes de Kikuchi effectuée et ayant défini en amont la structure du matériau dans le programme (groupe d'espace, paramètres de maille et positions atomiques), un logiciel va indexer les différentes bandes de diffraction et en déduire l'orientation cristallographique de l'axe de zone. Ce travail sera effectué pour chaque point de la cartographie définie. Ainsi, chaque pixel correspond à une orientation précise.

Pour effectuer de bonnes analyses EBSD, il est important de porter une attention particulière à la préparation des échantillons. En effet, l'indexation est possible uniquement si le diagramme de diffraction est de bonne qualité. Pour cela, il faut une surface parfaitement propre et non rugueuse. Enfin, il est parfois nécessaire grâce au logiciel, de soustraire le bruit de fond de l'image provenant du microscope afin d'avoir des lignes de Kikuchi les plus nettes possible.

L'acquisition étant terminée, il est préférable de contrôler la qualité de cette indexation. Pour cela, un indice de confiance (CI, Confidence Index) est extrait. La valeur du CI est comprise entre 0 et 1, 1 étant pour la structure idéale. Il dépend de la diffusion du signal de diffraction permettant de remonter à la qualité cristalline. Selon les MEB et logiciels utilisés, une cartographie de la qualité de notre analyse reflète également l'exactitude de nos résultats. Cette cartographie est codée en niveaux de gris et traduit le contraste des bandes de diffraction par rapport au bruit de fond, (lorsque l'indice évolue du noir vers le blanc, la qualité du diagramme de diffraction s'améliore). Ainsi la cartographie de l'indice de qualité (IQ) est un moyen efficace pour révéler la cohérence de l'analyse.

Une fois l'acquisition des diffractogrammes réalisés sur chaque point de la zone d'étude, l'analyse des orientations via le logiciel peut s'effectuer. L'orientation cristalline des grains de notre échantillon va donc pouvoir être définie et, en attribuant une couleur à chaque direction spécifique, nous pouvons alors reconstruire l'image

des grains avec leurs orientations. Tous les grains vont être définis selon un code couleur défini grâce aux couleurs sur le triangle stéréographique standard d'orientations. Ce triangle représenté sur la **figure 2.13 a** est un exemple des différentes orientations pour les structures cubiques, où toutes les déclinaisons de trois couleurs élémentaires (présentes aux sommets du triangle ; [001] [101] et [111]) représentent les principales orientations d'une structure donnée.



**Figure 2.13 :** (a) Triangle stéréographique standard pour une phase cubique et (b) sa représentation dans la sphère des pôles. Les astérisque (\*) correspondent aux espaces équivalents pour une phase cubique.

Cette correspondance entre les couleurs et les orientations n'est pas équivalente pour toutes les phases cristallographiques<sup>[107]</sup>. Chaque phase va avoir sa propre légende (ou triangle stéréographique standard). En effet, chaque phase possède un nombre de symétrie différent. Ainsi, plus la symétrie est haute, (cas de la phase cubique), plus le triangle sera petit. A l'inverse, une structure plus complexe avec un abaissement de symétrie aura besoin d'un plus grand espace pour représenter l'ensemble des orientations. L'**annexe 2.2** représente les différentes figures stéréographiques standards et leurs représentations dans la sphère des pôles pour les autres phases cristallines.

En conclusion, cette technique nous permettra d'étudier plus en détails les orientations en surface de nos échantillons afin de mieux comprendre la croissance de nos films minces sur nos substrats non-conventionnels.

2.2.3. Microscope en champ proche : AFM

Les études des morphologies de surface à l'échelle locale ont été réalisées par microscopie en champ proche (AFM). C'est une technique à sonde locale permettant une analyse de surface pouvant aller jusqu'à l'échelle atomique. Ce type de microscopie a été développé à partir de 1981 par des chercheurs d'IBM : Gerd Binnig et Heinrich Rohrer <sup>[110]</sup> et l'invention du microscope à effet tunnel (STM) qui leur permit d'obtenir le prix Nobel en 1986. Depuis, des développements ont été réalisés afin de pouvoir caractériser les différents matériaux allant du conducteur à l'isolant. Ce type de microscopie est basé sur les interactions pointe - surface.

Dans notre cas, l'AFM utilisé est un instrument de chez Bruker (Icon) (**annexe 2.1 b**), il est disposé sur une table à coussin d'air, le tout dans un caisson afin de l'isoler des vibrations extérieures pour ne pas perturber les mesures. Cette technique a une résolution latérale et verticale respectivement de l'ordre nanométrique et de l'angström. Dans nos mesures, nous nous sommes particulièrement intéressés aux informations sur la morphologie, topographie et rugosité des films minces.

Sur cet appareil, la sonde locale est une pointe à l'apex très fine (quelques nanomètres) positionnée au bout d'un levier flexible. Ainsi, les forces d'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon vont défléchir ce levier. La mesure de ces mouvements est rendue possible grâce à un laser réfléchi par la surface du levier comme représenté sur la **figure 2.14**. Les données sont ainsi collectées par une photodiode segmentée en 4 cadrans. Enfin, la pointe est contrôlée par un tube piézoélectrique qui permet un déplacement de la pointe dans toutes les directions de l'espace et plus particulièrement d'ajuster la distance pointe-échantillon avec une grande précision.

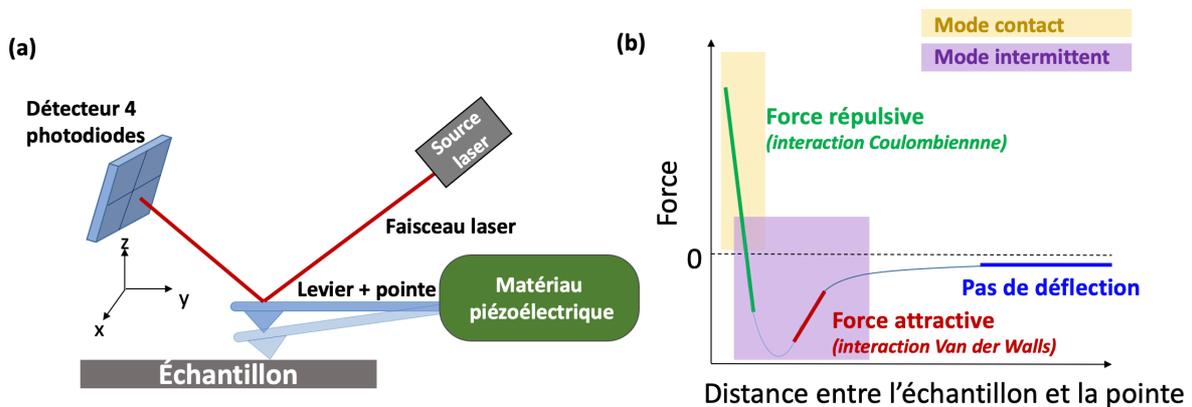


Figure 2.14: (a) Schéma explicatif du principe de l'AFM et (b) courbe de force en AFM.

En fonction de nos échantillons à analyser, plusieurs modes sont possibles dans le cadre de nos études : les modes contact, intermittent ou peak force tapping.

Pour le mode contact, la pointe de la sonde reste en contact avec la surface de l'échantillon. L'analyse peut donc être de haute résolution avec une vitesse de scan rapide. Néanmoins, la durée de vie de la pointe peut être limitée et la surface peut être partiellement érodée par le frottement. Ce mode est donc généralement utilisé pour des matériaux « durs ». D'après la courbe de force (**figure 2.14 b**), de forme similaire à un potentiel de Lennard-Jones, son champ d'action se situe dans la partie symbolisée en jaune dans le régime des interactions Coulombiennes. Ainsi, en scannant la surface de l'échantillon, le levier va subir une déflexion plus ou moins prononcée selon la hauteur de la surface décrite. Cette déflexion sera traduite par la réflexion du faisceau laser, dont les écarts seront enregistrés par la photodiode <sup>[110]</sup>.

Pour nos analyses, le mode contact intermittent ou « tapping » sera préféré. Il est plus doux pour la surface que le mode contact et plus précis que le mode sans contact. En effet, la pointe va venir en interaction avec la surface par intermittences. Le principe est le suivant : on induit une oscillation du levier proche de sa fréquence de résonance grâce à un piézoélectrique. L'interaction pointe-surface va ainsi modifier la fréquence de résonance et donc son amplitude en chaque point de l'image. Grâce à une boucle de contre-réaction, dans notre cas, l'amplitude d'oscillation est fixée tout au long du scan en ajustant la hauteur de la pointe par rapport à la surface. En balayant ainsi la surface, lorsque la pointe va rencontrer des hauteurs différentes, la fréquence et l'amplitude vont être modifiées. Grâce au chemin optique précédemment décrit, une image de reconstitution de la surface va pouvoir être établie.

Enfin, un autre mode développé plus récemment par Bruker a été utilisé. Il s'agit du peak force. A travers le développement d'une électronique ultrarapide, la pointe va réaliser une courbe de force en chaque point d'analyse (pixel) en appliquant une force de l'ordre du picoNewton. L'avantage majeur de cette technique réside dans le nombre de données enregistrées pour pixel. En effet, toutes les courbes de forces, d'approche et de retrait de la pointe sur la surface vont être analysées. Chaque courbe de forces (**figure 2.14 b**) permet ainsi d'obtenir des informations de topologie, mais également de déformation, d'adhésion... Enfin la force appliquée sur l'échantillon étant très faible, cela améliore la durée de vie des pointes mais aussi l'intégrité des surfaces analysées.

Lors de nos analyses, nous avons aussi estimé la rugosité de nos échantillons. Afin d'avoir des valeurs comparables de rugosité, la méthode des quadratiques moyennes (RMS) a été utilisée.

Cette RMS peut donc être décrite <sup>[111]</sup> par l'équation **2.4** :

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} * \sum_0^{N-1} (z - z_{moy})^2} \quad \text{équation 2.4}$$

avec  $z$  : la hauteur de l'objet ;  $z_{moy}$  : la valeur moyenne de hauteur de l'image et  $N$  : le nombre de points dans la zone donnée.

Enfin, ce type de microscopie est en constante évolution et élargit son champ d'application aux propriétés physiques des matériaux à l'échelle locale. Ainsi, en adaptant la sonde locale, il est possible d'accéder à des caractéristiques de matériaux telles que ses propriétés électriques, magnétiques, dimensionnelles...

Ceci est réalisé avec différentes types de pointes adaptés pour les propriétés sondées :

- Pointe conductrice : propriétés électriques (conductive-AFM, piezoforce microscopie....
- Pointe aimantée : propriétés magnétiques (MFM)
- Pointe + nanotubes carbones : encombrements stériques

### 2.3 Caractérisations des propriétés physiques

Pour les études de caractérisations des propriétés physiques de nos matériaux, nous avons réalisé différents types de mesures physiques, comme l'aimantation et de transport électronique. Ces deux appareils (voir **annexe 2.1 c et d**) vont donc être présentés successivement dans la partie ci-après.

#### 2.3.1. Le détecteur supraconducteur à interférence quantique : SQUID

Les mesures d'aimantations de nos échantillons, substrats et films minces ont été réalisées par un magnétomètre aussi appelé détecteur supraconducteur à interférence quantique (SQUID). Cette technique d'analyse permet de mesurer l'aimantation d'un échantillon en fonction d'un champ magnétique externe ou de la température.

Le détecteur est constitué d'une boucle supraconductrice avec deux jonctions Josephson insérées <sup>[112]</sup>. Ce détecteur est placé dans une chambre immergée dans de l'hélium liquide, équipé de bobines supraconductrices (pour l'application du champ externe). A travers cette bobine de détection, l'échantillon magnétique va induire un courant produisant un changement de flux magnétique alors enregistré par le SQUID.

Le SQUID quantum design a été notre instrument de prédilection pour nos différentes études. Sa sensibilité est de  $10^{-7}$  emu. Il permet des analyses de 2 K à 400

K et un balayage en champ magnétique de -5 à 5 Teslas. Cet appareil SQUID a été utilisé dans deux configurations différentes. La première, avec le champ magnétique parallèle à la surface de nos échantillons est la configuration la plus courante. Cependant, nous avons également réalisé des mesures avec le champ magnétique perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Les mesures selon les deux directions vont alors pouvoir être corrélées avec les mesures de transport électronique dans les mêmes configurations, présentées dans le prochain paragraphe.

### 2.3.2. Le système de mesures des propriétés physiques : PPMS

Grâce au système de mesures des propriétés physiques (PPMS), les propriétés de transports et de magnéto-transports de nos films ont été étudiées. Les différentes mesures des propriétés ont été réalisées à l'aide du PPMS de la compagnie quantum design. Plus particulièrement c'est le PPMS 9 T qui a été utilisé. Avec une sensibilité comprise entre  $10^{-4}$  à  $10^7 \Omega$  il peut réaliser des balayages en température de 2 à 400 K et en champ magnétique de 0 à 9 T. Enfin, pour la même raison que pour les mesures de SQUID, le PPMS a été utilisé dans les deux configurations précédemment citées, avec le champ magnétique perpendiculaire à la surface de nos films mais également avec le champ magnétique parallèle à celle-ci.

Avant de revenir en détail sur les différents types de mesures pouvant être caractérisés par cet instrument, il est important de décrire la préparation nécessaire pour nos échantillons.

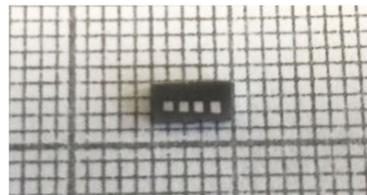
#### *2.3.2.a. Evaporation métallique*

La méthode d'évaporation d'argent sous vide a été effectuée sur chacun de nos échantillons mesurés en PPMS. Expérimentalement, un masque réalisé à l'aide de bande de papier d'aluminium a été appliqué sur la surface de l'échantillon. Ce masque disposant de quatre fenêtres de la taille des plots désirés nous a permis d'obtenir quatre plots en surface comme présenté en **figure 2.15 b**. Ces plots nous serviront alors d'électrodes d'argent, nous permettant d'obtenir de bons contacts ohmiques.

(a)



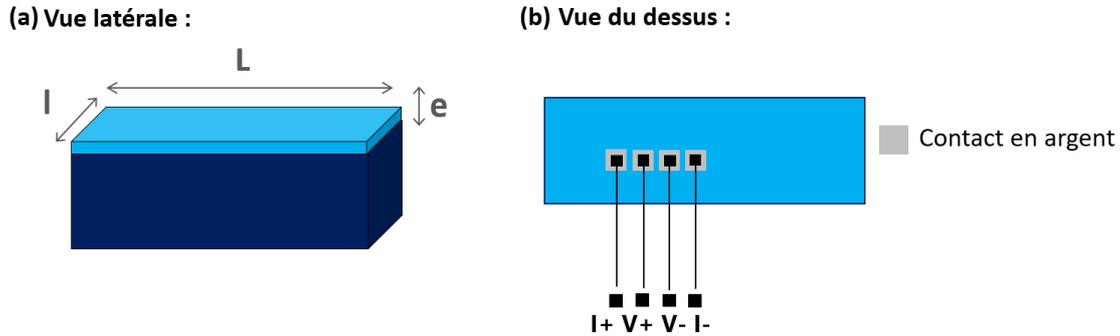
(b)



**Figure 2.15** : Photos réalisées : (a) avant le dépôt d'argent par évaporation et (b) le résultat obtenu après.

Ainsi, pour réaliser les futures mesures de transport, la méthode des 4 pointes a été sélectionnée. La méthode des 4 pointes consiste à contacter quatre points de la

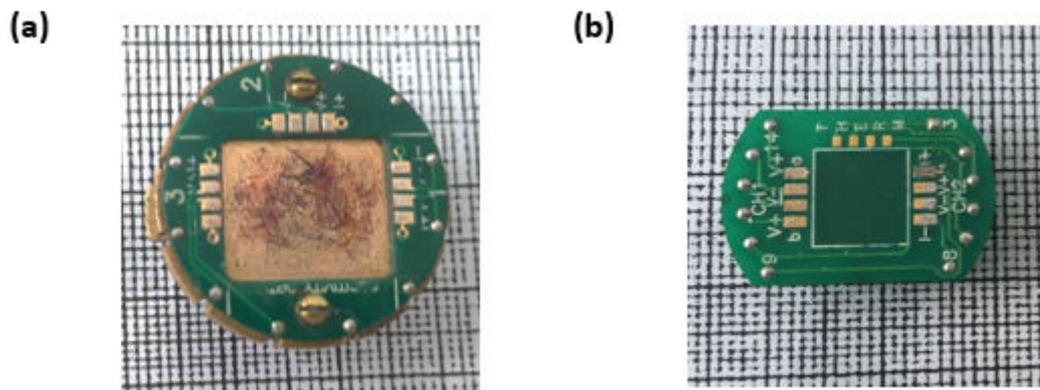
surface, deux aux extrémités pour l'injection d'un courant constant et deux intérieures pour la mesure de la différence de potentiel comme décrit sur le schéma de la **figure 2.16**.



**Figure 2.16 :** Principe de la mesure 4 points pour le transport réalisé à l'aide d'un PPMS, en configuration (a) latérale et (b) vue du dessus.

Nous préférons la méthode 4 points à la méthode 2 points car elle permet de s'affranchir des résistances des contacts.

Pour pouvoir injecter le courant et effectuer les mesures électriques nous utiliserons un porte-échantillons qui disposera de toutes les connexions nécessaires avec l'instrumentation. Nous relierons notre échantillon au porte-échantillons à l'aide de fils conducteurs selon la technique de la soudure par ultrason. Le fil utilisé est composé d'Al :95 % et Si : 5 %, et son diamètre est de 30  $\mu\text{m}$ . La **figure 2.17** présente les deux porte-échantillons utilisés pour les mesures de transport. Nous avons pu réaliser des mesures avec un champ magnétique appliqué perpendiculairement (**a**) et parallèlement (**b**) à la surface de l'échantillon.



**Figure 2.17 :** Différents porte-échantillons utilisés pour le PPMS (a) configuration classique (b) adapté pour une mesure avec un champ parallèle à la surface de l'échantillon.

Ainsi, grâce à cette préparation préalable des échantillons, les deux propriétés de résistivités et de magnétorésistances ont pu être étudiées.

### 2.3.2.b. Mesures de résistivité

La résistivité ( $\rho$ ) (ohm.cm) est définie d'après l'équation **2.5**:

$$\rho = R * G = \frac{V}{I} \frac{\pi t}{\ln 2} R_1 \left( \frac{l}{d}, \frac{L}{l} \right) \quad \text{équation 2.5}$$

avec R : la résistance longitudinale ; V : la tension ; I : le courant ; t : l'épaisseur ; L : la longueur du film ; l : la largeur du film ; d : la distance entre les contacts et  $R_1$  : le coefficient dépendant des différentes composantes t, L et l d'un film mince et G : le facteur de correction géométrique pour une couche mince de dimension finie <sup>[113]</sup>.

Pour déterminer la résistivité d'un échantillon nous devons mesurer sa résistance. De plus, ces mesures peuvent être réalisées en fonction de la température. Dans notre cas, la plupart des mesures seront réalisées entre 5 K et 370 K et peuvent être mesurées pour différents champs magnétiques appliqués. Elles permettent ainsi d'observer l'influence du champ magnétique sur les propriétés de transport de charges électroniques.

Ainsi, la nature de la conduction des films peut être déterminée. En fonction de la température, chaque catégorie, métal, isolant et semi-conducteur a un signal de résistivité différent. En effet, les matériaux à caractère métallique voient leurs résistivités augmenter avec la température, alors que celle-ci a tendance à diminuer pour un isolant ou un semi-conducteur. Certains matériaux peuvent alors avoir plusieurs caractères possibles suivant la gamme de température mesurée, le changement d'un caractère métallique à un caractère isolant en fonction de la température est appelé  $T_{MI}$ .

### 2.3.2.c. Magnétorésistance

La deuxième mesure réalisée grâce à cet appareil est la magnétorésistance (MR). Cette mesure permet d'observer l'évolution de la résistance sous l'effet d'un champ magnétique externe à température constante (équation **2.6**). Pour cela les mesures sont réalisées en se basant sur celle de la résistivité. La plupart de nos MR ont été réalisées entre 5 et 310 K avec un champ balayant de -9 à 9 T.

$$MR = \frac{R(H,T) - R(H_0,T)}{R(H_0,T)} \quad \text{équation 2.6}$$

avec MR : la magnétorésistance \* 100 en % ; R (H, T) : la résistance à une température fixe et R (H<sub>0</sub>, T) : la résistance pour H= 0 à température fixe.



## Chapitre 3

### Etudes sur substrats non-conventionnels

---

<b>Chapitre 3 .....</b>	<b>57</b>
<b>3.1 Etudes des substrats de SrTiO<sub>3</sub> polycristallins .....</b>	<b>58</b>
3.1.1. Synthèse de substrats.....	58
3.1.1.a. Fabrication des poudres.....	58
3.1.1.b. Synthèse des pastilles.....	60
3.1.1.c. Création des substrats.....	62
3.1.2. Caractérisations.....	63
3.1.2.a. Qualité cristalline.....	64
3.1.2.b. Etats de surface, taille de grain et densité.....	65
3.1.2.c. Composition des substrats.....	67
3.1.2.d. Morphologie de la structure des substrats .....	68
3.1.2.e. Polycristallinité et orientations .....	72
3.1.2.f. Influence de la température de frittage.....	73
3.1.2.g. Caractérisations locales (AFM).....	74
3.1.2.h. propriétés magnétiques.....	76
Conclusions .....	76
<b>3.2 Modélisation .....</b>	<b>77</b>
3.2.1. Modélisation de la taille des grains.....	77
3.2.2. Identification des paramètres de croissance des grains .....	80
3.2.3. Modélisation de la croissance des grains .....	83
Conclusions .....	84
<b>3.3 Substrats amorphes et nanofeuillets de germination .....</b>	<b>85</b>
3.3.1. Nature et caractéristiques des nanofeuillets .....	85
3.3.2. Taux de recouvrement des nanofeuillets .....	86
Conclusions .....	89
<b>Conclusions du chapitre .....</b>	<b>90</b>

Ce premier chapitre de résultats est focalisé sur les substrats non-conventionnels utilisés comme support pour l'élaboration de nos films minces. Nous commencerons par l'étude des substrats polycristallins que j'ai développés au laboratoire, en décrivant la synthèse de ces substrats, puis nous insisterons sur les caractérisations des substrats obtenus, essentiels pour nos futures études. Dans un deuxième temps nous aborderons leurs modélisations afin de prédire les paramètres de frittage à partir de tailles de grains voulues. Une troisième partie décrira les nanofeuillets de germination déposés sur des substrats amorphes. Nous détaillerons ces deux approches pour la croissance des films minces. En parallèle, de ces études, les substrats monocristallins seront utilisés en tant que référence pour comparer les propriétés des oxydes fonctionnels sur les différents types de substrats.

### 3.1 Etudes des substrats de SrTiO<sub>3</sub> polycristallins

Les études de films minces ne peuvent exister sans une analyse préalable de leurs supports : les substrats. Les substrats polycristallins sont au cœur de l'approche de l'épitaxie combinatoire du substrat (CSE) et ont été l'objet de la première étude de cette thèse en tant qu'alternatives aux substrats monocristallins. Nous allons voir en détail les différentes étapes réalisées, de la synthèse à la modélisation. Pour ce faire, nous nous sommes basés sur des travaux précédemment réalisés au laboratoire, où il avait été démontré que les substrats polycristallins avaient des qualités similaires aux monocristaux à l'échelle locale <sup>[8]</sup>. Le but de notre étude a été de développer cette fois une gamme de substrats SrTiO<sub>3</sub> polycristallins, avec le contrôle de la taille de grains. Cette variété de granulométrie nous permettra d'étudier l'impact de ce paramètre sur les propriétés de nos films.

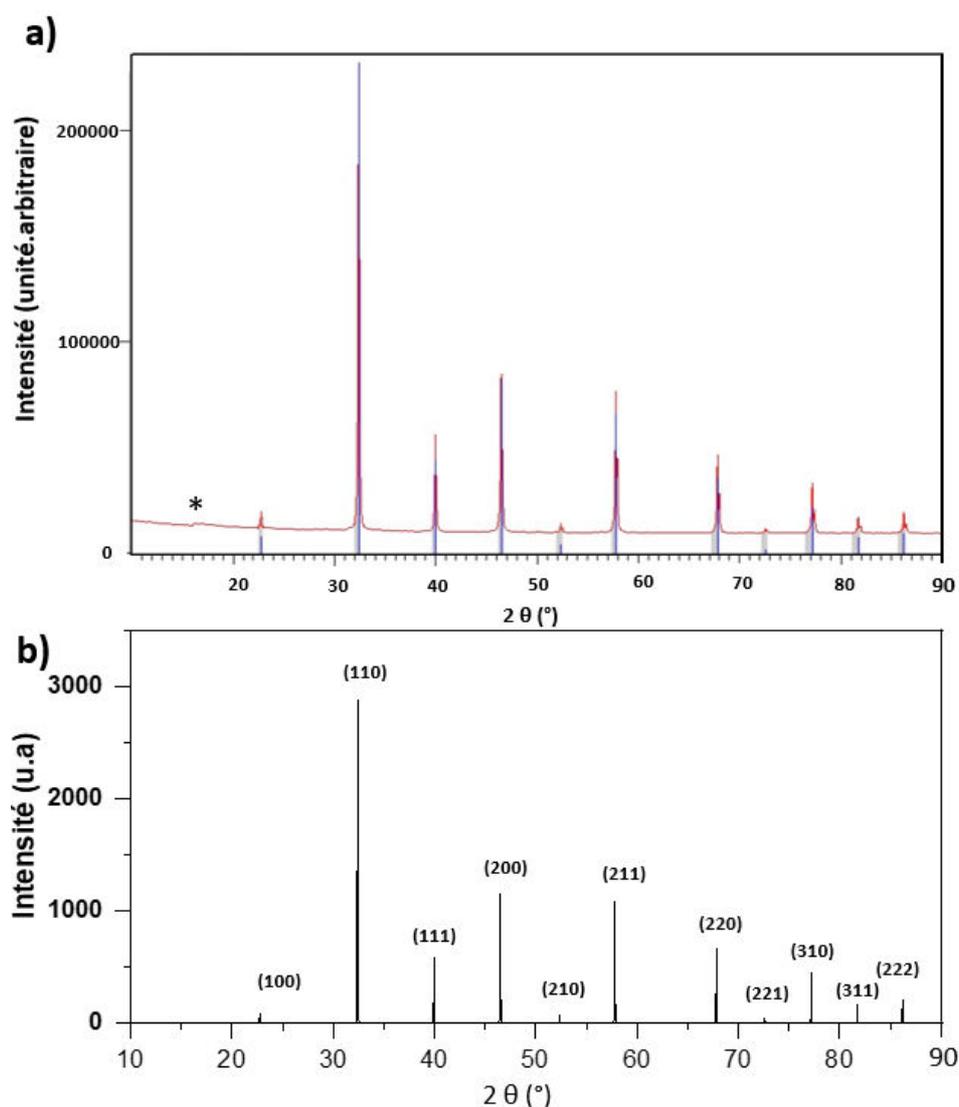
#### 3.1.1. Synthèse de substrats

##### 3.1.1.a. Fabrication des poudres

Pour la réalisation de nos poudres de SrTiO<sub>3</sub> (STO), deux précurseurs SrCO<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> ont été utilisés, avec un degré de pureté respectivement de 99,5 et 99,9 %. Tout d'abord, les poudres ont été pesées dans la proportion stœchiométrique 1:1. Puis dans un deuxième temps, ces poudres ont été mélangées au cours de plusieurs étapes : à l'aide d'un mortier en agate puis d'un attritor (type de broyeur par frottement et chocs) pendant 1h30 (avec pour solvant l'éthanol : EtOH). L'attritor avec ces billes en zircone va permettre une diminution de la taille de grains jusqu'au micromètre et produire un mélange homogène. Afin de récupérer le mélange, la poudre est tamisée et rincée (EtOH) avant de pouvoir réaliser l'étape de séchage. Pour cela, la barbotine récupérée est placée sous une lampe infrarouge pendant 2 heures. La poudre ainsi récupérée est broyée une nouvelle fois à l'aide d'un mortier en agate pour éliminer tout agglomérat. Ensuite, la poudre est calcinée. Pour cela, elle est placée dans une nacelle en alumine

puis portée en température à 1200 °C pendant 12 heures avec des rampes de montée et descente en température de 8 h (vitesse : 150 °C par heure). Enfin, la poudre obtenue est broyée à l'aide d'un broyeur automatique (4\*4 min), un dernier broyage manuel dans un mortier en agate permettra d'éliminer les éventuelles traces d'agglomérats. La poudre ainsi créée est déposée dans un pilulier (quantité de poudre environ 40 g).

La diffraction des rayons-X (XRD) sera réalisée sur le mélange obtenu afin d'en vérifier la bonne qualité. Pour cela, une petite portion de poudre sera prélevée et analysée sur un diffractomètre de poudre (X'pert), pendant 2 h avec une incidence de faisceau entre 10 ° et 110 °. Le diffractogramme résultant est présenté en **figure 3.1** (a) et en (b) celui du STO théorique <sup>[114]</sup>.



**Figure 3.1** : Diffractogramme de poudre SrTiO<sub>3</sub> (a) expérimental et (b) théorique.

Le diffractogramme expérimental (analysé avec fullprof) montre une cohérence des pics de 99 % avec le diffractogramme théorique (voir **figure 3.1 (b)**) pour le STO. Les 1 % d'impuretés de notre mélange sont attribués à différents oxydes de strontium ou titane. Ce pourcentage de pics supplémentaires (représenté par « \* » sur la **figure 3.1 (a)**), reste cependant assez faible et n'influe pas sur le frittage de nos échantillons. Pour les directions correspondantes aux pics principaux, les données ont été indexées selon la phase cubique du STO avec le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ . Nous constatons que notre méthode de fabrication et les paramètres utilisés sont bien appropriés pour produire une poudre ne présentant pas d'écart significatif avec le STO cubique.

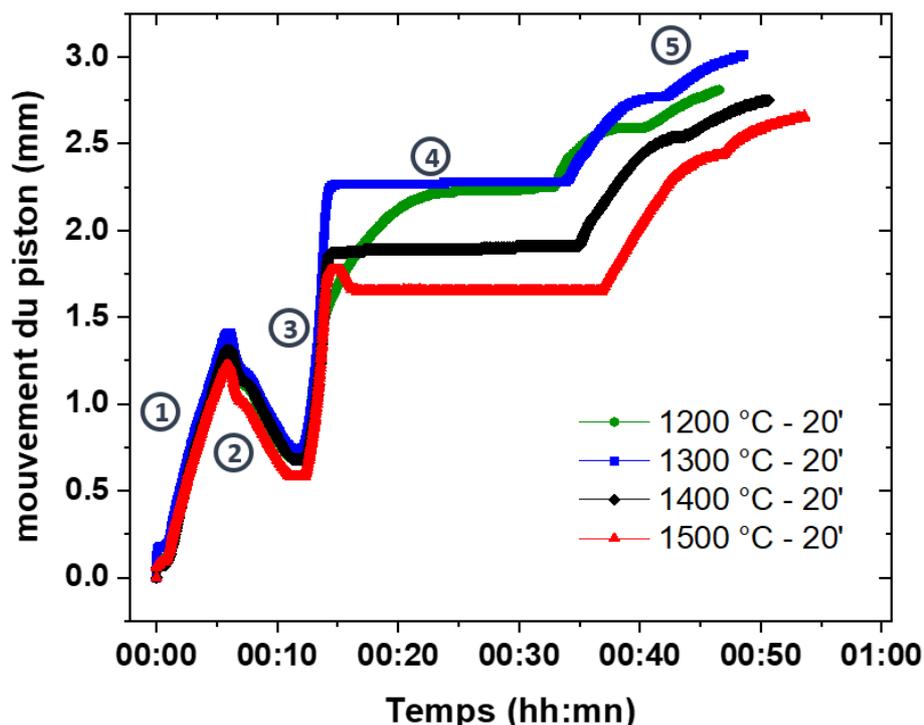
### 3.1.1.b. Synthèse des pastilles

L'étape suivante est la réalisation de pastilles céramiques. Pour cela, les poudres seront mises en forme et frittées. La technique de frittage par courant pulsé (SPS) est utilisée car c'est une technique rapide permettant une densité élevée des échantillons (voir chapitre 2, section 2.1.1.b).

Nous introduisons 4 g de poudre de  $\text{SrTiO}_3$  préalablement préparée dans un moule de 20 mm de diamètre recouvert de graphite et fermé par deux pistons, le tout est conformé à l'aide d'une presse manuelle avant d'être disposé dans l'enceinte du SPS. Nous utiliserons des rampes de montée et de descente en pression et en température, ainsi qu'une force uniaxiale et un temps de palier établis dans une précédente étude <sup>[24]</sup>. Les paramètres de frittage ainsi utilisés ont été les suivants :

- Rampe de montée en pression : 50 MPa/min
- Rampe de montée en température : 100 °C/min
- Force uniaxiale : 16 kN
- Durée du palier de maintien en pression et températures fixé à 20 min
- Rampe de descente en température et en pression 100 °C/min et 50 MPa/min

Pour notre plan d'expérience, nous avons uniquement joué sur la température de frittage. Ainsi, la température a varié de 1200 °C à 1500 °C par incréments de 100 °C. La **figure 3.2** représente les courbes de frittage pour les quatre différentes températures.

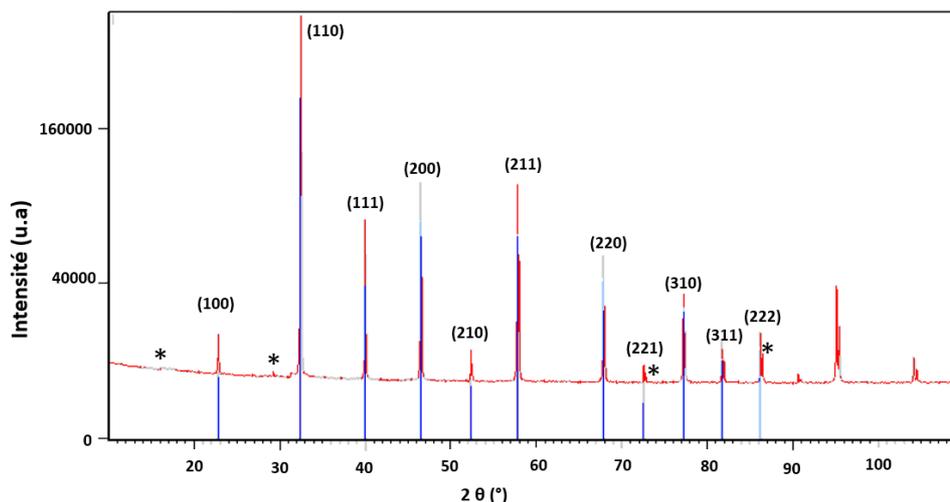


**Figure 3.2 :** Courbes de frittage pour un temps de palier de 20 minutes à une température de 1200 °C (en vert), de 1300 °C (en bleu), de 1400 °C (en noir) et de 1500 °C (en rouge). Chaque portion de la courbe a été représentée par un numéro : 1-pression, 2-retrait, 3-rampe de chauffage, 4-palier isotherme 5-refroidissement.

Une fois le cycle terminé, une pastille de 2 cm de diamètre et de 2,5 mm d'épaisseur est obtenue. Puis, pour chaque pastille synthétisée, une étape de calcination (4 h à 900 °C) permet de retirer le graphite résiduel en surface (provenant des interfaces de transmission pression et courant, voir [chapitre 2 partie 2.1.1.b](#)).

Afin de contrôler la composition de nos pastilles céramiques et vérifier que nous n'avons pas d'impuretés supplémentaires qui se seraient ajoutées, nous avons analysé à nouveau, grâce à la diffraction des rayons-X, les pastilles en sortie de SPS (**figure 3.3**). Le résultat est concluant car la quantification et la position des pics suivent une nouvelle fois les références données pour la composition STO. Le pourcentage de pics parasites, malgré une augmentation par rapport au diffractogramme des poudres reste tout de même négligeable.

Il est à noter qu'une étape de polissage soigné est nécessaire avant l'analyse XRD des pastilles. En effet, une rugosité trop élevée des échantillons peut induire un déplacement de l'angle  $2\theta$ , des pics plus larges ou même des profils de pics déformés. Le polissage permet alors d'obtenir un seul et même vecteur de diffraction formant un pic le plus intense possible avec une largeur à mi-hauteur la plus petite possible. Expérimentalement, nous avons déterminé pour le polissage un temps minimal de 5 min à l'aide d'un disque avec inclusions de diamants puis un disque abrasif au carbure de silicium de 30  $\mu\text{m}$ , pour des résultats plus précis.

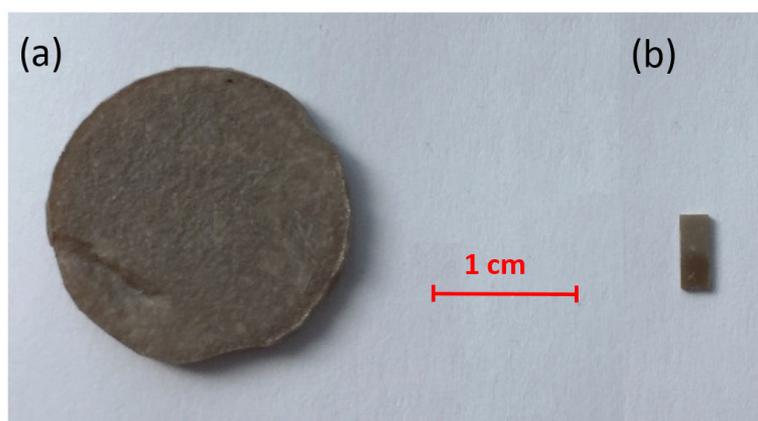


**Figure 3.3 :** Diffractogramme correspondant à une pastille de SrTiO<sub>3</sub> après frittage à 1400 °C.

Grâce à ces différentes étapes, nous avons pu synthétiser nos quatre différents échantillons de compositions équivalentes avec les différentes températures.

### 3.1.1.c. Création des substrats

Les pastilles céramiques (**figures 3.4 (a)**) ont alors subi différentes étapes qui les ont rendues exploitables en tant que substrats (**figures 3.4 (b)**). Dans un premier temps, elles ont été découpées aux dimensions choisies : 2.5\*5\*1 mm ou 2.5\*2.5\*1 mm (longueur\*largeur\*épaisseur), selon la perpendiculaire à la pression uniaxiale appliquée lors du frittage en SPS. Cette étape a été réalisée à l'aide d'une scie à fil, dont le fil de découpe est recouvert de micro particules de diamant. Le diamant possède des propriétés de dureté permettant une découpe sans à-coup ni difficultés, le STO étant d'une dureté 5.5 sur l'échelle de Mohs (le diamant, avec une valeur de 10 étant le plus élevé <sup>[115]</sup>). Le liquide de coupe utilisé est simplement de l'eau et du savon, servant ainsi de lubrifiant pour le fil.



**Figure 3.4 :** Pastille (a) non polie de SrTiO<sub>3</sub> et (b) substrat de SrTiO<sub>3</sub> découpé et poli.

La dernière étape, la plus importante pour la réalisation des substrats est le polissage miroir de la surface. En effet, l'état de surface de nos échantillons est primordial pour deux raisons majeures. Premièrement, la surface nécessite d'être plane et peu rugueuse car nos substrats vont nous servir d'interface pour nos futurs films. Deuxièmement, cela va permettre d'effectuer des analyses de bonne qualité, que ce soit en microscopie à balayage (MEB), diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) et microscopie en champ proche (AFM).

Pour ce polissage, de nombreux paramètres s'appuyant sur un précédent travail <sup>[25]</sup> ont été pris en compte et ajustés afin d'aboutir à un protocole clair et reproductible:

1. Enrobage des substrats avec de la cire non conductrice (wax), pour faciliter la prise en main et la planéité du polissage.
2. Polissage manuel, disque avec filaments de diamants (support magnétique) : 3 mins.
3. Polissage manuel, disques abrasifs au carbure de silicium (SiC), tailles de grains décroissantes : 30  $\mu\text{m}$  - 15  $\mu\text{m}$  : 3 mins/disques. Puis 10  $\mu\text{m}$  - 5  $\mu\text{m}$  : 6 mins/disques.
4. Polissage automatique (polisseuse Stuers) avec disques microfibrilles + liquide de polissage (solution de suspension diamantée à base aqueuse) : 8 min, sens inverse de rotation, 150 trs/mins de vitesse :
  - 1- disque + suspension diamantée de 3  $\mu\text{m}$  (DAC)
  - 2- disque + suspension diamantée de 1  $\mu\text{m}$  (NAP)
5. Polissage final à la silice colloïdale (Si-c) (0.04  $\mu\text{m}$ ) : 3 minutes espacées de 2 rinçages sous l'eau claire.
6. Bain ultrason à l'eau distillée, enlève les résidus de Si-c
7. Suppression de la cire en plaçant l'échantillon à l'étuve
8. Bain ultrason acétone/éthanol
9. Essuyage la surface à l'aide d'un papier doux

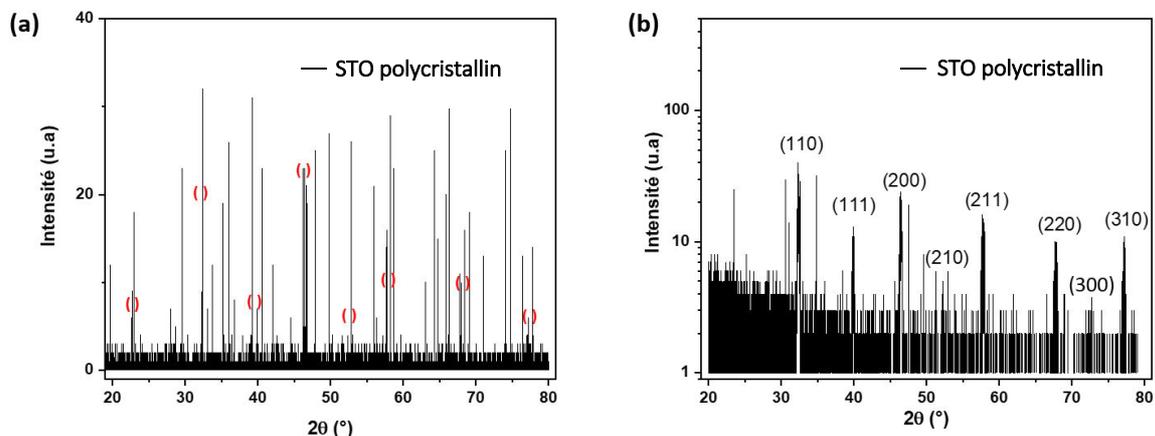
Ainsi préparés, nos différents substrats ont été caractérisés avec différentes techniques d'analyses appropriées : XRD, AFM, MEB, EBSD, système de mesure des propriétés physiques (PPMS) et magnétomètre (SQUID), afin de vérifier que nos substrats sont désormais exploitables pour de futurs dépôts.

### 3.1.2. Caractérisations

Nous allons étudier leurs structures et morphologies en profondeur mais également leurs surfaces qui constituent la future interface avec les films essentiels pour l'épitaxie local de ces derniers. Ces échantillons seront comparés à un substrat de STO monocristallin commercialisé orienté (001). Ce substrat monocristallin a pour dimension : 5 mm\*5 mm\*500  $\mu\text{m}$  et possède une face déjà polie. Il sera caractérisé avec les mêmes instruments que pour les substrats polycristallins.

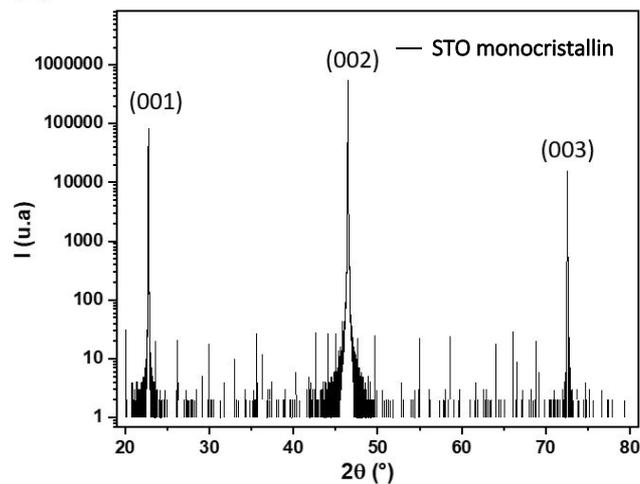
## 3.1.2.a. Qualité cristalline

La première caractérisation réalisée sur les substrats a été la diffraction des rayons-X (XRD) comme réalisé pour les films minces. Pour cela, nous avons utilisé un diffractomètre (D8 Discover), composé d'un monochromateur. Afin d'identifier la méthode la plus pertinente d'analyse des échantillons, nous avons utilisé deux méthodes, la méthode en configuration  $\theta$ - $2\theta$  et la méthode en incidence rasante (GIXRD). Les deux diffractogrammes réalisés sont présentés **figure 3.5**. Nous constatons une multitude de pics sur les deux diffractogrammes, ce qui est attendu <sup>[8]</sup> pour des échantillons de STO polycristallins, qui vont avoir toutes, ou presque, les orientations possibles de la phase (cubique) représentées au sein du substrat comme vu précédemment. Les pics ont été indexés avec la phase cubique  $Pm\bar{3}m$ . Sur les deux diffractogrammes, nous pouvons constater de nombreux signaux parasites. Cependant, la technique GIXRD (**figure 3.5 (b)**) permet de différencier les pics correspondants aux différentes réflexions par rapport au bruit de fond, plus facilement. Seulement le pic correspondant à la réflexion (100) n'apparaît pas nettement sur ce diffractogramme. Ceci est attribué au bruit de fond plus important pour bas angles dans la technique GIXRD. Ce diffractogramme nous confirme la bonne qualité cristalline de nos substrats. Toutes les orientations cristallographiques y sont représentées comme pour les diffractogrammes précédents de poudre (**figure 3.1**) et de pastille (**figure 3.3**). Ceci montre que notre procédé de polissage n'altère pas la qualité de nos échantillons. Nous retiendrons le GIXRD pour nos futures analyses sur polycristallins.



**Figure 3.5 :** Diffractogrammes XRD de  $\text{SrTiO}_3$  polycristallin, en (a) la configuration  $\theta$ - $2\theta$  et en (b) la configuration en incidence rasante (GIXRD), avec un faisceau incident  $\theta = 0.5^\circ$ .

Pour notre substrat de référence de STO monocristallin (001), l'analyse XRD en configuration  $\theta$ - $2\theta$  est mieux adaptée, du fait de l'orientation unique du substrat.



**Figure 3.6 :** Diffractogramme XRD en configuration  $\theta$ - $2\theta$  du substrat  $\text{SrTiO}_3$  monocristallin.

Ce diffractogramme (voir **figure 3.6**) présente trois pics de diffraction entre 20 et 80 °, d'une largeur assez fine et de forte intensité <sup>[104]</sup>. De plus, ces pics se situent à des angles  $2\theta$  de 22.75 °, 46.47° et 72.56 ° correspondant à la famille de plan {00l} du STO. Ces analyses nous confirment une bonne qualité cristalline de notre substrat de référence.

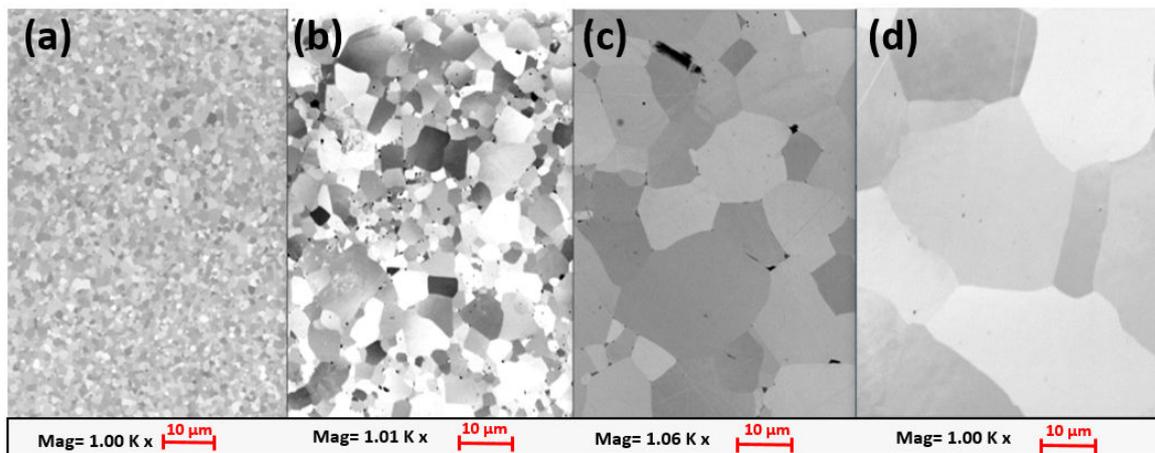
### 3.1.2.b. Etats de surface, taille de grain et densité

Les caractérisations en microscopie MEB ont été systématiques pour nos substrats. La surface de nos substrats a ainsi pu être analysée à grande échelle (3000  $\mu\text{m}^2$ ), ce qui permet d'avoir une représentation assez complète de l'état de surface de nos substrats. Toutefois, les effets de charge induits par le flux d'électrons focalisé sur l'échantillon (isolant) vont fortement influencer sur les contrastes de l'image et perturber les analyses. Cela se traduit par une image bi-couleur noire au centre et blanche aux extrémités rendant toute micrographie de surface difficile.

Afin de s'affranchir au maximum de ces effets parasites, nous avons utilisé une énergie du faisceau entre 2 kV et 10 kV bien inférieure à celle utilisée pour l'EBSD (15 ou 20 kV), ainsi qu'un détecteur captant uniquement les électrons rétrodiffusés. L'expérimentation récursive nous a permis d'établir un protocole pour obtenir des micrographies nettes de nos substrats :

- Coller l'échantillon à l'aide de laque d'argent conductrice et en déposer légèrement sur l'épaisseur et sur les coins de la surface de l'échantillon.
- Adapter les réglages de luminosité et de contraste à chaque image.
- Utiliser un détecteur à électrons rétrodiffusés.
- Avoir un éloignement (ou agrandissement) d'environ X1000.
- Diminuer au maximum l'énergie du faisceau d'électrons (entre 2 et 10 kV).

Les micrographies obtenues pour chacun des substrats sont représentées en **figure 3.7** ci-dessous.



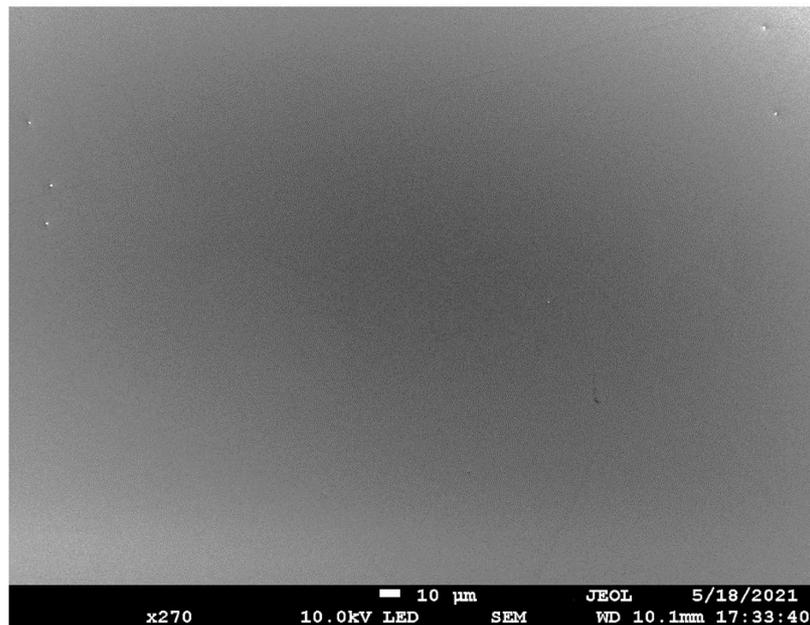
**Figure 3.7 :** Micrographies MEB des substrats polycristallins de STO frittés pendant 20 minutes à (a) 1200 °C (b) 1300 °C (c) 1400 °C (d) 1500 °C.

Nous pouvons constater que la taille des grains n'est pas homogène au sein d'un même échantillon et que cette taille croît fortement avec l'augmentation de la température de frittage. Ainsi, pour une température de frittage de 1200 °C, on estime une taille moyenne de grains de 2 µm qui va croître et atteindre 45 µm pour 1500 °C.

Ces estimations ont été réalisées à l'aide du logiciel de EBSD, nous reviendrons ultérieurement sur les résultats obtenus. Pour les deux substrats intermédiaires, les tailles moyennes de grains atteignent respectivement 7 µm et 25 µm pour des températures de 1300 °C et 1400 °C.

L'analyse MEB nous permet également de nous renseigner sur la densité de nos échantillons. Sur ces micrographies, nous constatons un nombre faible de pores (espace sans matière) entre les grains ou à l'intérieur de grains. Cette faible présence de pores intergrains et intragrain, est caractéristique de la densité élevée de nos substrats.

Cette observation a été validée par deux autres techniques de mesure de la densité des céramiques : la poussée d'Archimède et le pycnomètre. Nous avons trouvé des valeurs moyennes concordantes pour chaque méthode respectivement de 95% et 98%. La poussée d'Archimède consiste à calculer une densité volumique de la céramique à l'air puis dans l'éthanol. La différence, rapportée à la masse de l'échantillon, nous renseigne sur la densité et donc la porosité d'un échantillon. Le principe du pycnomètre, quant à lui, mesure la densité en diffusant un gaz (ici l'hélium) à travers l'échantillon. Toutefois il est important de faire attention avec cette technique car elle mesure uniquement la porosité fermée d'un composé. En effet, le gaz va pouvoir se loger aussi dans tous les pores ouverts n'étant ainsi pas considérés comme porosité interne au matériau.



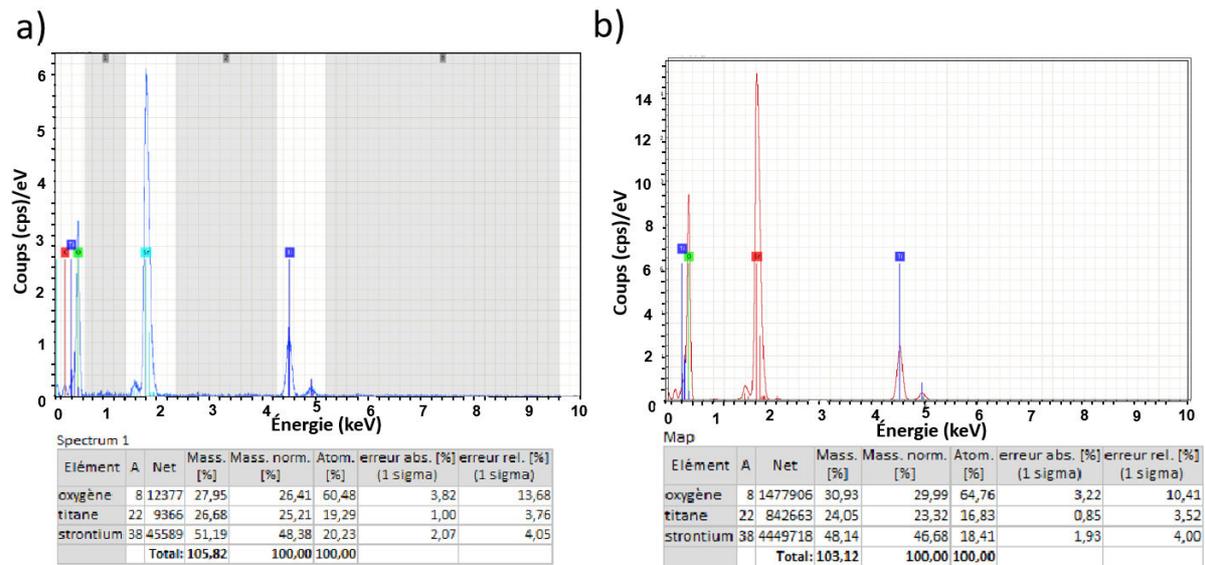
**Figure 3.8 :** Micrographie MEB sur substrat de référence monocristallin de STO.

De la même façon, nous avons mesuré notre référence en **figure 3.8**. Sur toute la surface du substrat aucun joint de grain n'a été observé, caractéristique du caractère monocristallin.

### 3.1.2.c. Composition des substrats

Nous avons également analysé nos substrats polycristallins en spectroscopie à énergie dispersive (EDS) qui va nous permettre de vérifier la composition de nos substrats.

La **figure 3.9 (a)** présente le spectre EDS pour un substrat polycristallin. L'analyse a été réalisée avec une tension de 10 kV, la raie L a été sélectionnée pour l'élément strontium (Sr), la raie K pour le titane (Ti) et la raie K pour l'oxygène (O). La méthode de détection utilisée a été PB ZAF (voir chapitre 2, section 2.2.2) et révèle que nous avons bien nos différents éléments, Sr, Ti et O répartis de façon homogène et en quantité stœchiométrique. En effet, les pics sur le spectre (b) à 1,8, 4,5 et 0,5 keV correspondent respectivement aux signaux des atomes O, Sr et Ti. Ainsi, nous obtenons des proportions de Sr de 20 %, de Ti de 20 % et d'O de 60 %.



**Figure 3.9 :** Spectre EDS pour un substrat de STO (a) polycristallin et (b) monocristallin.

Compte-tenu que nous n'avons pas les témoins correspondant à chaque élément d'analyse, une analyse quantitative avec l'EDS reste approximative. Pour réduire notre incertitude nous avons procédé à une analyse EDS de notre substrat de référence (voir la **figure 3.9 (b)**). Nous observons également trois pics correspondant à Sr, Ti et O aux mêmes positions que précédemment (1,8, 4.5 et 0.5 keV). De plus, les valeurs de quantification sont égales à 18, 17 et 65 % respectivement pour Sr Ti et O.

Nous constatons ainsi une bonne concordance (écart <4.5 %) entre les proportionnalités de chaque substrat, qui nous permet de confirmer la composition attendue pour notre fabrication de substrats, en accord avec la stœchiométrie attendue pour SrTiO<sub>3</sub>.

### 3.1.2.d. Morphologie de la structure des substrats

#### **Analyses EBSD**

La diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) va nous permettre de caractériser l'orientation des grains des substrats polycristallins à partir d'une cartographie de la surface. Afin de pouvoir se repérer sur nos substrats, une zone d'analyse a été identifiée sur chacun des substrats. La marque choisie (une croix) a été réalisée à l'aide d'une pointe diamant qui permet de laisser une empreinte visible, même après le dépôt des futurs films. Compte tenu de l'influence primordiale du substrat sur la croissance des films, une étude EBSD sera réalisée avant/après croissance du film.

Type de microscopes Type de réglages	ZEISS	JEOL
<b>Caméra</b>	SE2	LED
<b>Tension d'accélération</b>	20 kV	20-15 kV
<b>Courant de sonde</b>	Élevé	11 kV
<b>Brillance - contraste</b>	Égaux	Contraste plus élevé
<b>Ouverture diaphragme</b>	120 $\mu\text{m}$	60 $\mu\text{m}$ (ouverture 4)
<b>Distance de travail (WD)</b>	13-16 $\mu\text{m}$	14-17 $\mu\text{m}$
<b>Pas</b>	<20 $\mu\text{m}$ : 0.3-0.7 $\mu\text{m}$ >20 $\mu\text{m}$ : 0.7-0.9 $\mu\text{m}$	<20 $\mu\text{m}$ : 0.3-0.7 $\mu\text{m}$ >20 $\mu\text{m}$ : 0.7-0.9 $\mu\text{m}$
<b>Résolution</b>	250*150 $\mu\text{m}$	160*150 $\mu\text{m}$

*Tableau 3.1. Paramètres de réglages pour les deux microscopes MEB.*

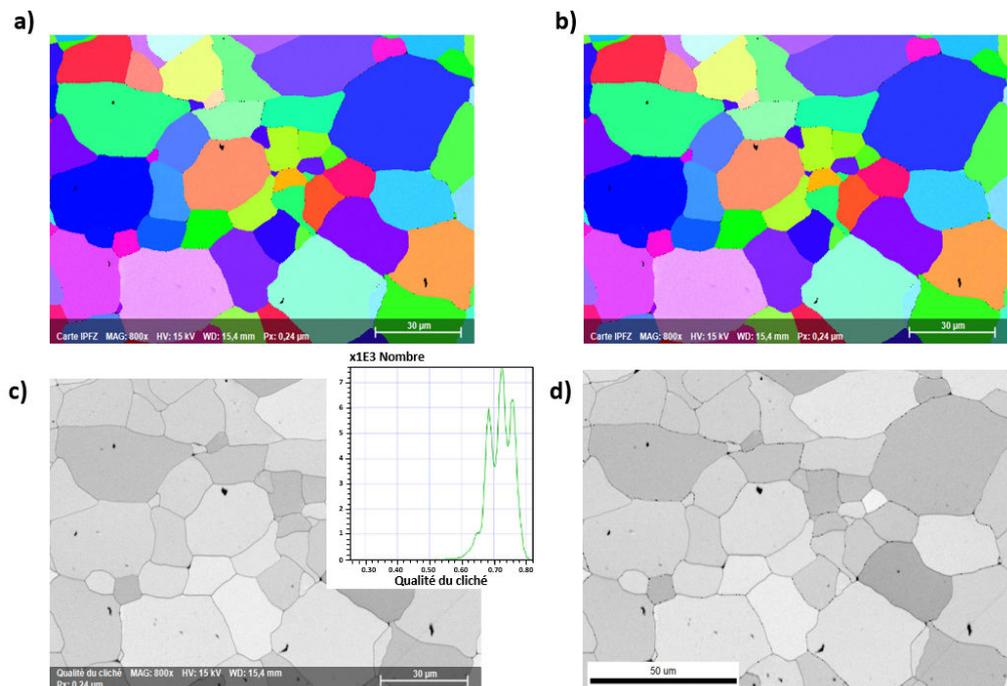
Pour obtenir des micrographies nettes, il a été nécessaire d'établir un protocole de mesure efficace et reproductible. Pour l'analyse du substrat, nous nous appuyerons sur les paramètres MEB précédents (voir chapitre 2, section 2.2.2.a) et on adaptera la méthode utilisée (chapitre 3.1.2.b), auxquels il faut ajouter un nombre de paramètres spécifiques à la technique EBSD. Ainsi, pour cette analyse nous devons pour chaque échantillon trouver le bon compromis entre plusieurs paramètres tels que le grandissement, l'énergie du faisceau d'électrons, le courant de sonde et la distance de travail. Ainsi, les paramètres optimaux qui ont été trouvés pour l'analyse de nos substrats sont inscrits dans le tableau (Tableau 3.1).

De plus, afin d'avoir une grande résolution de nos micrographies et une zone d'acquisition étendue, avec le plus grand nombre de grains représentatifs de l'échantillon, nous avons fait le choix d'analyses avec une durée moyenne d'acquisition d'une dizaine d'heures. Cette exigence nous a permis d'obtenir des micrographies très bien définies et exploitables, mais il faut rester vigilant car pour des analyses aussi longues, une contamination de carbone sur la surface de nos échantillons peut se produire.

Pour étudier la qualité de nos mesures, nous avons à notre disposition un certain nombre d'outils d'informations. Les deux logiciels OIM data et Bruker disposent chacun d'outils de quantification de la qualité des analyses. Ainsi, chaque pixel est défini par un indice de confiance (CI) ou taux de qualité.

Pour nos futurs clichés, l'impact de ces indices de confiance sur nos cartographies a été étudié et représenté sur la **figure 3.10**. En (a), la cartographie des données EBSD brutes d'un substrat de STO polycristallin est représentée et en (b) la même cartographie avec l'ajout d'un traitement de nettoyage par le logiciel Bruker. En (c) et (d), les images présentant la qualité de l'analyse avec le logiciel Bruker et OIM.

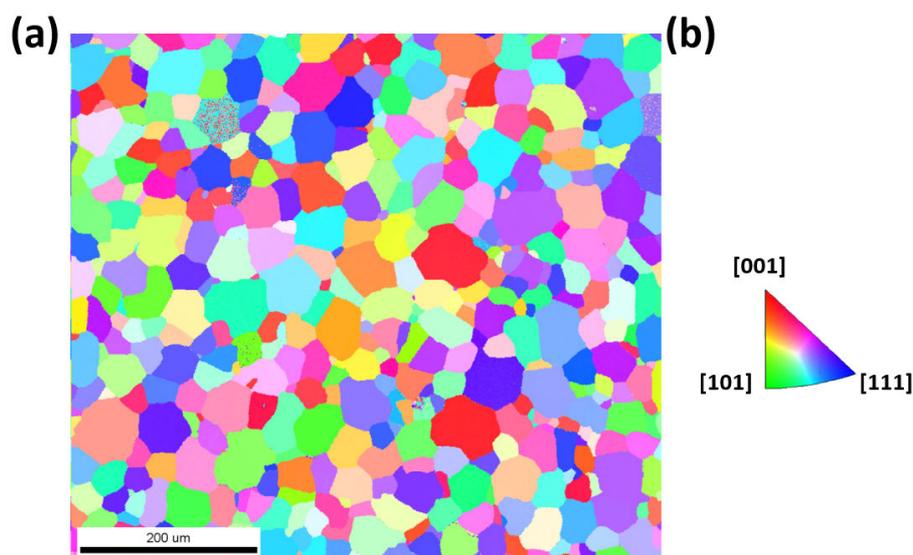
Nous constatons que les différents clichés, avant et après traitement de l'image, présentent un nombre négligeable de pixels avec un indice de confiance bas ou de faible qualité. Majoritairement ces pixels sont localisés aux joints de grains. Ceci est attendu et cohérent car l'orientation au niveau des joints de grains peut être ambiguë, du fait de la présence de deux orientations pour un même pixel.



**Figure 3.10 :** Cartographie EBSD pour une même image avec différents traitements de nettoyage. Cartographie EBSD (a) brute d'un substrat de STO polycristallin et en (b) après nettoyage (suppression des pixels avec indice de confiance bas) par le logiciel Bruker. Les images (c) et (d) représentent respectivement les images de la qualité d'analyse avec le logiciel Bruker et OIM.

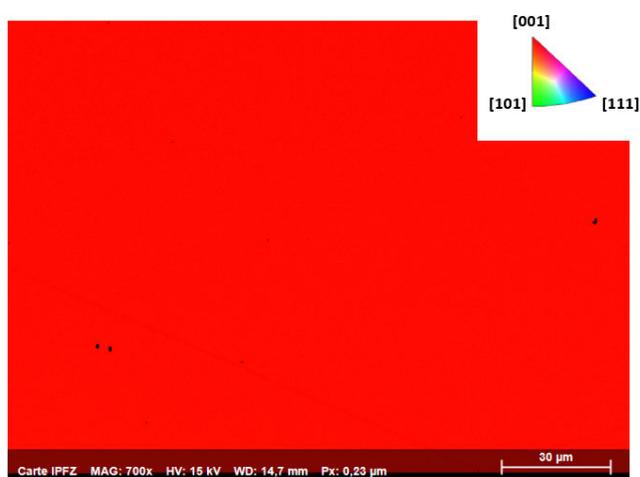
On constate que les indices de confiance sont assez élevés entre les cartographies a et b, l'outil de nettoyage n'a donc pas eu d'effet significatif. Les valeurs moyennes de la qualité obtenues pour les substrats polycristallins ont été aux alentours de 90 %. Cette valeur a été un gage de bonne détection des lignes de Kikuchi, résultat de conditions d'analyses optimisées. Grâce à cette vérification de la qualité de l'analyse, nous nous assurons d'une bonne détection des orientations par le logiciel.

Prenant en compte ces différents paramètres et réglages, nous avons réalisé une cartographie de nos substrats polycristallins de STO à plus grande échelle (voir **figure 3.11**). Sur cette figure, toutes les couleurs sont représentées sur le même cliché, chaque couleur représente alors une orientation particulière d'après le triangle stéréographique standard d'orientation. Ce triangle pour la phase cubique pour le STO est représenté en **figure 3.11 (b)**. Il est à noter que ce triangle diffère pour chaque phase cristallographique (**annexe 2.2**).



**Figure 3.11 :** (a) Cartographie EBSD (selon z) d'un substrat de STO polycristallin avec une température de frittage de 1400 °C et (b) son triangle stéréographique standard correspondant pour la phase cubique ( $P m\bar{3}m$ ).

Sur une première vue d'ensemble, nous ne remarquons pas de couleurs dominantes, cela indique que toutes (ou presque) les orientations cristallographiques sont présentes au sein d'un même échantillon et donc qu'aucune orientation particulière ne prédomine.



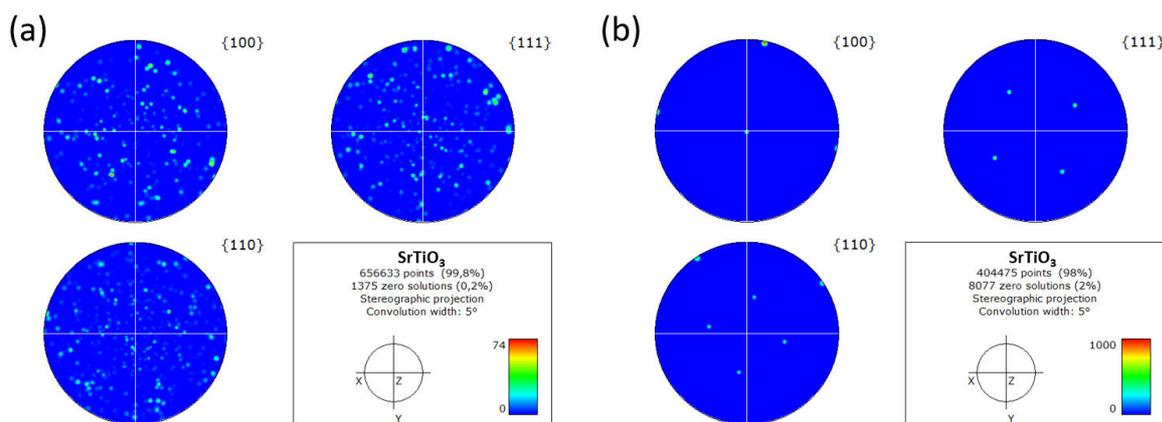
**Figure 3.12 :** Cartographie EBSD (selon z) d'un substrat STO monocristallin (001) et son triangle stéréographique standard selon la phase cubique ( $P m\bar{3}m$ ) en insert.

Par comparaison, sur un substrat monocristallin, la cartographie de la **figure 3.12** montre la présence que de la couleur rouge sur toute la surface (hors plan), correspondant à une orientation unique [001].

### 31.2.e. Polycristallinité et orientations

Afin d'étudier si une texturation dans nos substrats apparaît, nous avons extrait les figures de pôles stéréographiques de ces clichés EBSD (**Figure 3.13 (a)**). Ces figures de pôles permettent de montrer la distribution des orientations cristallographiques d'un matériau. Les représentations selon les triangles d'orientations ont également été extraites sur les mêmes mesures (**annexe 3.1**). Tout comme les sphères stéréographiques, les triangles d'orientations permettent de visualiser rapidement, selon les différentes orientations majeures de la phase, ici [001], [101] et [111] la répartition des orientations présentes sur une zone d'acquisition.

Sur ces figures, nous retrouvons en effet de nombreuses orientations possibles. Nous confirmons ainsi le caractère polycristallin de ce substrat sans aucune texture particulière car aucune orientation ne prédomine.



**Figure 3.13** : Figures de pôles pour un substrat de STO (a) polycristallin et (b) monocristallin.

La référence sur le substrat de STO monocristallin est présentée en **figure 3.13 (b)**. Pour cette analyse, la phase utilisée a été la même que pour nos substrats polycristallins : la phase cubique de STO, avec un groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ . Contrairement aux figures de pôles caractéristiques de l'échantillon polycristallin, seuls les points représentatifs des opérations de symétrie de la phase cubique sont visibles. Par conséquent selon {001}, 6 points sont visibles, les deux aux centres des sphères stéréographiques et les quatre situés sur les axes de la sphère à 90° les uns des autres. Pour les plans {111}, les symétries de la phase cubique sont aux nombres de 8, ce qui correspond aux 4 points présents sur la figure de pôle présentée, auxquels nous devons ajouter les 4 autres présents sur la figure de pôles inverses. Suivant le même raisonnement, nous obtenons pour les plans {110}, une symétrie de 12 cohérente avec

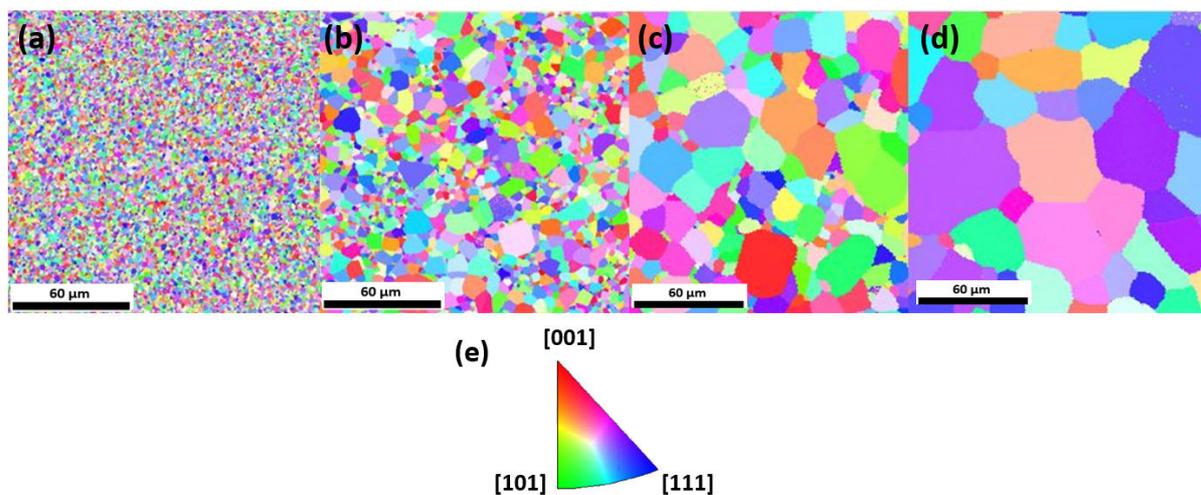
la phase cubique du STO. Enfin, pour les substrats polycristallins, une cartographie du triangle des orientations (**annexe 3.1**) permet une visualisation différente de ces résultats.

Ces différents résultats confirment la texture du substrat STO monocristallin avec une orientation préférentielle hors du plan de [001].

### 3.1.2.f. Influence de la température de frittage

De la même façon qu'avec le MEB, nous avons étudié nos quatre substrats avec la technique EBSD (voir **figure 3.14**). La couleur des grains individuels est caractéristique de leurs orientations par rapport aux directions [100], [101] et [111], selon le triangle stéréographique standard. La distribution des différentes couleurs dans les cartographies EBSD confirme le caractère polycristallin des quatre échantillons. Ainsi, pour chaque température de frittage nous retrouvons toutes les orientations cristallines.

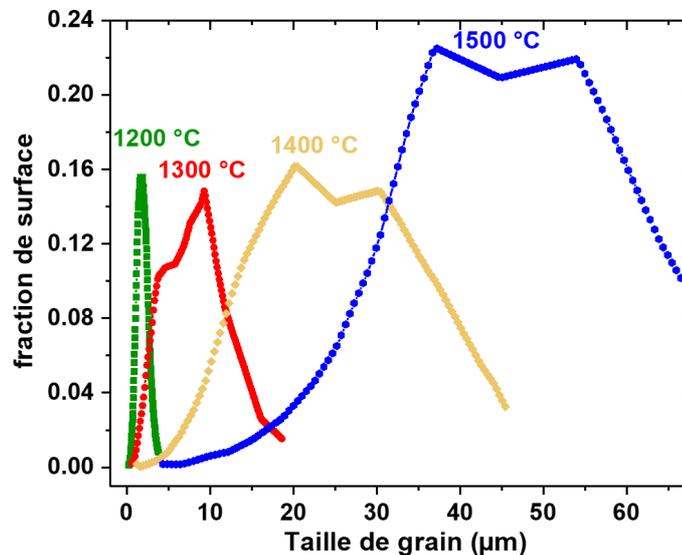
L'**annexe 3.2** rend compte des quatre cartographies sans modification d'échelle sur lesquelles nous visualisons, sur une zone plus large, le caractère polycristallin pour chaque température de frittage.



**Figure 3.14** : Cartographies EBSD de substrats polycristallins  $\text{SrTiO}_3$ , à l'échelle  $60 \mu\text{m}$ , avec différentes tailles de grains pour différentes températures de frittage : (a)  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ , (c)  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , (d)  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ . En (e), le triangle stéréographique standard est présenté pour la phase cubique de la cartographie EBSD.

L'utilisation de la même échelle pour les cartographies de différents échantillons de la **figure 3.14** met visuellement en évidence l'augmentation de la taille moyenne des grains en fonction de la température de frittage.

Pour caractériser de façon plus approfondie la répartition des tailles de grains, les distributions en fonction de la surface des substrats ont été extraites et sont présentées en **figure 3.15**.



**Figure 3.15 :** Tailles des grains moyennes pour les quatre substrats polycristallins SrTiO<sub>3</sub> en fonction de la température de frittage.

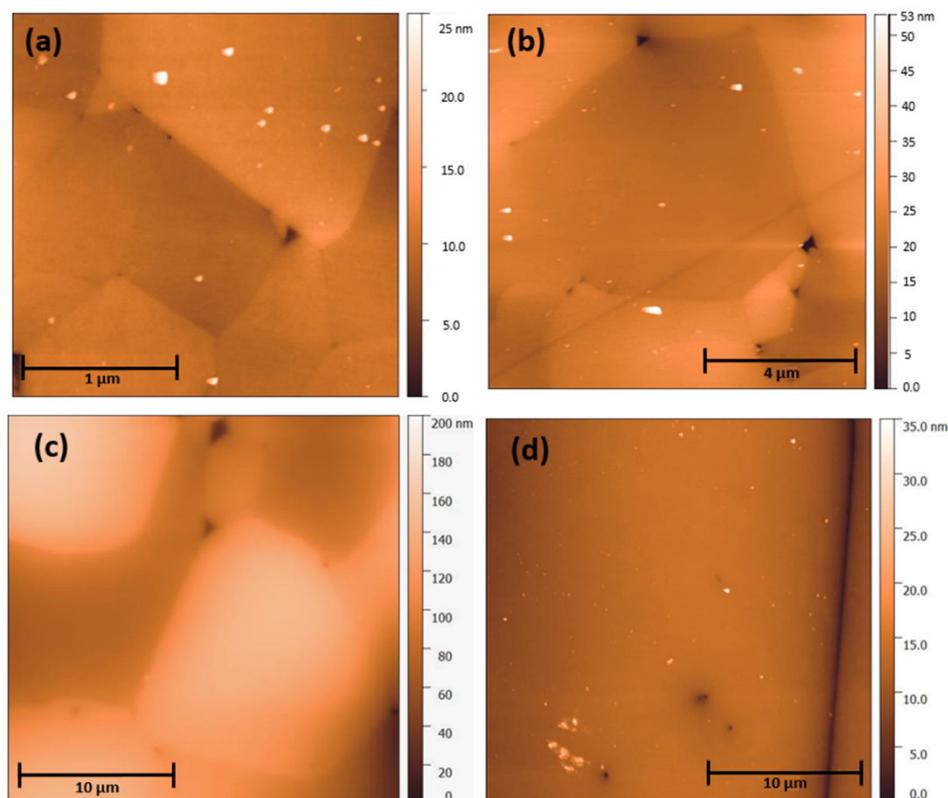
La température de frittage la plus basse (1200 °C) induit une distribution étroite autour d'une taille de grains moyenne de 2 µm. Pour les autres températures, le caractère bimodal des distributions a été observé. Malgré cette particularité, nous observons une forte croissance de la taille moyenne des grains en fonction de la température. Cependant, la croissance de la taille des grains ne semble pas linéaire en fonction de la croissance de la température. Nous reviendrons ultérieurement sur ces résultats lors de la modélisation de l'évolution de la taille des grains en fonction de la température de frittage.

Chaque substrat a une moyenne de taille de grains bien différenciée. Ainsi, nous avons créé une gamme de substrat avec différentes tailles moyennes de grains : 2 µm, 7 µm, 25 µm et 45 µm.

### 3.1.2.g. Caractérisations locales (AFM)

Après avoir caractérisé la structure des substrats, nous nous sommes intéressés à la surface de nos substrats et avons étudié la rugosité des grains ainsi que la présence de pores et joints de grains. Pour cela, nous avons utilisé la microscopie en champ proche (AFM) en mode tapping.

Les images de nos quatre échantillons sont illustrées sur la **figure 3.16** :

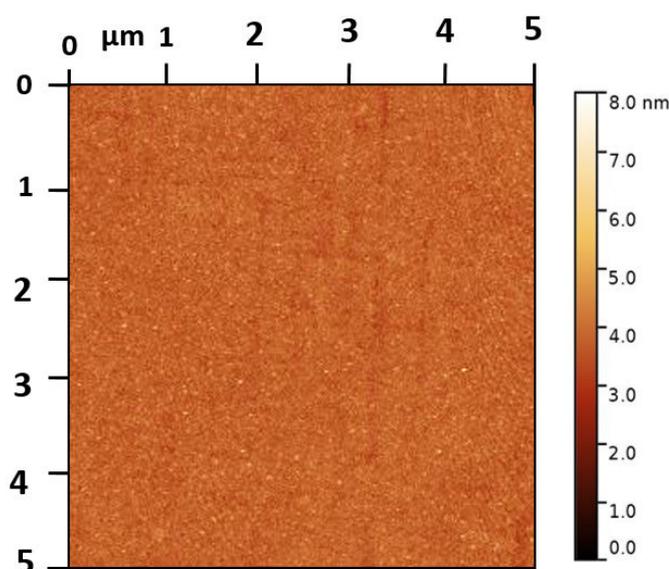


**Figure 3.16** : Images AFM des substrats de  $\text{SrTiO}_3$ , pour une température de frittage de (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c) 1400 °C et (d) 1500 °C.

Il est à noter que le nombre de pores (parties sombres) sur les différents substrats est plutôt faible. De plus, nous observons distinctement sur (a), (b), (c) les joints de grains ; sur l'image (d) un joint est particulièrement bien visible. Plus la taille moyenne de grain est faible, plus le nombre de joints de grains sera important (nous verrons l'importance de ce point sur les propriétés physiques des films). Les grains observés sont bien définis et présentent une surface relativement lisse. La rugosité inter et intra grains des substrats a été déterminée par les profils réalisés sur ces images et un de ces résultats est présenté en **annexe 3.3**. La rugosité intergrain est de 5 nm en raison de la présence des joints de grains. La rugosité intragrain elle reste inférieure à 800 pm (déterminée par RMS).

Ces valeurs de rugosité inter et intra grain, montrent que l'étape de polissage (miroir) a bien été réalisée et que les surfaces de nos substrats sont bien adaptées pour le dépôt de films minces.

Enfin, aucune différence significative n'a été relevée entre les différentes valeurs obtenues pour les quatre types de substrats. Ainsi, nous pouvons conclure que la température de frittage n'influe pas sur la rugosité de nos substrats.



**Figure 3.17** : Images AFM d'un substrat de SrTiO<sub>3</sub> monocristallin (001).

En référence, le substrat monocristallin d'orientation (001) hors du plan, sans traitement chimique a également été analysé (**figure 3.17**). La rugosité observée y est très faible avec une RMS = 0,380 nm (**annexe 3.3**) comme attendu pour cette orientation <sup>[8]</sup>.

#### 3.1.2.h. Propriétés magnétiques

Afin de finaliser les caractérisations de nos substrats, les propriétés d'aimantations pour les deux types de substrats, monocristallins et polycristallins, ont été analysées et sont présentées en **annexe 3.4**. L'objectif est de pouvoir confirmer le caractère diamagnétique des substrats et de vérifier ainsi que les mesures de magnétisme effectuées sur les films (**chapitre 4**) ne sont pas impactées significativement par les substrats.

#### Conclusions :

*Toutes ces caractérisations nous ont permis d'analyser en détails les substrats STO synthétisés et de les comparer à un substrat conventionnel et commercial monocristallin (001). En ce qui concerne les analyses de compositions, les mesures réalisées sur les polycristallins ont de très fortes similitudes avec le substrat conventionnel. En revanche, de nombreuses différences sont à noter pour les morphologies et les surfaces. Nos substrats n'étant pas réalisés par un procédé de fabrication industrialisé, les rugosités sont un peu plus importantes mais restent relativement faibles compte-tenu du polissage effectué. Grâce aux différentes caractérisations effectuées, nous avons mis en évidence la multitude d'orientations et de joints de grains caractéristiques des substrats polycristallins. Enfin l'évolution non linéaire de la taille moyenne de ces grains en fonction de température de frittage a été observée et sera approfondi dans la partie suivante.*

## 3.2 Modélisation

### 3.2.1. Modélisation de la taille des grains

Dans la partie précédente, l'intérêt des substrats polycristallins a été présenté et nous avons développé une gamme de substrats polycristallins avec différentes tailles de grains. Afin d'approfondir les résultats obtenus, nous avons modélisé la taille des grains en fonction de la température mais également du temps de palier du frittage (en SPS) de nos substrats. L'objectif est de pouvoir prédire les paramètres de frittage à utiliser pour une taille de grains voulue. Ce travail a été réalisé avec C. Manière du laboratoire CRISMAT.

Pour cela différentes séries de pastilles ont été réalisées en prenant en compte le temps de palier de frittage pour différentes températures de frittage.

La plupart des lois de croissance de grains sont contrôlées par la diffusion d'espèces chimiques d'un grain à l'autre. La vitesse de croissance granulaire est alors définie par l'équation (3.1 et 3.2) <sup>[116]</sup>:

$$\dot{G} = \frac{K(T)}{G^p} \quad \text{équation 3.1}$$

avec  $\dot{G}$  : la vitesse de croissance granulaire ( $m.s^{-1}$ ) ;  $G$  : la taille de grains (m) ;  $p$  : l'exposant de la taille de grains et  $K(T)$ , pouvant être exprimé selon la loi d'Arrhenius :

$$K(T) = K_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad \text{équation 3.2}$$

avec  $K_0$  : le facteur pré-exponentiel de croissance des grains ( $m^{1+p}.s^{-1}$ ) ;  $Q$  : l'énergie d'activation de la croissance des grains ( $J.mol^{-1}$ ) ;  $R$  : la constante de gaz ( $8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ ) et  $T$  : la température (K).

Cette loi est généralement retranscrite dans sa forme intégrale, pour des systèmes sous conditions isothermes <sup>[117,118]</sup>, en effet à température constante, l'intégrale de  $K't$  est une constante ; ainsi l'équation peut s'écrire :

$$G^{p+1} = G_0^{p+1} + K't \quad \text{équation 3.3}$$

avec  $G_0$  : la taille de grain initial (m) ;  $p$  : l'exposant de la taille de grains ;  $t$  : le temps (s) et  $K'$  : constant pour des conditions isothermes ( $m^{1+p}.s^{-1}$ ).

Dans cette nouvelle forme de l'équation, l'exposant  $p + 1$  peut être assimilé à des mécanismes de croissance de grains. Selon les tables de Rahaman <sup>[116]</sup>, en fonction de cet exposant, il est possible de connaître les différents modes de croissance de grains, reportés dans le tableau suivant :

Contrôle par		Mécanisme	Exposant $p+1$
<b>Pores</b>		Diffusion de surface	4
		Diffusion de réseau	3
		Transport de vapeur (pression de vapeur, $p=cst$ )	3
		Transport de vapeur ( $p = \frac{2\gamma}{r}$ )	2
<b>Jointes de grains</b>	<b>Système pur</b>		2
	<b>Système contenant des particules de deuxième phase</b>	Coalescence de la seconde phase par diffusion du réseau	3
		Coalescence de la seconde phase par diffusion des joints de grains	4
		Solution de la deuxième phase	1
		Diffusion à travers la seconde phase continue	3
	<b>Système dopé</b>	Déplacement du soluté (solubilité faible)	3
		Déplacement du soluté (solubilité élevé)	2

*Tableau 3.2. Différents mécanismes liés à la croissance granulaire, d'après [116].*

Comme nous l'avons vu précédemment, nos échantillons ont une porosité très faible, ainsi pour notre étude, nous utiliserons uniquement un modèle de croissance granulaire classique qui est bien adapté <sup>[119]</sup>.

L'identification expérimentale de la taille des grains a été réalisée sur des essais de frittage pour différentes températures et temps de palier. L'ensemble des échantillons de SrTiO<sub>3</sub> ont donc été obtenus par frittage par courant pulsé (SPS), selon les étapes de synthèse et de préparation décrites précédemment. Dans le cadre de cette étude, les microstructures ont été analysées à l'aide du microscope électronique à balayage Jeol 7200 LV.

La taille moyenne des grains a été mesurée par la méthode de l'interception linéaire : la mesure a été effectuée avec au moins 6 lignes interceptant 10 grains pour chaque échantillon, puis un facteur correctif de 1.56 a été utilisé comme décrit par Mendelson <sup>[119]</sup>.

Enfin, voici ci-dessous les différentes étapes pour obtenir les paramètres de croissance des grains grâce à la méthode d'identification traditionnelle du modèle de croissance des grains :

- 1. Exploration expérimentale :** la première étape consiste à faire un travail de collecte des données expérimentales et de mise en relation des tailles de grains en fonction des différentes températures et des différents temps de palier. Ces données vont nous permettre d'obtenir des courbes de croissance isotherme des grains aux quatre températures étudiées : 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C avec différents temps de palier de 0 min, 5 min, 10 min, 20 min et 60 min.
- 2. Détermination de la courbe de vitesse de croissance isotherme des grains.** Pour la seconde étape, un ajustement mathématique va être réalisé pour obtenir une courbe de croissance des grains ajustée, permettant de déterminer la vitesse de croissance de grains. L'équation servant à cet ajustement est :

$$G_f = a + bt^c \quad \text{équation 3.4}$$

avec  $G_f$  : le fit de  $G$  (la taille de grains (m) ;  $t$  : le temps (s) et  $a, b, c$  des constantes ( $c$ , compris entre 0 et 1). Ainsi nous connaissons les grandeurs  $G$  et  $\dot{G}$ .

- 3. Détermination des constantes isothermes du modèle de croissance des grains.** La troisième étape a pour but de déterminer les constantes du modèle  $K(T)$  et  $p$  pour chacune de nos températures. Pour cela l'équation 3.1, est reprise sous sa forme logarithmique :

$$\ln(\dot{G}) = \ln(K(T)) - p \ln(G) \quad \text{équation 3.5}$$

avec  $\dot{G}$  : la vitesse de croissance granulaire ( $m.s^{-1}$ ) ;  $G$  : la taille de grain (m) ; ; et  $K(T)$  : constant pour des conditions isothermes ( $m^{1+p}.s^{-1}$ ) ;  $p$  : exposant de la taille de grains.

- 4. Détermination de la dépendance thermique de  $K_0$  et de l'énergie d'activation de la croissance du grain ( $Q$ ).** Enfin, la dernière étape est l'identification de  $Q$  l'énergie d'activation et de  $K_0$  la constante pré-exponentielle. Pour cela, une seconde régression linéaire issue de l'équation 3.2 est menée. L'équation de régression est la suivante :

$$\ln(K(T)) = \ln K_0 - \frac{Q}{RT} \quad \text{équation 3.6}$$

avec  $K(T)$  : constant pour des conditions isothermes ( $m^{1+p}.s^{-1}$ ) ;  $K_0$  : le facteur pré-exponentiel de croissance des grains ( $m^{1+p}.s^{-1}$ ) ;  $Q$  : l'énergie d'activation de la croissance des grains ( $J.mol^{-1}$ ) ;  $R$  : la constante de gaz ( $8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ ) et  $T$  : la température (K).

3.2.2. Identification des paramètres de croissance des grains

**1. Exploration expérimentale :**

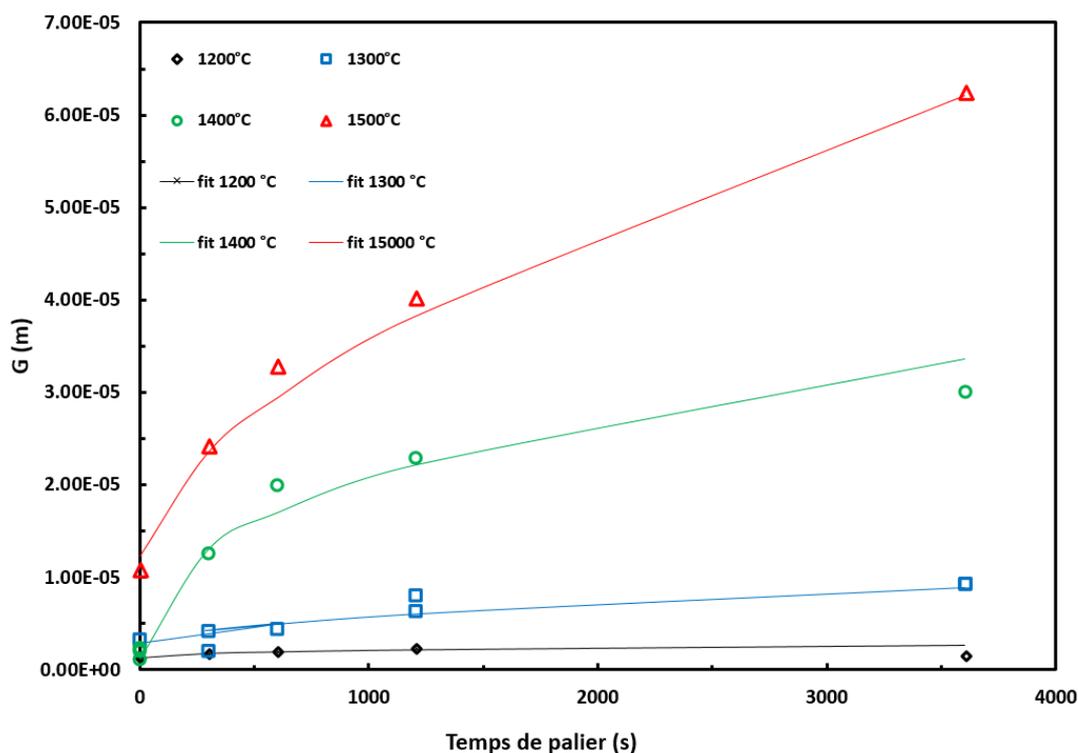
Nous avons étudié chaque micrographie obtenue (présentées en **annexe 3.5**) et extrait les moyennes des tailles de grain et leurs écarts types. Le **tableau 3.3** présente ces différentes informations en fonction de la température et du temps de palier de chaque échantillon étudié.

Température (°C) \ Temps de palier (min)	0	5	10	20	60	Taille de grain $\sigma$ , écart type ( $\mu\text{m}$ )
<b>1200</b>	<b>1.310</b> 0.468	<b>1.794</b> 0.510	<b>2.028</b> 0.595	<b>2.172</b> 0.637	<b>1.445</b> 0.515	
<b>1300</b>	<b>3.120</b> 1.203	<b>4.267</b> 2.301	<b>4.533</b> 2.655	<b>6.427</b> 3.865	<b>9.207</b> 3.508	
<b>1400</b>	<b>1.948</b> 2.145	<b>12.615</b> 5.223	<b>19.968</b> 7.680	<b>22.859</b> 10.746	<b>30.046</b> 11.178	
<b>1500</b>	<b>10.964</b> 6.743	<b>24.371</b> 7.841	<b>32.852</b> 12.361	<b>40.432</b> 14.413	<b>62.447</b> 30.103	

Tableau 3.3. Résumé de mesures de tailles de grains (et écart type) en fonction de chaque échantillon.

**2. Détermination de la courbe de vitesse de croissance isotherme des grains :**

La **figure 3.18** représente la taille de grains en fonction du temps de palier pour les différentes températures. Comme attendu, nous constatons que la croissance des grains pour les plus faibles températures de frittage (1200 et 1300°C) reste assez faible. Nous retrouvons pour chaque palier isotherme la forme logarithmique classique de la croissance granulaire avec une vitesse très importante au début et une atténuation progressive avec le temps. Ainsi, plus de points ont été réalisés en début de palier où la variation de vitesses est forte. Comme le prédit le modèle, les vitesses de croissance de grain augmentent fortement avec la température.



**Figure 3.18 :** Tailles de grains ajustées en fonction du temps de palier de frittage.

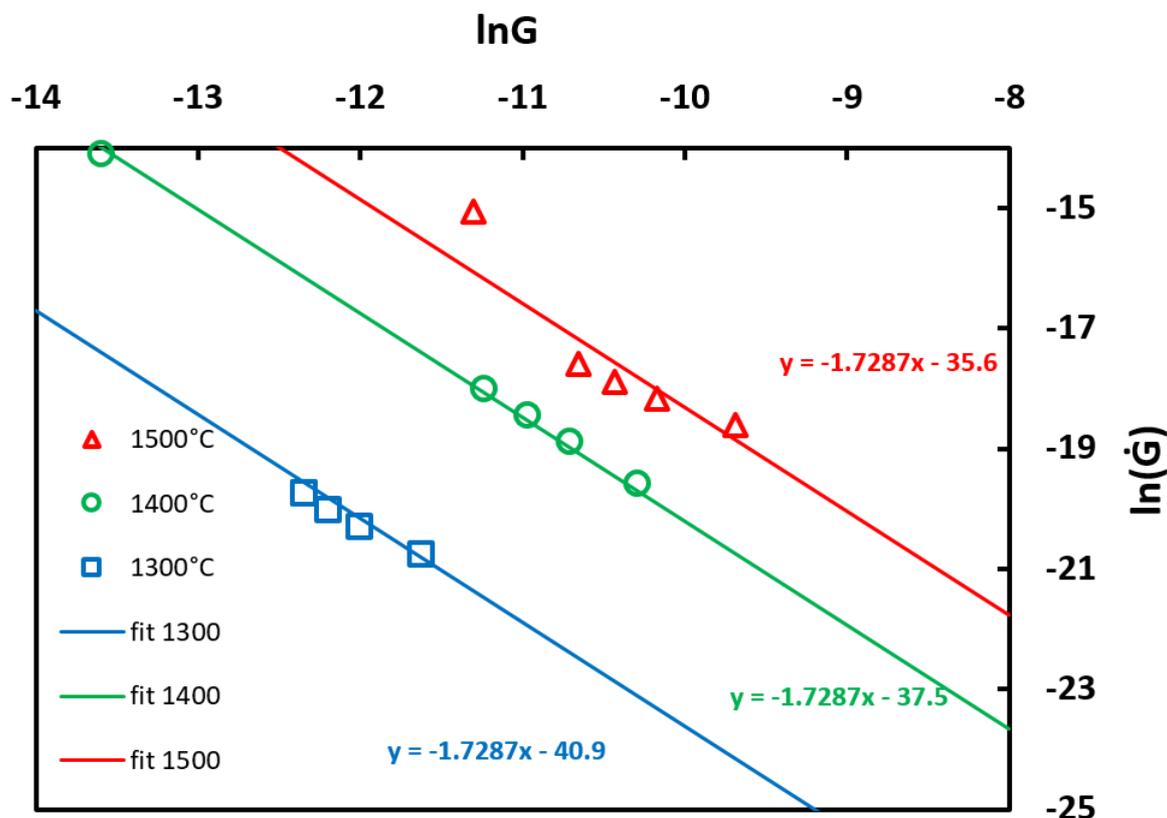
Les courbes de vitesse de croissance des grains ont alors été calculées grâce à l'équation 3.3 et sont représentées sur la **figure 3.18**. Nous pouvons alors passer à l'étape suivante avec la détermination de l'exposant de croissance des grains et le facteur pré-exponentiel.

### 3. Détermination des constantes isothermes du modèle de croissance des grains :

La **figure 3.19** représente le logarithme de la taille de grains  $G$  en fonction du logarithme de taux de croissance des grains,  $\dot{G}$  (voir équation 3.3). Ainsi, la régression linéaire à chaque isotherme a été calculée afin d'extraire plusieurs paramètres, le facteur pré-exponentiel ( $p$ ) et l'exposant de croissance ( $K(T)$ ). Pour la modélisation, le facteur  $p$  doit être commun pour tous les isothermes. Les valeurs de  $p$  étant comprises entre  $1.4 < p < 2.1$ , nous avons pris un  $p$  moyen de 1.7287. Grâce à ce facteur fixé, nous pouvons en déduire l'exposant de croissance ( $K(T)$ ), qui est l'ordonnée à l'origine. Ainsi, les constantes isothermes du modèle sont :  $p = 1.7287$  et  $K(1300) = 40.9$  ;  $K(1400) = 37.5$  ;  $K(1500) = 35.6$ .

Il est à noter que pour les échantillons frittés à 1200 °C, les grains ont une taille très réduite ( $v_{\text{moy}} = 2 \mu\text{m}$ ), ce qui rend difficile leur détermination. En effet, l'analyse au microscope MEB pour obtenir des clichés exploitables est très complexe sur des petites

tailles de grain. Il a ainsi été décidé de ne pas retenir la température de 1200 °C pour la modélisation car il n'y a pas de réelle croissance granulaire du système. Néanmoins, cette température de frittage sera utilisée pour tester notre modèle.



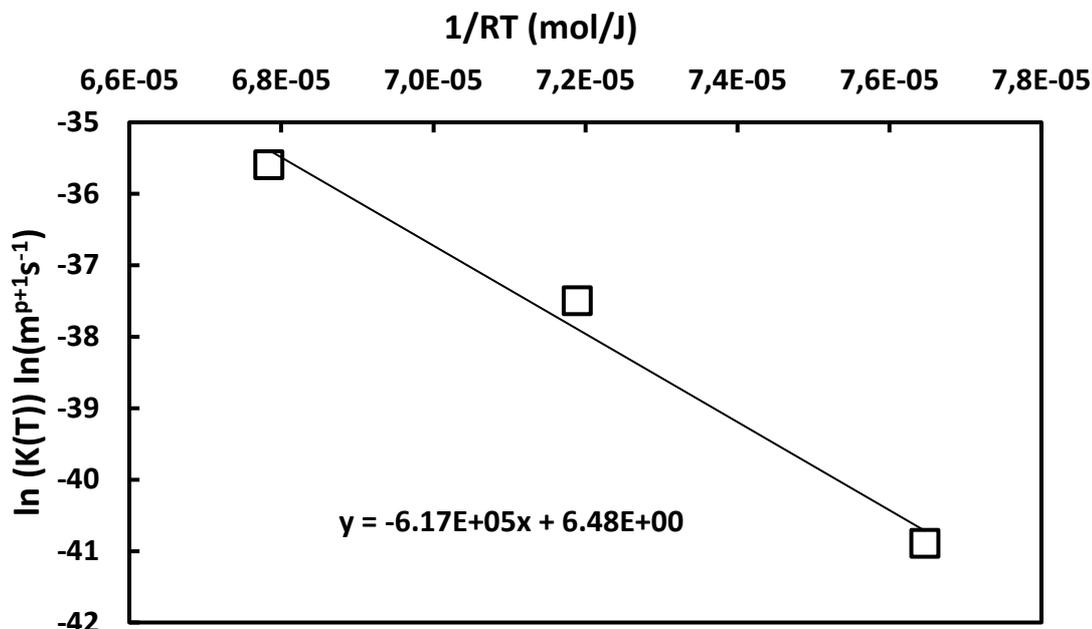
**Figure 3.19 :** Logarithme du taux de croissance des grains en fonction du logarithme de la taille de grains avec la régression linéaire à chaque isotherme.

La **figure 3.19** a permis d'extraire les paramètres de l'équation **3.3** pour chaque isotherme. Grâce à l'exposant de croissance des grains  $p$ , nous pouvons obtenir une meilleure compréhension des mécanismes de diffusion dans notre matériau. Dans notre cas, nous avons un facteur  $p = 1.7287$  que l'on arrondit à 2, ce qui nous donne d'après l'équation **3.3** un facteur  $p+1$  de 3.

Un exposant  $p+1 = 3$  est retrouvé pour les modèles classiques de croissance de grain <sup>[120]</sup>. Ainsi, d'après les tables de Rahaman <sup>[116]</sup> (**tableau 3.3**), cet exposant de 3 renvoie à plusieurs mécanismes liés à la croissance aux joints de grain : coalescence de la seconde phase par diffusion du réseau et diffusion à travers la seconde phase continue et déplacement du soluté.

#### 4. Détermination de la dépendance thermique avec la constante pré-exponentielle ( $K_0$ ) et l'énergie d'activation ( $Q$ ) de la croissance du grain.

La dernière étape avant la modélisation de notre système est de calculer la dépendance thermique ( $K_0$ ) et l'énergie d'activation ( $Q$ ) du mécanisme de croissance des grains.



**Figure 3.20** : Détermination de l'énergie d'activation de la croissance des grains à l'aide d'un modèle traditionnel.

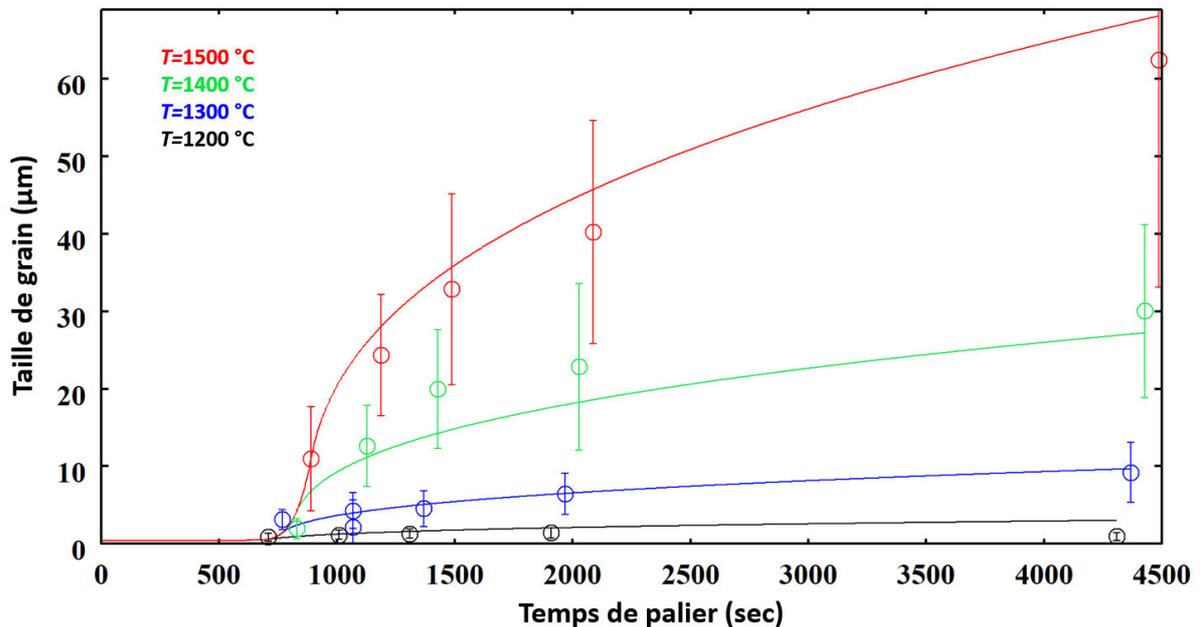
D'après l'équation 3.6, ces deux paramètres sont extraits grâce à la régression linéaire du logarithme de  $K(T)$  en fonction de  $1/RT$  (voir **figure 3.20**) aux trois températures précédemment définies (1300, 1400 et 1500 °C). Les paramètres extraits de notre modèle sont alors  $K_0 = 648 \text{ m}^{p+1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le facteur pré-exponentiel et  $Q = 617 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour l'énergie d'activation.

#### 3.2.3. Modélisation de la croissance des grains

En injectant ces valeurs dans les équations 3.1 et 3.2, nous pouvons ainsi simuler la croissance des grains grâce au modèle de croissance de grain classique. Pour cela nous avons utilisé le logiciel Octave.

Ainsi, une corrélation a été observée entre les données expérimentalement trouvées et les résultats théoriques de cette simulation (voir **figure 3.21**). Nous montrons ainsi une courbe de tendance pour chaque température. Même si les valeurs simulées semblent légèrement différentes des valeurs expérimentales (surtout pour les plus hautes températures), elles restent néanmoins dans la barre de distribution

expérimentale des grains. Cette barre représente l'écart type autour de la valeur moyenne de la taille des grains de chaque micrographie MEB. Ceci peut être accentué par l'aspect bimodal de nos échantillons.



**Figure 3.21 :** Simulation de la croissance granulaire sur des substrats polycristallins de STO réalisé avec le logiciel Octave. Un décalage de l'ordonnée permet d'améliorer la visualisation pour les petits temps de palier.

Nous constatons que les données des échantillons frittés à 1200 °C, bien que n'ayant pas servi à créer le modèle, vérifient le modèle simulation.

### Conclusions :

*L'intérêt de notre modèle est de pouvoir maintenant prédire directement plusieurs paramètres de synthèse en SPS sans nécessité de faire des essais expérimentaux. En changeant ainsi dans le programme les températures et les temps de palier nous pouvons obtenir immédiatement les tailles de grains ciblées, avec des paramètres de pression et des rampes de montée et de descente en température constante.*

*Ce modèle appliqué à nos céramiques ouvre de nouvelles opportunités pour comprendre et prédire les mécanismes de croissance. Ainsi, il serait intéressant dans le futur de pouvoir l'adapter aux couches minces pour pouvoir relier taille de grains et conditions de synthèse.*

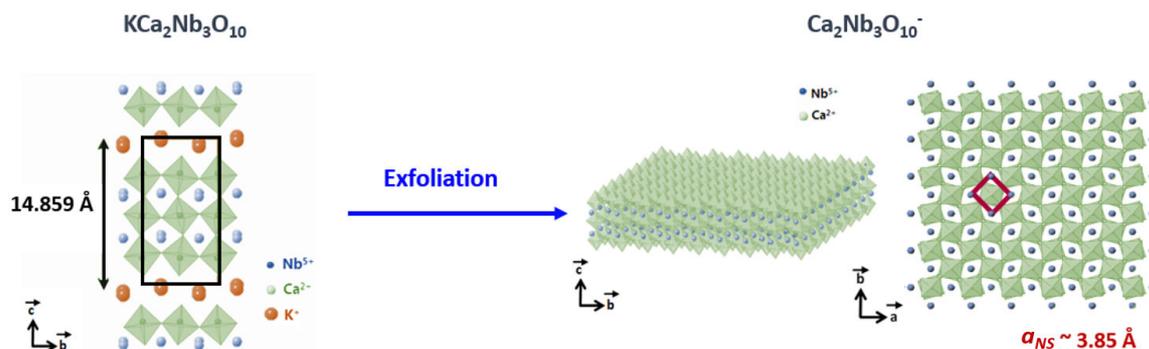
### 3.3 Substrats amorphes et nanofeuillets de germination

Lors de ma thèse, j'ai également pu m'intéresser à un second type de substrats, les substrats amorphes et l'utilisation des nanofeuillets de germination. C'est une seconde alternative aux substrats conventionnels, les monocristallins, en respectant également un coût relativement faible. Sur des supports de type verre ou silicium, une ou plusieurs couches de nanofeuillets ont été déposées. Ces nanofeuillets présentent la particularité d'être d'épaisseur très faible et peuvent être synthétisés à partir de nombreux composés.

Cette couche de quelques nanomètres d'épaisseur a donc servi de site de germination entre le substrat amorphe et le film épitaxié. La préparation de cette association (support amorphe avec ajout de nanofeuillets) a été réalisée à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes. Cependant, une partie des caractérisations des substrats + nanofeuillets et par la suite les caractérisations des films ont été réalisées dans le cadre de ma thèse.

#### 3.3.1. Nature et caractéristiques des nanofeuillets

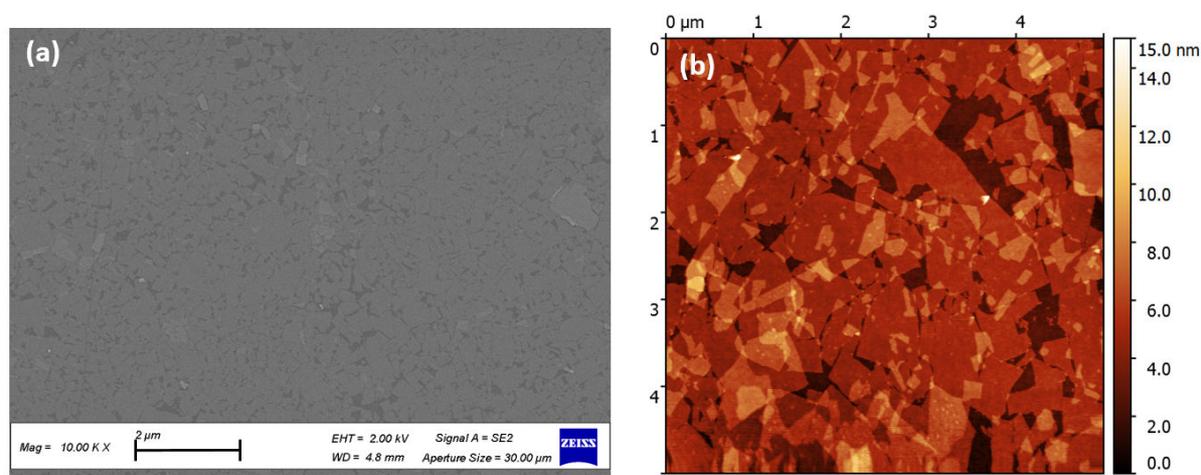
La première étape a été la synthèse des nanofeuillets (voir [chapitre 2, partie 2.1.1.c](#)). Tout d'abord, le composé monoclinique  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , de paramètres de maille  $a = 7,741 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,707 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,859 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97,51^\circ$ , avec un groupe d'espace  $\text{P}2_1/m$  a été synthétisé. Puis, ce matériau a été exfolié en nanofeuillets  $[\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$  (CNO), lesquels ont un paramètre de maille cubique dans le plan  $a \sim 3.85 \text{ \AA}$  (voir [figure 3.22](#)).



**Figure 3.22 :** Schéma du composé  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  et des nanofeuillets  $[\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$ .

Ensuite, les nanofeuillets ont été déposés sur des substrats de type verres grâce à la technique de Langmuir-Blodgett (LB) ([décrite au chapitre 2, partie 2.3.1](#)). Les analyses morphologiques de ces substrats ont été réalisées à travers les différentes techniques de MEB et d'AFM comme pour les substrats polycristallins. Cependant, du fait du caractère fragile des nanofeuillets, mais également de leurs faibles épaisseurs, les analyses en EBSD n'ont pas pu être réalisées.

La première étude a été l'analyse de l'état de surface de nos échantillons. Les clichés MEB et AFM correspondants sont représentés sur la **figure 3.23**. Grâce à ces différentes méthodes, nous avons pu extraire la taille des nanofeuillets et le taux de recouvrement sur le support amorphe.



**Figure 3.23:** Caractérisations morphologiques d'un substrat nanofeuillets/verre (CNO/verre), (a) micrographie MEB et (b) image AFM.

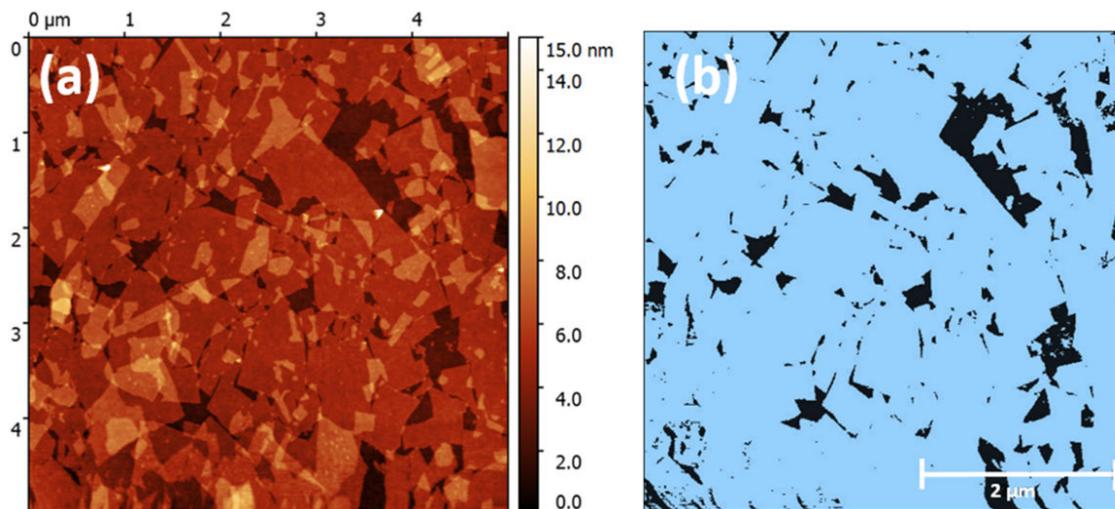
Comme nous pouvons le voir sur la **figure 3.23**, les nanofeuillets présents ont une taille de 100 nm à 2 μm pour les plus grands. En ce qui concerne l'épaisseur, elle est déterminée grâce au profil réalisé sur l'image AFM en **annexe 3.3** et atteint 1,2 nm, caractéristique de la hauteur d'un nanofeuillet.

### 3.3.2. Taux de recouvrement des nanofeuillets

En ce qui concerne le taux de recouvrement, il a été l'une des problématiques les plus importantes sur ces types de substrats. Afin de déterminer celui-ci, nous nous sommes appuyés sur les images AFM (**figure 3.24**). En effet, un taux de recouvrement maximal des supports par les nanofeuillets est recommandé pour les futurs dépôts de films. Néanmoins, cela reste très difficile en pratique. En effet la technique de LB ne permet pas de recouvrir à 100 % la surface du substrat verre, car les nanofeuillets présentent des formes non homogènes et des espaces se créent entre les nanofeuillets. Une solution pour remédier à ce problème a été d'augmenter le nombre de trempages réalisés avec la technique de LB.

Dans l'objectif de quantifier la répartition des nanofeuillets sur nos échantillons, la détermination du pourcentage de recouvrement des nanofeuillets a été étudiée, à l'aide du logiciel gwyddion.

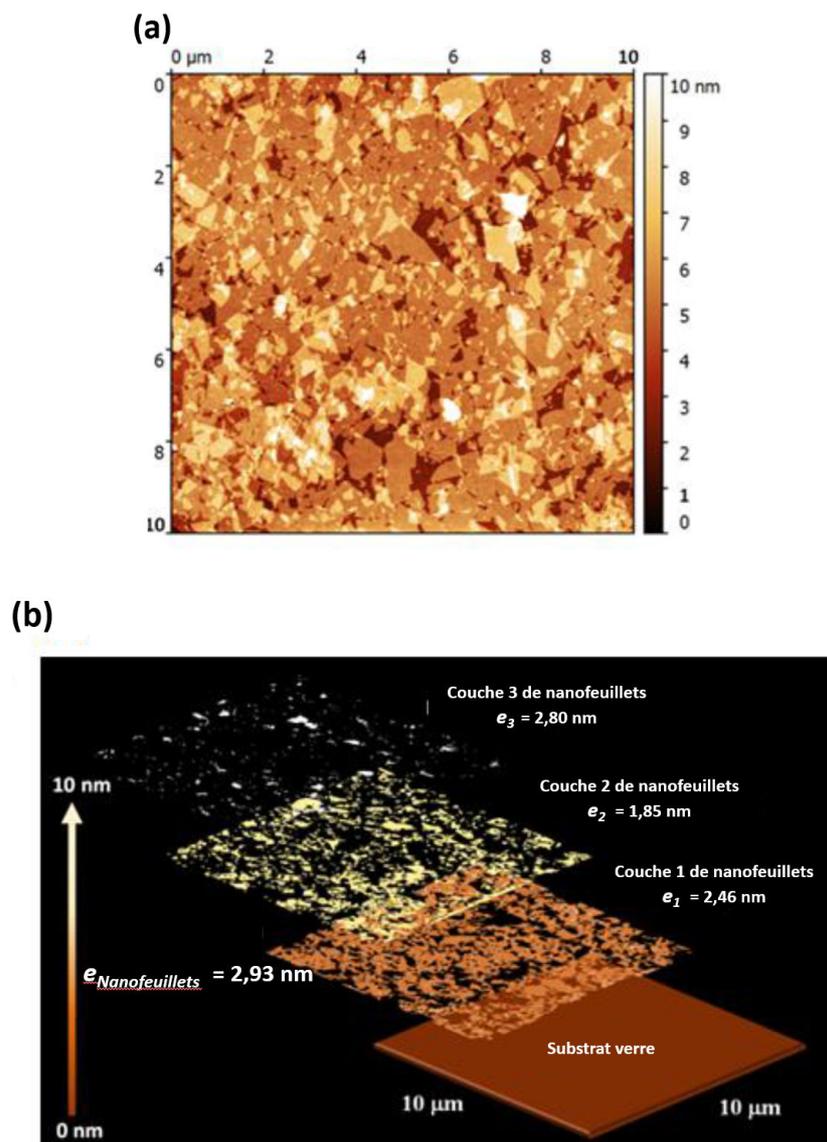
La **figure 3.24** représente les différentes étapes permettant de quantifier ce taux de recouvrement. À l'aide d'un seuillage sélectif en hauteur, nous trouvons un taux de recouvrement de 90 % pour cet échantillon.



**Figure 3.24** : Caractérisation par AFM d'un substrat nanofeuillets (sur verre) (a) image de topographie, (b) seuillage de la partie uniquement recouverte des nanofeuillets d'après l'image (a).

Suivant cette méthode et grâce aux images AFM, nous avons pu systématiser la détermination des taux de recouvrements pour plusieurs couches de nanofeuillets. Un substrat de verre recouvert de trois dépôts successifs de nanofeuillets a ainsi été analysé et présenté **figure 3.25 et annexe 3.6**. Sur cette figure, la partie (a) représente l'image de topographie de l'état de surface de l'échantillon. En réalisant différentes coupes suivant z (voir figure (b)), nous avons pu extraire trois couches de dépôts des nanofeuillets.

Les nanofeuillets sont juxtaposés les uns à côté des autres et certains se chevauchent. Tout d'abord, nous avons déterminé le taux de recouvrement global  $P_{rG}$  de la surface du verre avec l'ensemble des couches de nanofeuillets :  $P_{rG} = 100 - P_{rSV} \sim 90,7 \%$ , indiquant un recouvrement dense de la surface du verre par les nanofeuillets.



**Figure 3.25:** Méthode de détermination du taux de recouvrement avec (a) une image de la topographie et (b) vue éclatée du seuillage réalisé.

De plus, chaque couche a pu être caractérisée indépendamment. Une analyse statistique de chaque seuillage nous a alors permis d'obtenir une hauteur moyenne ( $z_{\text{moyen}}$ ) et un pourcentage de recouvrement ( $Pr_x$ ). Pour chaque couche, les valeurs sont rapportées sur la **figure 3.25 b**. Enfin, l'épaisseur moyenne  $e_{\text{NF}}$  de l'ensemble de la couche d'ensemencement est pondérée par le pourcentage de recouvrement de chaque couche, d'après l'équation suivante :

$$e_{\text{NF}} = e_1 (Pr_1 + Pr_2 + Pr_3) + e_2 (Pr_2 + Pr_3) + e_3 (Pr_3) \quad \text{équation 3.7}$$

avec  $e_{\text{nf}}$ : l'épaisseur moyenne des nanofeuillets ;  $e_1, e_2, e_3$  : les épaisseurs respectives de la couche 1,2 et 3 de nanofeuillets et  $Pr_1, Pr_2, Pr_3$  : les pourcentages de recouvrements pour chaque couche de nanofeuillets.

L'épaisseur des différentes couches est comprise entre 1,80 et 2,80 nm. Les valeurs assez rapprochées, déterminent un dépôt en trois étapes assez homogènes, avec un empilement total de nanofeuillets d'épaisseur 2,93 nm.

#### *Conclusions :*

*Les nanofeuillets ont été déposés par la technique de LB sur des substrats amorphes. Le taux de recouvrement a pu être extrait pour chaque substrat et une méthodologie a été mise en place.*

*Pour améliorer le taux de recouvrement global de la surface des supports, trois trempages successifs par LB sont nécessaires, ce qui induit un taux de recouvrement important des surfaces jusqu'à 90% dans certains cas. De plus, nous pouvons observer la superposition de 3 couches de nanofeuillets à certains endroits.*

*L'épaisseur de ces nanostructures étant très faible, cette superposition n'est pas rédhibitoire pour la croissance de films de plusieurs dizaines de nm et est donc tout à fait adaptée pour le dépôt de couches minces.*

### **Conclusions du chapitre :**

*Les substrats polycristallins et les nanofeuillets de germination sont des alternatives aux substrats commerciaux monocristallins. Cependant, ces substrats vont induire des joints de grain dans les films et nous devons déterminer leurs influences sur les propriétés des films minces d'oxydes.*

*Tandis que les CSE permettent de disposer d'une multitude d'orientations simultanément sur un même substrat, les nanofeuillets permettent la croissance d'un film sur un support amorphe.*

*Dans ce chapitre, nous avons vu toutes les études sur les substrats polycristallins de STO de leurs synthèses, caractérisations et modélisations. Ainsi nous avons montré que nous étions capables de contrôler la taille des grains de 2 à 45  $\mu\text{m}$  suivant les conditions de synthèse.*

*Un protocole de synthèse, du mélange des poudres jusqu'au polissage a été établi et optimisé. Une étude complète sur la caractérisation de nos substrats a été menée à bien avec un état général de nos échantillons plutôt très satisfaisant, que ce soit au niveau composition, état de surface et polycristallinité. Chaque analyse a été comparée avec un substrat référent de STO monocristallin orienté (001). Un maximum d'orientations au sein d'un même substrat sans texturation particulière a été obtenu et permettra l'étude simultanée de toutes les orientations d'un film à partir d'un même substrat.*

*Enfin, il est dorénavant possible de modéliser la taille de grains des échantillons en fonction des conditions de frittage du matériau (en SPS).*

*L'étude des nanofeuillets a montré des objets de faible épaisseur et pouvant avoir une taille latérale jusqu'à quelques microns et une rugosité très faible du fait de leur épaisseur. Malgré un chevauchement de certains nanofeuillets les uns avec les autres, l'optimisation des conditions de dépôt a permis de contrôler leurs taux de recouvrement.*

*Ce travail, nous permet d'envisager de nouvelles perspectives d'utilisation des substrats bas coûts. Avec l'outil de modélisation développé, la synthèse et la réalisation de nouveaux composés de substrats polycristallins avec une taille de grain bien ciblée seront facilitées. Enfin, la synthèse de nanofeuillets de germination couvrant un maximum de surface permet l'intégration des oxydes complexes sur des surfaces non adaptées tel que le verre ou le silicium.*

## Chapitre 4

### Etudes de films d'oxydes sur substrats bas coûts

---

<b>Chapitre 4 .....</b>	<b>91</b>
<b>4.1 La manganite de lanthane dopée strontium : LSMO .....</b>	<b>92</b>
4.1.1. LSMO, matériau de référence.....	92
4.1.2. Film de LSMO sur STO monocristallin.....	96
4.1.2.a. Morphologie et structure.....	98
4.1.2.b. Propriétés magnétiques et de transports.....	100
Conclusions .....	102
<b>4.2 Film de LSMO sur substrats non-conventionnels .....</b>	<b>103</b>
4.2.1. Films LSMO sur STO polycristallins .....	103
4.2.1.a. Morphologie et structure.....	103
4.2.1.b. Propriétés magnétiques .....	106
4.2.1.c. Propriétés de transports .....	107
Conclusions .....	113
4.2.2. Films LSMO sur substrats amorphes recouverts de nanofeuillets .....	114
4.2.2.a. Morphologie et structure.....	114
4.2.2.b. Propriétés magnétiques .....	119
4.2.2.c. Propriétés de magnéto-transport .....	121
Conclusions .....	123
<b>4.3 Films de SVO sur substrats non-conventionnels.....</b>	<b>124</b>
4.3.1. Étude des nanostructures de $Sr_3V_2O_8$ sur substrats de STO.....	125
4.3.1.a. SVO déposé sur STO monocristallin (100), (110) et (111).....	126
4.3.1.b. SVO déposé sur le substrat STO polycristallin .....	130
4.3.1.c. dissolution des nanostructures.....	134
Conclusions .....	135
4.3.2. Film de SVO sur nanofeuillets de germination .....	136
4.3.2.a. Analyse structurale et de texture.....	137
4.3.2.b. Propriétés optique et de transport.....	139
Conclusions .....	142
<b>Conclusions du chapitre.....</b>	<b>143</b>

Ce chapitre présentera les différents résultats obtenus pour les dépôts de films minces sur les substrats non-conventionnels bas coûts, présentés au chapitre précédent. Une première partie sera consacrée à l'oxyde de manganèse, le  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  (LSMO). Nous commencerons par une brève introduction de ce matériau et de ses propriétés, ainsi que la réalisation d'une étude préliminaire sur le système de référence du LSMO sur substrat de STO monocristallin. Puis, nous détaillerons les résultats des films de LSMO déposés sur les deux différents substrats non-conventionnels : les substrats polycristallins et les substrats amorphes recouverts de nanofeuillets de germination. Pour chacune de ces approches, les différentes caractérisations structurales et physiques seront présentées et comparées au film déposé sur substrat monocristallin.

Le même cheminement sera effectué avec un deuxième matériau d'étude, le composé d'oxyde conducteur transparent, l'oxyde de vanadate  $\text{SrVO}_3$  (SVO). Pour cela nous montrerons l'influence des orientations sur la surface du SVO avec l'approche substrats polycristallins et ensuite l'intégration de ce matériau sur verre grâce aux nanofeuillets et ses propriétés en tant que TCO.

Enfin nous concluons sur l'intérêt de ces deux types de substrats sur la croissance des pérovskites d'oxydes, le LSMO et SVO.

### 4.1 La manganite de lanthane dopée strontium : LSMO

Le premier matériau qui a été synthétisé sur nos substrats a été la manganite de lanthane dopée ou  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Cet oxyde de manganèse à valence mixte est connu pour ses propriétés intéressantes dans les domaines de l'électronique, du magnétisme et de la spintronique <sup>[2,121]</sup>. Plus précisément nous avons étudié le composé  $x = 1/3$  :  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  (LSMO). Outre ses nombreuses propriétés : température de Curie ( $T_C$ ) à l'ambiante, transition métal-isolant ( $T_{MI}$ ), magnétorésistance colossale (CMR), ce composé a une structure pérovskite dont les paramètres de maille coïncident avec ceux de nos substrats non-conventionnels. Un bref rappel de propriétés de ce matériau va être décrit ci-après, avant de s'intéresser aux résultats obtenus expérimentalement.

#### 4.1.1. LSMO, matériau de référence

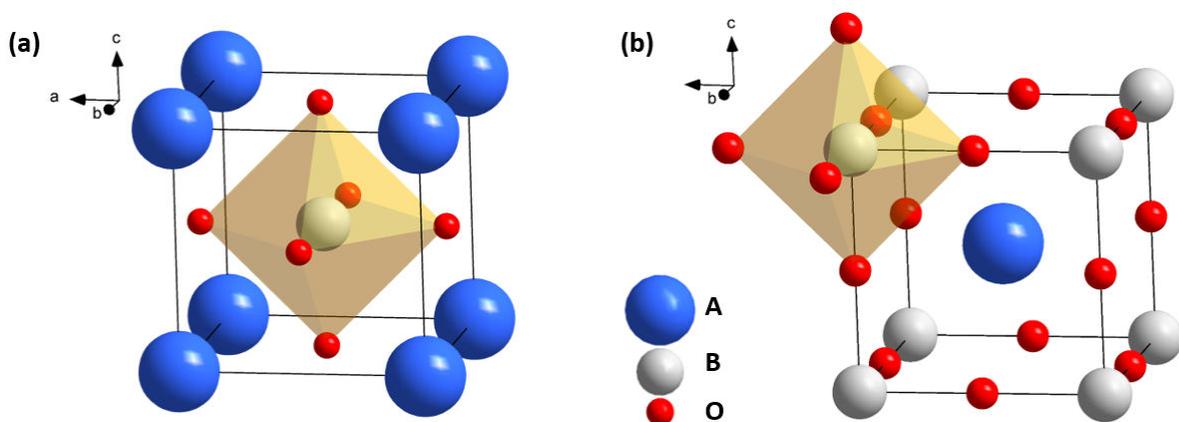
La manganite de lanthane dopé au strontium appartient à la grande famille des pérovskites  $\text{ABO}_3$  (avec A : les terres rares et lanthanides et B les métaux de transitions). Chaque composé pérovskite va voir sa structure varier en fonction de la taille de ses cations. Ainsi, la stabilité de ces différentes structures cristallographiques peut être calculée suivant le facteur de tolérance de Goldschmidt ( $t$ ) <sup>[122]</sup>. Ce facteur représente la différence de la déviation entre la structure pérovskite idéale et la structure réelle du composé, d'après la formule suivante :

$$t = \frac{R_X + R_A}{\sqrt{2}(R_X + R_B)} \quad \text{équation 4.1}$$

avec  $R_A$ ,  $R_B$ ,  $R_X$  : les rayons ioniques des différents atomes occupant respectivement les sites des cations A et B et de l'anion X (O).

Grâce à ce facteur nous pouvons déterminer les structures attendues suivant la taille des cations. Une structure stable est comprise entre  $0,89 < t < 1$  avec 1 correspondant à la structure idéale de la pérovskite (cubique). Ainsi, pour un facteur  $t$  compris entre 0,96 et 1, la phase sera rhomboédrique. Pour les composés avec un facteur de tolérance en dessous de 0,96, ils auront une structure cristalline avec une symétrie plus faible, conduisant à des structures orthorhombique ( $\text{CaTiO}_3/\text{GdFeO}_3$ ). À l'inverse un facteur de tolérance au-delà de 1, va permettre de stabiliser des composés avec une structure proposée comme étant hexagonale ( $\text{BaNiO}_3$ )<sup>[123]</sup>.

La structure idéale cubique d'une pérovskite  $\text{ABO}_3$  peut être représentée selon deux façons différentes avec l'octaèdre au milieu de la maille ou à son sommet comme sur la **figure 4.1** :

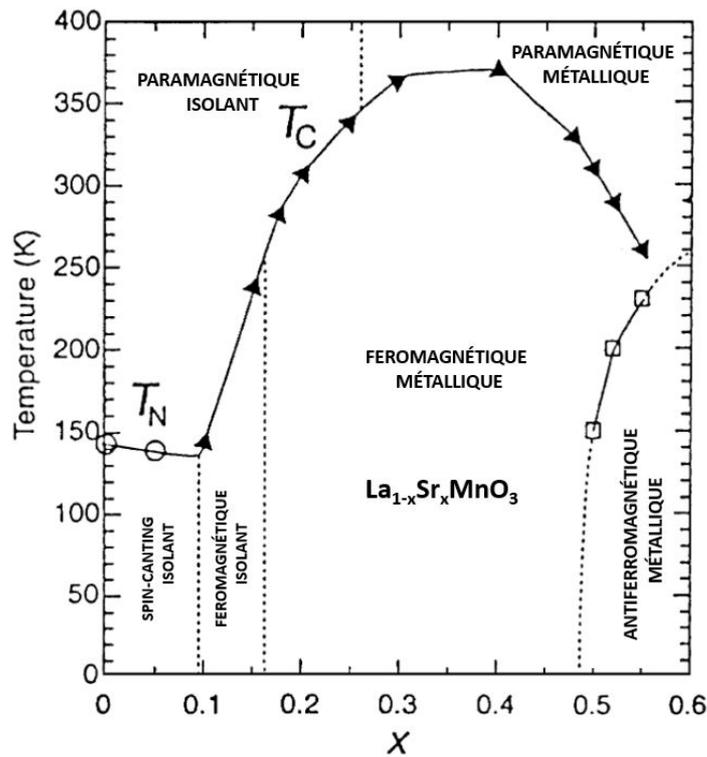


**Figure 4.1 :** Représentations de mailles pérovskites cubiques  $\text{ABO}_3$  avec octaèdre  $\text{BO}_6$  visible (jaune).

Ainsi, dans le cas de la **figure 4.1 b**, la structure pérovskite possède ses cations A au centre de la maille  $(1/2, 1/2, 1/2)$ . Les cations B vont se situer aux sommets de la maille  $(0,0,0)$  et ont pour coordinence un octaèdre composé des atomes d'oxygènes (O), situés aux milieux des arêtes  $(0,0,1/2)$ .

La pérovskite à laquelle nous allons nous intéresser est le composé d'oxyde  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , avec une structure rhomboédrique. Cette pérovskite contient quatre

éléments avec des valences particulières, classiquement nous avons :  $\text{La}^{+3}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$  et  $\text{O}^{-2}$ . En revanche, dû à la substitution des atomes  $\text{La}^{3+}$  par  $\text{Sr}^{2+}$ , nous retrouvons  $\text{Mn}^{+3}$  mais également  $\text{Mn}^{+4}$  (variation du nombre d'électrons dans la bande 3d du Mn). Cette différence de degrés d'oxydation lui donne alors la particularité d'être une manganite à valence mixte. Grâce à sa valence spécifique et à la déformation de ses octaèdres  $\text{MnO}_6$ , le composé va pouvoir acquérir toute une gamme de propriétés intéressantes au niveau électrique et magnétique (voir **figure 4.2**). Ainsi, en fonction du rapport de substitution (La/Sr), ce composé va passer d'isolant avec spin canté à isolant ferromagnétique puis ferromagnétique métallique. De plus avec le dopage, la  $T_C$  va augmenter au-dessus de la température ambiante pour atteindre son maximum à 370 K pour  $x = 0,33$  avant de redescendre pour un plus fort dopage.



**Figure 4.2 :** Diagramme de phase électronique de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Avec  $T_N$  : la température de Néel et  $T_C$  : la température de Curie (adaptée de [124]).

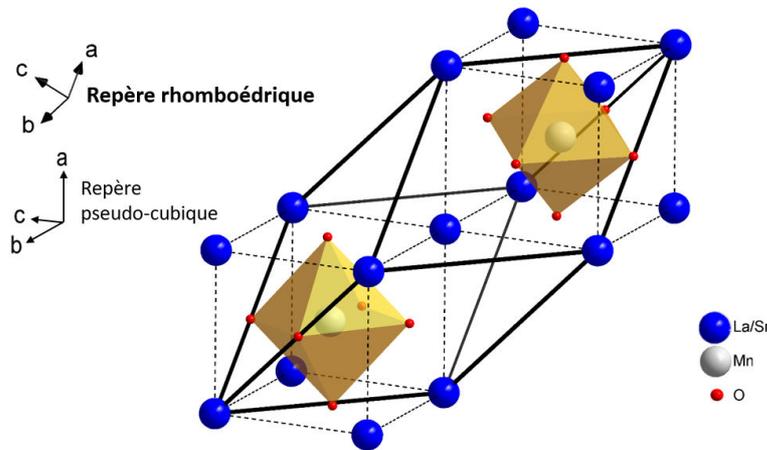
Ces différentes propriétés de transport et de magnétisme, référencées [125,126], sont principalement dues à une modification au niveau du champ cristallin et de l'effet Jahn-Teller [127]. En effet, le rapport de la substitution La/Sr va modifier les liaisons Mn-O-Mn (longueur et angle) qui vont influencer les propriétés [128-130].

De plus, avec un dopage en Sr, le magnétisme du composé est défini par deux différents couplages en compétition, l'effet de super échange et celui du double échange :

- ☼ *Le super échange (SE)* : est induit par les liaisons  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$  et permet l'échange des charges en fonction des configurations orbitales. Ce couplage établi par Goodenough-Kanamori <sup>[131]</sup> est principalement antiferromagnétique.
- ☼ *Le double échange (DE)* : provient de la valence mixte du Mn et conduit à un échange indirect d'électrons entre les deux ions Mn au travers d'un atome d'oxygène dans les liaisons  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ . Celui-ci provoque un couplage ferromagnétique (et un comportement métallique).

Le composé qui nous intéresse parmi toutes les structures existantes est celui avec la température d'ordre ferromagnétique  $T_C = 370$  K, avec un dopage en Sr de  $x=0.33$  s'écrivant alors  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (**voir figure 4.2**). Cette composition est particulièrement intéressante car associée à cette haute  $T_C$ , elle va présenter différentes propriétés de demi-métal <sup>[132]</sup>, de ferromagnétisme à température ambiante, de magnétorésistance colossale (CMR) <sup>[133]</sup> ou de température de transition métal-isolant ( $T_M$ ) au-dessus de l'ambiante <sup>[4]</sup>.

En tant que matériau massif, le  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  a une structure cristallographique rhomboédrique  $R\bar{3}c$  avec  $a \approx 5,500$  Å et  $c \approx 13,360$  Å. Cependant, avec des angles proches de  $90^\circ$ , on peut l'assimiler à une structure pseudocubique présentée sur la **figure 4.3**, avec un groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  et un paramètre de maille  $a_{\text{pseudocubique}}$  égal à  $3,880$  Å.



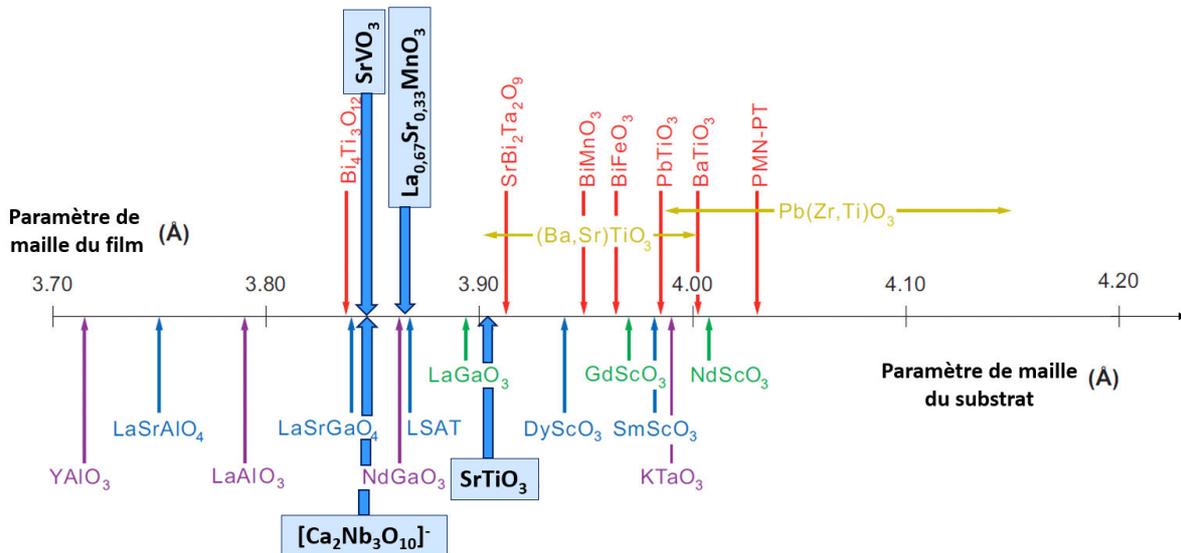
**Figure 4.3** : Structure LSMO rhomboédrique (gras) et pseudocubique (pointillé).

Enfin, comme décrit précédemment (voir chapitre 1.1.2), les contraintes induites par le substrat peuvent modifier les propriétés des films. Ainsi, il est primordial de choisir un substrat adéquat comme présenté sur la **figure 4.4**.

Dans notre cas, nous avons choisi l'étude d'hétérostructures avec un faible désaccord paramétrique. Pour cela nous avons choisi le  $\text{SrTiO}_3$  (STO) qui induit un

désaccord paramétrique de +1,15 %. Mais aussi les nanofeuillets de  $[\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$  (CNO) qui vont induire un désaccord de -0,18 %.

Ainsi, grâce à la référence du substrat monocristallin de STO, nous allons voir l'influence de la croissance polycristalline et texturée sur les films de LSMO et leur impact sur les propriétés émergentes des films.



**Figure 4.4 :** Différents substrats disponibles commercialement (liste non exhaustive) et leurs paramètres de maille (en dessous de l'échelle) et différentes pérovskites avec leurs paramètres de maille pseudocubique (au-dessus de l'échelle). Les matériaux (indiqués par des encadrés et flèches bleues) sont ceux qui vont être utilisés dans cette partie. (Adaptée de [134]).

Les propriétés structurales et physiques du LSMO/STO monocristallin vont être présentées. Cette description nous servira de référence pour la comparaison avec les propriétés obtenues à la fois pour l'étude du LSMO sur STO polycristallin mais également sur nanofeuillets de CNO sur un substrat amorphe de type verre.

#### 4.1.2. Film de LSMO sur STO monocristallin

Ce film de LSMO/STO monocristallin va présenter deux avantages : avoir un film de référence pour nos futures études mais aussi nous permettre de calibrer la vitesse de dépôt. Tout d'abord, nous commençons par le dépôt du film, avec un contrôle pendant la croissance grâce à la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) puis une analyse ex-situ, par diffraction des RX (XRD).

Un premier film a été effectué sur STO monocristallin (001) grâce à la technique d'ablation laser pulsé (PLD). Les conditions de dépôts ayant été optimisées avec des travaux précédents <sup>[135]</sup>, les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau ci-dessous (*tableau 4.1*).

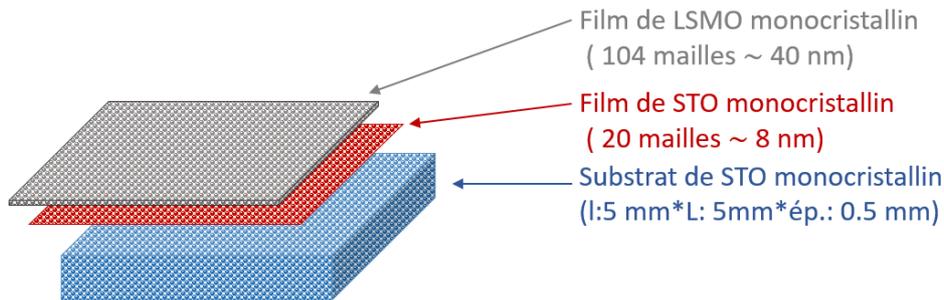
Paramètres	Valeurs
Température de dépôt	645 °C
Pression de dépôt (O <sub>2</sub> )	5,10 <sup>-4</sup> mbar
Fraction d'ozone	0,1 %
Fréquence du laser	2 Hz
Énergie	140 mJ
Distance cible-substrat	50 mm

*Tableau 4.1. Conditions de dépôt par PLD pour le LSMO sur STO monocristallin.*

En premier lieu, afin de calibrer les vitesses de dépôts, une homoépitaxie de STO de 80 Å est réalisée. Ce dépôt a pu être suivi (**annexe 4.1**) en temps réel à l'aide de la technique. Les clichés RHEED représentent en (**annexe 4.1.a**) un film de LSMO déposé sur un monocristal de SrTiO<sub>3</sub> le long des azimuts [100] et [110] et les oscillations RHEED du faisceau spéculaire pur enregistrées lors de la croissance. Les stries verticales et les lignes de Kikuchi (présentes mais difficilement visibles sur ces images) indiquent une qualité de surface élevée du film sur le substrat et l'espacement entre ces lignes correspond au paramètre de maille réciproque du réseau le long des différentes directions. Les oscillations de faisceau spéculaire (**annexe 4.1.a**) correspondent à 4 mailles de films déposés.

Cette technique nous a permis de suivre le dépôt couche par couche avec des oscillations se dessinant au fur et à mesure du remplissage des couches. Grâce à cette méthodologie nous avons pu calibrer le taux de dépôt et adapter l'énergie du laser afin de conserver une vitesse de dépôt homogène pour tous les dépôts dans cette enceinte.

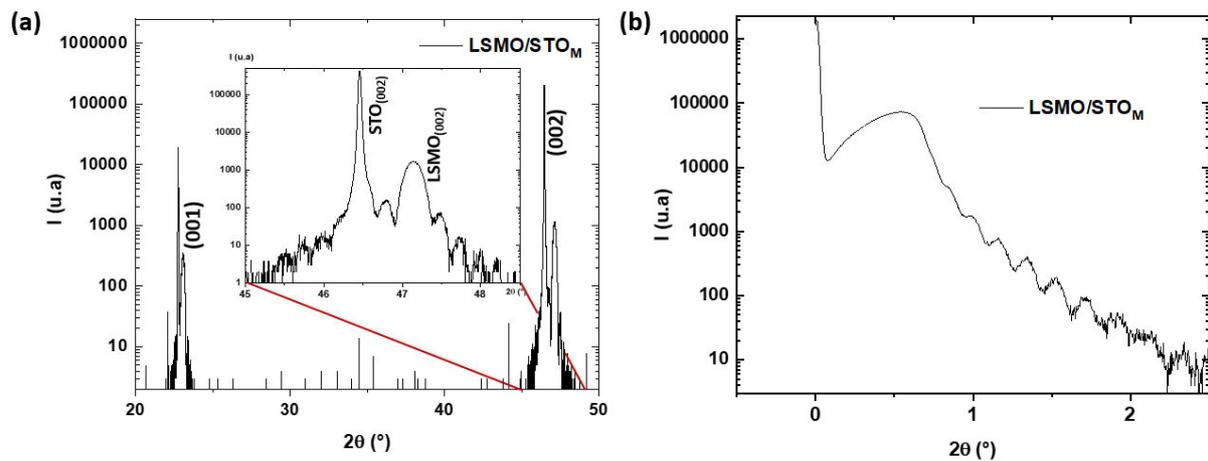
Dans un deuxième temps, par un facteur de proportionnalité, nous avons pu contrôler le taux de dépôt de notre film de LSMO pour obtenir un film de 400 Å (~ 104 mailles) <sup>[104]</sup>. L'hétérostructure ainsi obtenue pour le film de LSMO sur substrat STO monocristallin (LSMO/STO<sub>M</sub>) est représenté en **figure 4.5**.



**Figure 4.5 :** Schéma d'un dépôt de film de LSMO sur substrat STO monocristallin (LSMO/STO<sub>M</sub>).

4.1.2.a. Morphologie et structure.

L'analyse structurale par XRD, en configuration  $\theta$ - $2\theta$  a été effectuée, afin de confirmer l'épitaxie du film de LSMO sur STO (001). Le diffractogramme obtenu en **figure 4.6 a** comporte deux pics pour chaque ordre de réflexions (001) et (002). Le premier le plus intense correspond à la réflexion du substrat et le deuxième, moins intense et plus large et correspondant à celui du film. Le paramètre hors plan du film de LSMO a alors pu être déterminé :  $c=3,852 \text{ \AA}$  et est inférieur à celui du substrat ( $c=3,905 \text{ \AA}$ ).



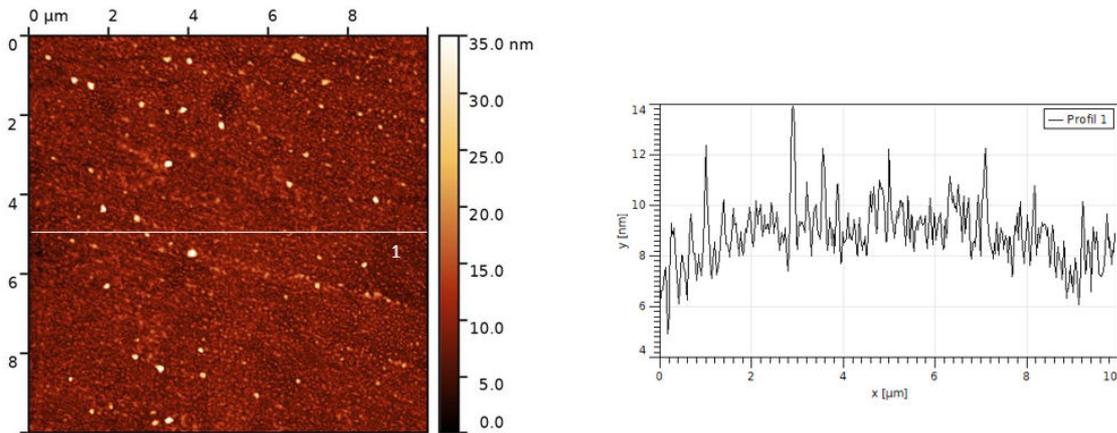
**Figure 4.6 :** Diffractogrammes XRD d'un film de LSMO monocristallin sur STO monocristallin orienté (001) (LSMO/STO<sub>M</sub>), en (a) avec en insert un zoom sur les réflexions (002) et en (b) la réflectivité (XRR).

Sur ce diffractogramme, des franges d'épaisseurs finies sont également observées autour des pics. Ces franges autour de la réflexion (002) représentées en insert, sont caractéristiques de la bonne qualité cristalline du film.

De plus, une mesure en réflectivité (XRR) a été réalisée et présentée en **figure 4.6b**, où nous observons également les franges d'épaisseurs finies permettant, grâce

à la modélisation des oscillations (voir chapitre 2, partie 2.2.1), de calculer l'épaisseur de notre film de 40 nm.

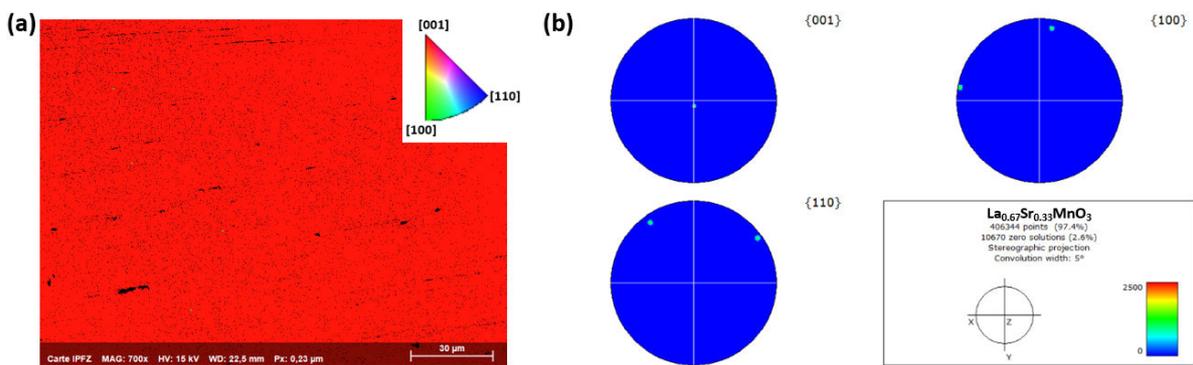
L'état de surface et la rugosité du film ont également été étudiés avec des analyses AFM (**figure 4.7**). Nous observons une surface lisse et sans rugosité sur l'image AFM avec une valeur de rugosité quadratique moyenne (RMS) de 0,380 nm comme attendu pour LSMO/ $STO_M$  avec une épitaxie selon (001) [2].



**Figure 4.7 :** Caractérisation de l'état de surface du LSMO/ $STO_M$ , par AFM.

Puis, une analyse de l'orientation du film LSMO/ $STO_M$  a été réalisée par EBSD. Le LSMO/ $STO_M$  sous forme de films minces a une structure pouvant être indexée selon une phase quadratique avec un groupe d'espace correspondant :  $I4/mmm$ .

Comme attendu pour un film de LSMO sur  $STO_M$ , la cartographie (**figure 4.8 a**) présente une orientation unique hors du plan.

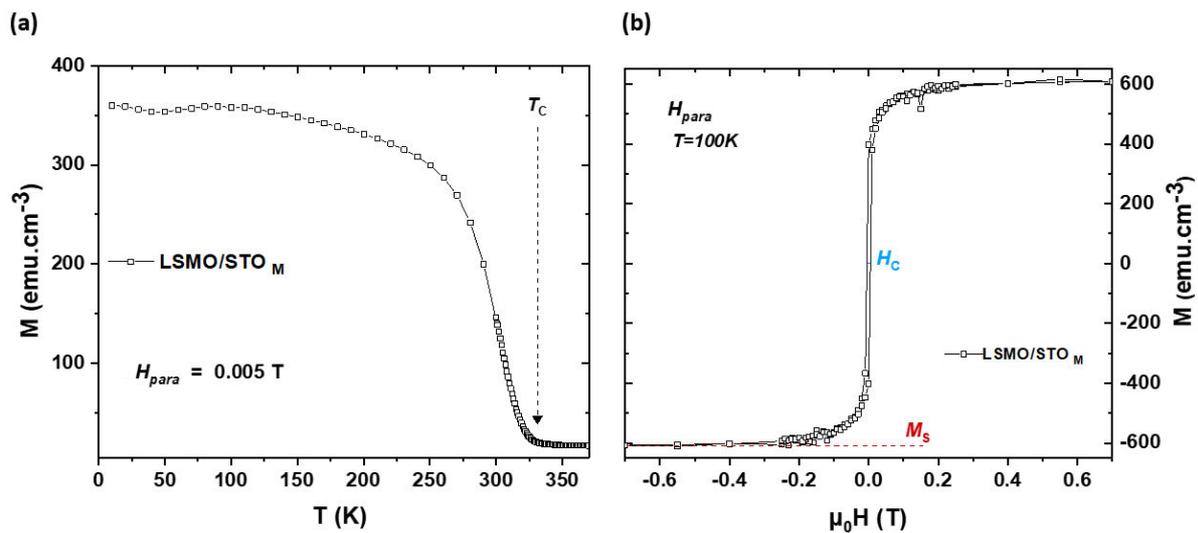


**Figure 4.8 :** Caractérisations de l'orientation de LSMO/ $STO_M$ , en (a) cartographie EBSD (+nettoyage) selon z et son triangle stéréographique standard de la phase correspondante en insert et (b) les sphères stéréographiques correspondante à la cartographie (a).

Afin de compléter cette analyse, les figures de pôles selon {001}, {011} et {111}, (**figure 4.8 b**) valident également la texturation du film selon l'orientation unique [001]. Il est à noter que cette analyse nous a permis d'enrichir la base de données de l'EBSD, avec des phases cristallographiques qui n'y étaient pas présentes.

4.1.2.b. Propriétés magnétiques et de transports.

Enfin, nous avons réalisé les mesures de magnétisme et de transport pour vérifier le comportement de notre film et les comparer avec les résultats pour les films de LSMO/STO monocristallins établis par la littérature. Les premières mesures ont été celles de l'aimantation en fonction de la température ( $M(T)$ ) et en fonction d'un champ magnétique appliqué parallèlement ( $M(\mu_0H)$ ), présentés en **figure 4.9 a et b** respectivement. La température de Curie ( $T_C$ ) se situe dans la zone de température 325-335 K. En complément de cette courbe de  $M(T)$ , pour déterminer la  $T_C$  plus précisément, la dérivée première des courbes d'aimantation ( $dM/dT$ ) a été tracée (**annexe 4.2**). Nous obtenons une  $T_C$  pour le film de LSMO/STO<sub>M</sub> de 332 K  $\pm$  0.5 K.



**Figure 4.9 :** (a) Courbes d'aimantations en fonction de la température sous un champ magnétique de 0.005 T après une descente en température sous 1 T et (b) le cycle d'hystérésis (à 100 K) avec un champ magnétique appliqué parallèlement à la surface pour LSMO/STO<sub>M</sub>.

Pour le LSMO sous forme de matériau massif, la  $T_C$  est de 370 K <sup>[136-138]</sup>. Ainsi, la  $T_C$  relevé pour le film de LSMO est inférieure à celle du matériau LSMO massif. La diminution de cette température de transition est due à la contrainte en tension du film dans le plan imposée par le substrat de STO monocristallin <sup>[139,140]</sup>.

En effet sur les mesures de diffraction (voir **figure 4.6**) le paramètre de maille hors plan  $c=3,852 \text{ \AA}$  est inférieur au paramètre du massif  $c_{\text{pseudocubique}}=3,880 \text{ \AA}$ . Cet effet va induire une distorsion de la structure du LSMO, correspondant à l'inclinaison

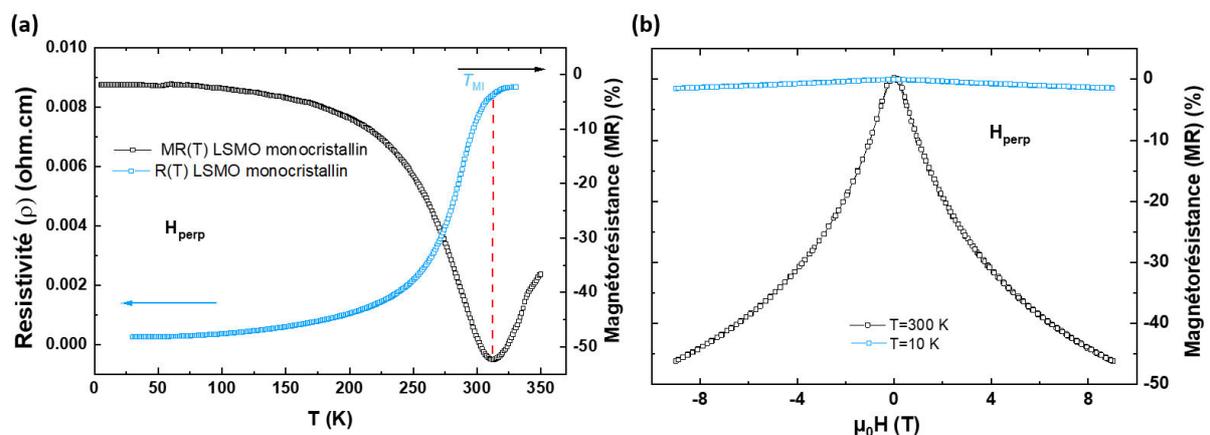
de l'angle des liaisons Mn-O-Mn et de la longueur des liaisons O-Mn <sup>[140,141]</sup>, induite par la contrainte.

Le cycle d'hystérésis, représenté sur la **figure 4.9. b**, illustre le caractère ferromagnétique du LSMO avec une ouverture de cycle pour une faible valeur de champ magnétique. Cette ouverture de cycle est assimilée au champ coercitif ( $H_c$ ) du film de LSMO/STO<sub>M</sub>, avec une valeur égale à 52 Oe (zoom en **annexe 4.3**). De plus, nous pouvons noter que la forme de ce cycle est assez abrupte, ce qui correspond à l'axe facile de retournement de l'aimantation dans le plan.

Le second paramètre visible sur cette courbe est l'aimantation à saturation ( $M_s$ ). C'est l'aimantation maximum pouvant être obtenue pour le film de LSMO, lorsque tous les moments magnétiques sont orientés dans la même direction, le long du champ magnétique appliqué. À saturation (0,7 T) nous retrouvons une valeur de 600 emu.cm<sup>-3</sup>, conforme avec ce que nous pouvons retrouver dans la littérature <sup>[2]</sup>, ce qui permet de confirmer la haute qualité de notre film de LSMO.

Deuxièmement, nous avons étudié les propriétés de transport et de magnéto-transport du LSMO/STO<sub>M</sub>, représentées sur la **figure 4.10**. La résistivité (courbe bleue) du film de LSMO (**figure 4.10 a**) décrit un comportement correspondant à un composé métallique, avec une augmentation de la résistivité en fonction de la température de 5 à 350 K.

De plus, un maximum de résistivité est illustré, correspondant à la transition métal-isolant ( $T_{MI}$ ) caractéristique de la transition magnétique d'un comportement ferromagnétique-métal à paramagnétique-isolant. Cet effet est également observé sur le maximum de magnétorésistance (MR) (courbe noire) aux alentours de 312 K. Ce pic lié à la transition magnétique métal-isolant ( $T_{MI}$ ) est très intense pour un film de LSMO monocristallin ce qui est appelé effet de magnétorésistance colossale <sup>[128]</sup>.



**Figure 4.10 :** (a) Propriétés de transport d'un film de LSMO/STO<sub>M</sub>, résistivité et magnétorésistance en fonction de la température et (b) magnétorésistance (MR) à 10 et 300 K.

La différence de température entre la transition magnétique  $T_C$  (obtenue par les mesures du magnétomètre) et électrique  $T_{MI}$  (obtenue par les mesures de transport), a été calculée d'après :

$$\Delta T = T_C - T_{MI} \quad \text{équation 4.2}$$

avec  $\Delta T$ : la différence de température entre la transition magnétique et la transition électrique ;  $T_C$  : la température de Curie et  $T_{MI}$  : la température de transition métal-isolant.

Pour un film de LSMO monocristallin, cette différence doit rester proche de zéro <sup>[133,142]</sup>. D'après les courbes (**figure 4.10. a**) nous avons seulement une légère différence entre ces deux températures de transitions, avec un  $\Delta T = 20$  K (voir **tableau 4.a en annexe 4.4**).

Les isothermes à 10 et 300 K ont été observés et les comportements des résistances en fonction du champ appliqué, de -9 T à 9 T, sont présentés sur la **figure 4.10 b**. La mesure à 10 K, ne révèle aucune variation particulière de la MR, étant donné qu'en dessous de 100 K, la MR est presque nulle pour les films monocristallins <sup>[133,143,144]</sup>. En revanche, pour une température proche de la  $T_C$ , nous constatons l'apparition de la CMR <sup>[129]</sup> atteignant jusqu'à -47 % en adéquation avec les propriétés précédemment observées (**figure 4.10 a**).

Toutes ces mesures ont permis de vérifier la qualité du LSMO sur STO avec des résultats similaires à ceux décrits dans la littérature <sup>[133]</sup>. Le **tableau 4.a en annexe 4.4** résume toutes les valeurs des grandeurs physiques déterminées pour ce film de LSMO/STO<sub>M</sub>. Ce tableau reste la référence de la caractérisation des films LSMO/STO<sub>M</sub> et nous servira tout au long des différentes études autour du LSMO.

### *Conclusions :*

*Cette première partie a démontré les bonnes conditions de dépôts par PLD du LSMO sur STO monocristallin. Les propriétés cristallographiques et physiques obtenues sont conformes à la littérature pour le LSMO monocristallin. Le LSMO étant très sensible (magnétorésistance colossale et températures de transitions) aux stimuli externes (champ magnétique et températures), il est idéal pour tester nos différents substrats non-conventionnels. Nous allons maintenant étudier l'impact de ces derniers avec la multiplicité des orientations polycristallines ou la texturation des nanofeuillets sur les films de LSMO.*

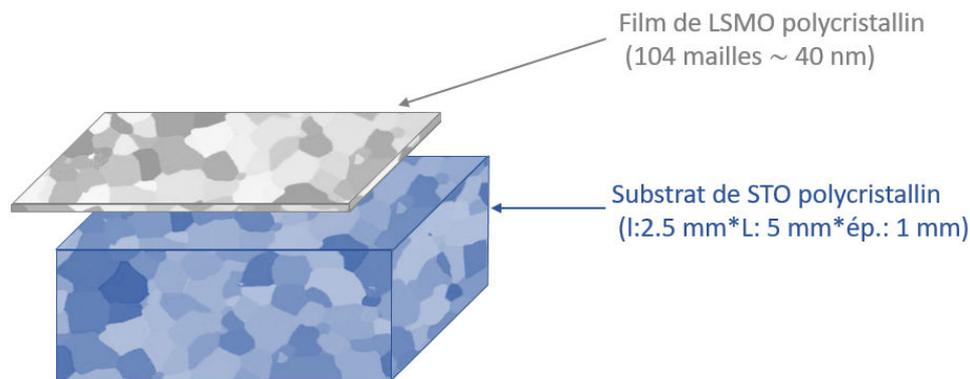
## 4.2 Film de LSMO sur substrats non-conventionnels

Les films de LSMO ont été déposés sur nos substrats non-conventionnels. Nous commencerons par les dépôts réalisés sur substrats polycristallins puis sur les nanofeuillets de germination.

Les substrats polycristallins composés d'une multitude de grains qui agissent individuellement comme autant de substrats monocristallins vont engendrer une multitude de grains dans le film avec leurs orientations correspondantes. La partie suivante détaillera l'impact de la polycristallinité sur les caractéristiques structurales et les propriétés des films de LSMO.

### 4.2.1. Films LSMO sur STO polycristallins

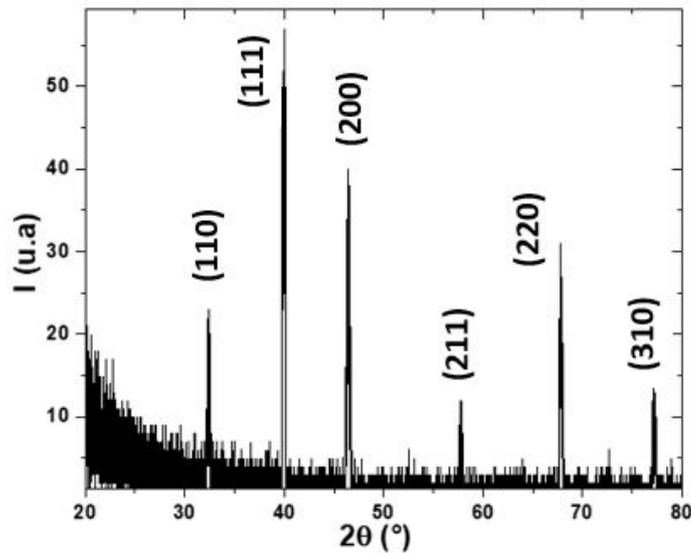
Le LSMO a été déposé sur les substrats de STO polycristallins par PLD avec les mêmes conditions de dépôt que celles optimisées précédemment pour le dépôt de LSMO sur STO<sub>M</sub>. La **figure 4.11** présente un schéma représentatif de cette hétérostructure, LSMO sur STO polycristallin (LSMO/STO<sub>P</sub>).



**Figure 4.11** : Schéma d'un échantillon de LSMO polycristallin sur STO polycristallin (LSMO/STO<sub>P</sub>).

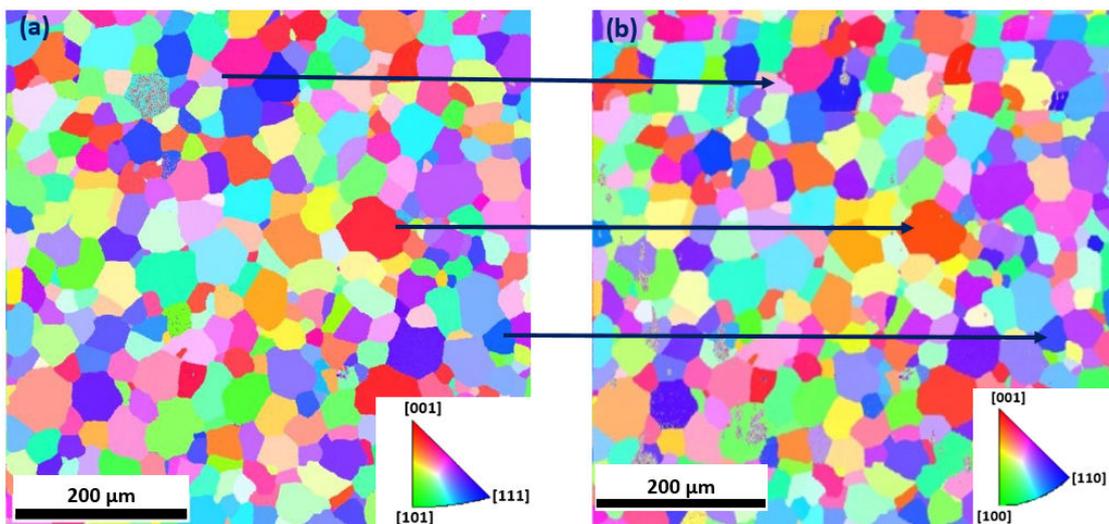
#### 4.2.1.a. Morphologie et structure.

Tout d'abord, une mesure de XRD à incidence rasante (GIXRD) a été effectuée et présentée en **figure 4.12**. Sur ce diffractogramme nous observons plusieurs pics qui ont été indexés avec une phase cubique  $P m\bar{3}m$ . Cependant, il faut rester vigilant car les pics observés peuvent être assimilés aux deux matériaux, le film et le substrat. Les deux étant polycristallins, le signal du substrat ne va pas totalement disparaître même avec un angle d'incidence de RX très faible.



**Figure 4.12 :** Diffractogramme GIXRD du LSMO sur STO polycristallin avec une taille de grain de 7  $\mu\text{m}$ , avec un faisceau incident  $\theta = 0.5^\circ$ .

Afin d'étudier plus en détail la microstructure, les mesures EBSD ont été effectuées sur ces films polycristallins, dans la même zone que celle réalisée précédemment sur les substrats afin d'étudier la relation d'orientation entre les films et les substrats polycristallins. La **figure 4.13** présente la cartographie (a) EBSD du substrat de STO vierge (granulométrie moyenne de 45  $\mu\text{m}$ ) et (b) la même zone après le dépôt de LSMO. Les cartographies EBSD ont été réalisées avec différentes phases cristallographiques pour STO et LSMO. Pour la détermination de l'orientation des grains, le STO a été analysé avec la phase cubique :  $P m\bar{3}m$  et la phase quadratique :  $I 4/mmm$  pour LSMO.

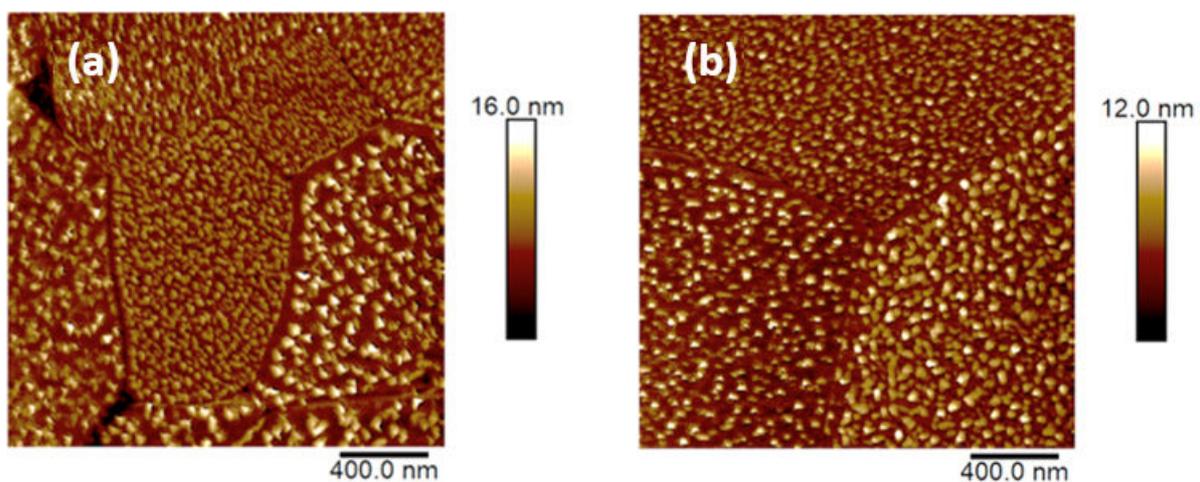


**Figure 4.13 :** Cartographies EBSD (a) d'un substrat de STO avec une taille moyenne de grain de 45  $\mu\text{m}$  et (b) avec dépôt de film de LSMO (40 nm d'épaisseur). Le triangle stéréographique standard pour (a) la phase cubique et (b) pour la phase quadratique sont représentés en insert de chaque figure.

Nous pouvons observer sur ces cartographies une forme et une couleur similaires pour chaque grain, ainsi nous concluons à une croissance grain (du film) sur grain (du substrat) avec une seule orientation par grain. Ce résultat est alors en parfait accord avec les études précédemment réalisées sur d'autres hétéroépitaxies réalisées avec une même épaisseur (de 40 nm) de film [23,24].

Par la suite, ayant toutes les orientations cristallines présentes dans nos films, les différentes morphologies de surface ont pu être étudiées avec l'AFM (**figure 4.14**). Contrairement aux micrographies MEB ou EBSD, tous les grains sont observables même pour la taille moyenne de grain de 2  $\mu\text{m}$  par AFM. Ainsi nous présentons une surface pour un échantillon avec une taille de grain de 2  $\mu\text{m}$  et 45  $\mu\text{m}$  (voir **figure 4.14 a et b** respectivement). Chaque image est établie sur une zone restreinte afin de montrer le maximum de détail. Pour une taille de grains de 45  $\mu\text{m}$ , nous avons focalisé l'image sur un point triple (la jonction entre trois grains).

Ces images montrent les joints de grains avec un petit espace entre les grains adjacents. L'analyse de la zone intergrain montre une largeur de 7 à 40 nm (voir **annexe 4.5**) avec une profondeur jusqu'à 5 nm. De plus, de petites nanostructures d'une taille de 4 à 7 nm de hauteur apparaissent dans la zone intragrain, en fonction de l'orientation de chaque grain. La valeur de rugosité RMS de chaque grain est d'environ 2,5 nm, ce qui indique une croissance régulière du film sur chaque grain. De plus, à cette échelle, certaines porosités entre les grains peuvent être observées (voir **figure 4.14 a**) qui résultent probablement du processus de frittage.



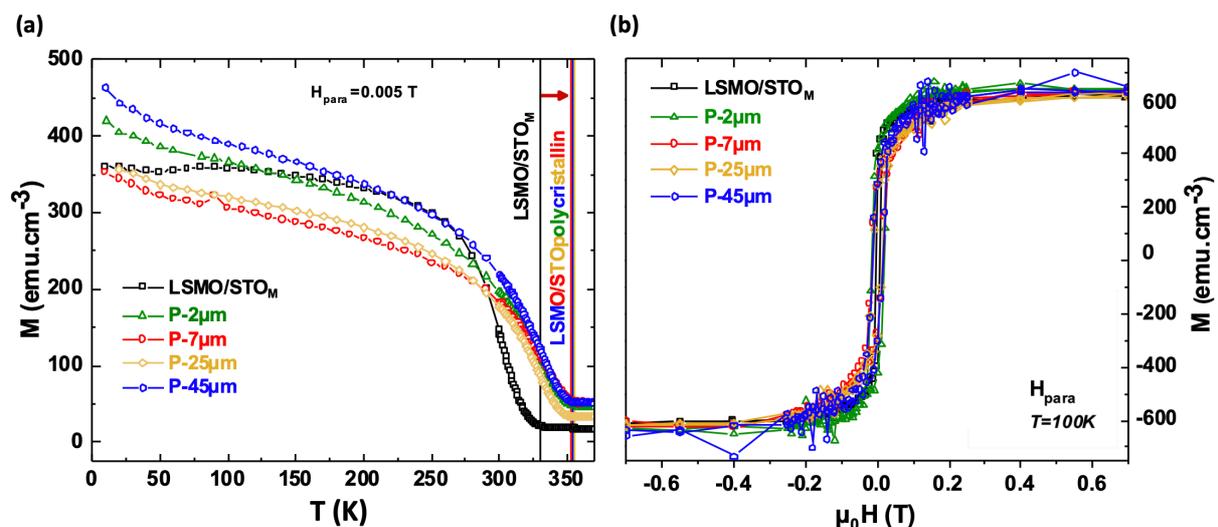
**Figure 4.14** : Images AFM de films de LSMO polycristallins, avec une taille moyenne de grains de (a) 2  $\mu\text{m}$  et (b) 45  $\mu\text{m}$ .

## 4.2.1.b. Propriétés magnétiques

Les caractérisations magnétiques des films de LSMO sont présentées sur les **figures 4.15**. Les différentes courbes, verte, rouge, jaune et bleue correspondent aux différents films respectivement sur les différents substrats de STO polycristallins de taille moyenne de grain de 2  $\mu\text{m}$ , 7  $\mu\text{m}$ , 25  $\mu\text{m}$  et 45  $\mu\text{m}$ . Par comparaison, le LSMO sur STO monocristallin (courbe noire, LSMO/STO<sub>M</sub>) a été ajoutée.

La dépendance de l'aimantation en fonction de la température (**figures 4.15 a**), présente une  $T_c$  plus élevée pour les films polycristallins que pour le film LSMO/STO<sub>M</sub> (332 K,  $\pm 0.5$  K). Les dérivées premières pour la détermination de ces différentes températures de transition sont présentées en **annexe 4.2** et montrent une valeur commune autour de 354 K ( $\pm 0.5$  K), approchant du LSMO en matériau massif (370 K). Ceci peut s'expliquer par un relâchement des contraintes lors de la croissance du LSMO sur substrat de STO polycristallin <sup>[137]</sup>. En effet, le substrat monocristallin qui ne possède pas de joints de grains, exercera une contrainte supérieure sur le film.

Cependant, il est à noter que la même  $T_c$  est observée pour les différentes tailles de grains des substrats polycristallins. Ainsi il semblerait que quelle que soit la taille de ces grains on observe le même régime de contrainte.



**Figure 4.15 :** (a) Courbes d'aimantation en fonction de la température sous champ magnétique de 0.005 T après une descente en température sous 1 T et (b) cycles d'hystérésis (à 100 K) avec un champ appliqué parallèlement à la surface des films. Films de LSMO sur STO monocristallin (courbe noire ; LSMO/STO<sub>M</sub> et sur STO polycristallins avec différentes tailles de grain : 2  $\mu\text{m}$  courbe verte : P-2 $\mu\text{m}$ , courbe rouge : 7 $\mu\text{m}$ , 25  $\mu\text{m}$  courbe jaune : P-25 $\mu\text{m}$ , courbe bleue : 45 $\mu\text{m}$ .

Les isothermes d'aimantations en fonction du champ magnétique appliqué parallèlement au plan du film ( $M(\mu_0H)$ ) à 100 K sont représentées sur la **figure 4.15 b** (et en **annexe 4.3**). Dans tous les films polycristallins, le champ coercitif ( $H_c \sim 140$  Oe, voir tableau **4.b** en **annexe 4.4**) est plus élevé que dans le film monocristallin

( $H_c = 52$  Oe). Cette augmentation du champ coercitif est observée pour les échantillons polycristallins dû à la présence des joints de grains. Ils vont ainsi agir comme une barrière énergétique en bloquant le retournement des domaines magnétiques <sup>[143,145]</sup> et nécessiter une énergie supérieure pour le retournement de l'aimantation.

De plus, les films présentent une aimantation à saturation ( $M_s$ ) autour 610-630 emu.cm<sup>-3</sup> (voir tableau **4.b en annexe 4.4**) du même ordre que celle du film monocristallin <sup>[2]</sup>. Ainsi, ces valeurs nous permettent de confirmer la haute qualité cristalline de nos films de LSMO polycristallins. De surcroît, la granulométrie (et donc le nombre de joints de grains) influe peu sur les  $M_s$ .

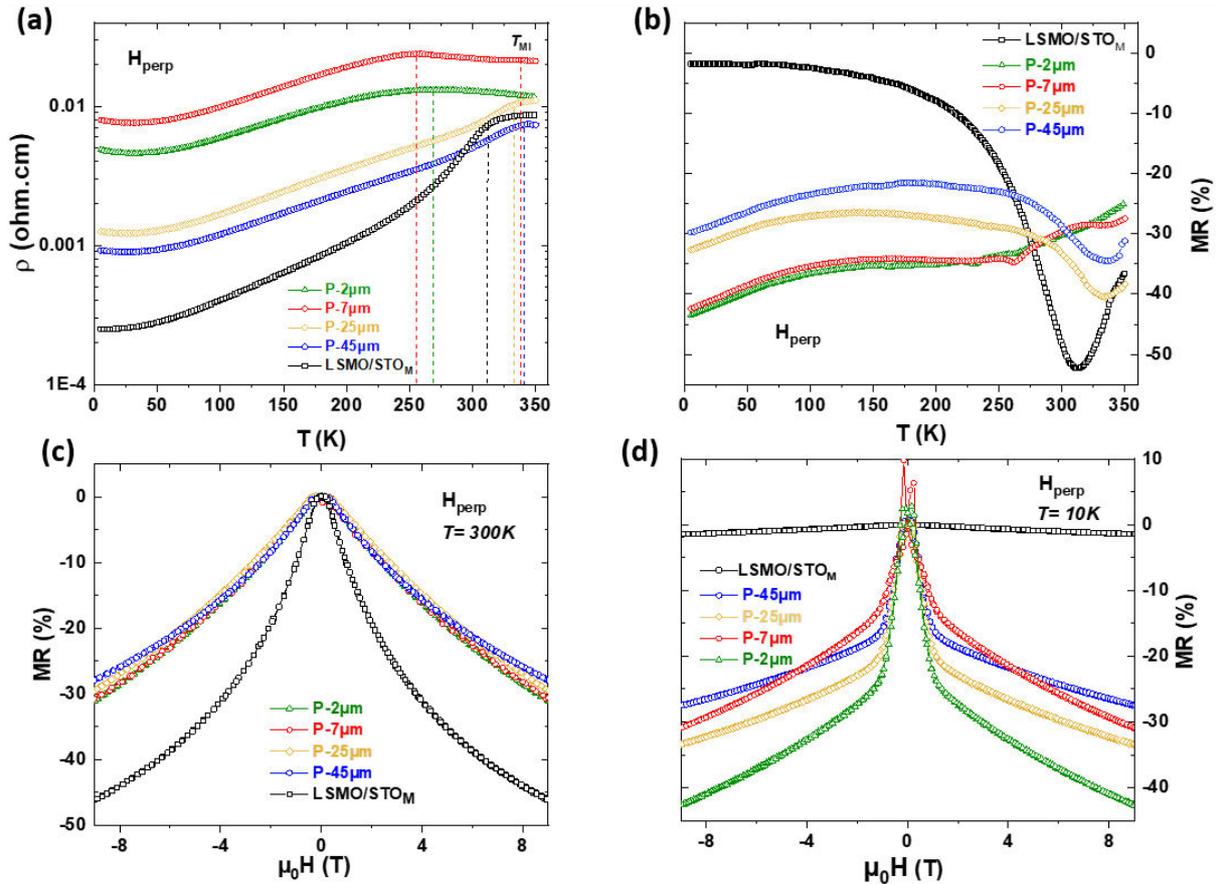
La croissance grain sur grain du LSMO sur STO polycristallin permet donc de reproduire une bonne qualité de films avec d'excellentes propriétés magnétiques et une  $T_c$  supérieure au film monocristallin.

### 4.2.1.c. Propriétés de transports

#### 1. Résistivité et magnétorésistance

La résistivité et la magnétorésistance des échantillons polycristallins sont représentées sur la **figure 4.16**. À température ambiante, les résistivités (**figure 4.16 a**) des films polycristallins pour des tailles de grains de 25 et 45  $\mu\text{m}$  sont relativement proches du film monocristallin. Cependant à plus basse température, les films polycristallins présentent une baisse de résistivité plus faible comparativement à la valeur atteinte pour le LSMO/STO<sub>M</sub>.

De plus, la diminution de la taille des grains (échantillons avec une taille de grains de 2 et 7  $\mu\text{m}$ ) montre des valeurs de résistivité des films plus élevées (voir tableau **4.b en annexe 4.4**), comme prévu en raison de la perturbation croissante du transport électronique par le désordre généré dans les joints de grains. Ainsi, plus les grains sont petits, plus la densité des joints de grains est élevée, plus le désordre est important et donc plus la résistivité en est augmentée.



**Figure 4.16 :** (a) Résistivité et (b) magnétorésistance en fonction de la température mesurée avec un champ magnétique (9 T) appliqué perpendiculairement à la surface et magnétorésistance à (c) 300 K et (d) 10 K des films de LSMO déposés sur STO polycristallins avec différentes tailles de grains : 2  $\mu\text{m}$ , 7  $\mu\text{m}$ , 25  $\mu\text{m}$  and 45  $\mu\text{m}$  (courbes de couleurs) et sur STO monocristallin (courbe noire).

En ce qui concerne les valeurs inférieures à 50 K, nous observons également un minimum de résistivité pour les films LSMO polycristallins. Cet effet n'est pas présent pour les films déposés sur des substrats monocristallins. La nature de cet effet dépend du champ magnétique appliqué sur l'échantillon. En effet, nous pouvons observer que lorsqu'un champ magnétique (9 T) est appliqué, ce minimum de résistivité, lié à la présence des joints de grains <sup>[145,146]</sup>, se décale vers des températures plus basses, jusqu'à s'aplatir complètement (voir **annexe 4.6**).

Deux modèles basés sur la localisation électronique ont été proposés pour expliquer l'apparition de ce minimum de résistivité dans le domaine des basses températures observé pour d'autres manganites <sup>[146–150]</sup> :

- ☼ Le premier modèle est un effet de blocage de Coulomb lié à une faible localisation et à une forte interaction électron-électron dans un état métallique désordonné. Les porteurs de charge localisés doivent franchir la barrière de Coulomb pour passer d'un grain à l'autre. Avec la réduction des tailles de grain, la contribution de la barrière de Coulomb augmente et conduit à une augmentation plus forte de la résistivité. Cet effet devient prépondérant pour des très petites tailles de grains (inférieures à 50 nm) <sup>[146]</sup>.

- ⊗ Le deuxième modèle consiste en la contribution de l'effet tunnel intergranulaire polarisé en spin entre les grains couplés antiferromagnétiquement à travers les joints de grains <sup>[148]</sup>. Le transport à travers les joints de grains est sensible au champ magnétique. Sous un champ externe nul, les grains voisins s'alignent de telle sorte que les porteurs de charge des grains ont des spins opposés et restent immobiles. Une telle interaction antiferromagnétique se traduit par un espace entre les porteurs de charge des grains voisins. Avec l'augmentation de la température, les grains se réorientent et les porteurs ont suffisamment d'énergie pour franchir la barrière (la résistance diminue). L'application du champ magnétique externe force les grains à s'orienter de telle sorte que le porteur de spin des grains voisins s'aligne favorablement pour réduire l'écart énergétique. Selon ce modèle, le minimum de résistivité devrait s'aplatir progressivement avec l'augmentation du champ magnétique et disparaître pour un certain champ magnétique donné.

Nous retenons ce dernier modèle car il traduit ce que nous observons, c'est-à-dire un aplatissement de la courbe de résistivité lors de l'application d'un champ magnétique à 9 T (voir **annexe 4.6**).

Enfin, proche de la température ambiante, nous constatons un maximum de résistivité (comme précédemment observé pour le film monocristallin ( $T_{MI}=312$  K) présent sur tous les films de LSMO polycristallins (voir tableau **4.b en annexe 4.4**). Néanmoins, ce maximum de résistivité qui correspond à la transition métal-isolant apparaît autour de 335-338 K pour les films ayant grande taille de grains (25 et 45  $\mu\text{m}$ ) et il se décale vers les plus basses températures ( $\sim 260$  K) pour les films avec une petite taille de grain (2 et 7  $\mu\text{m}$ ). Ce même effet est observé sur la dépendance de la magnétorésistance (MR) en fonction de la température (voir **figure 4.16 b**). Ce pic de MR autour de la température ambiante est dû à l'effet de magnétorésistance colossale (CMR) provenant de l'ordre des spins à la transition ferromagnétique. Sur cette figure, le pic est plus intense pour le film monocristallin, mais est également observé dans les films polycristallins. De plus, avec une granulométrie décroissante ce pic devient moins intense et se décale vers les basses températures.

Pour chaque échantillon, la différence de température :  $\Delta T = T_C - T_{MI}$  a été calculée (voir tableau **4.b en annexe 4.4**). Rappelons que dans un film de LSMO monocristallin parfait, cette différence doit rester proche de zéro <sup>[133,142]</sup>. Pour les films de granulométrie de 25 et 45  $\mu\text{m}$ ,  $\Delta T$  reste faible respectivement de 19 K et 16 K, mais pour les échantillons de granulométrie de 7  $\mu\text{m}$  ou 2  $\mu\text{m}$ , l'intensité du pic diminue et se déplace vers des températures plus basses ( $\Delta T_{2\mu\text{m}} = 86$  K).

### 2. Magnétorésistance colossale : CMR

Une deuxième contribution à la MR peut être observée en dessous de  $T=200$  K pour les films polycristallins. Contrairement à l'échantillon monocristallin (voir partie

4.2.1.b) et (**figure 4.16 b**) une amplitude élevée de l'ordre de -30 à -45 % est observée pour les films polycristallins à basse température.

Afin d'étudier ces phénomènes plus en détails, la dépendance de la MR en fonction du champ magnétique a été mesurée à 300 K (**figure 4.16 c**) et à 10 K (**figure 4.16 d**). Les courbes isothermes, à 300 K, confirment les propriétés de CMR des films de LSMO polycristallins. Comparées aux films monocristallins (CMR=-47%) les valeurs de CMR sont plus faibles, entre -28 et -31 % (voir tableau **4.b en annexe 4.4**) restent importantes, confirmant les précédents résultats de la **figure 4.16 b**.

### 3. Magnétorésistance à faible champ : LFMR

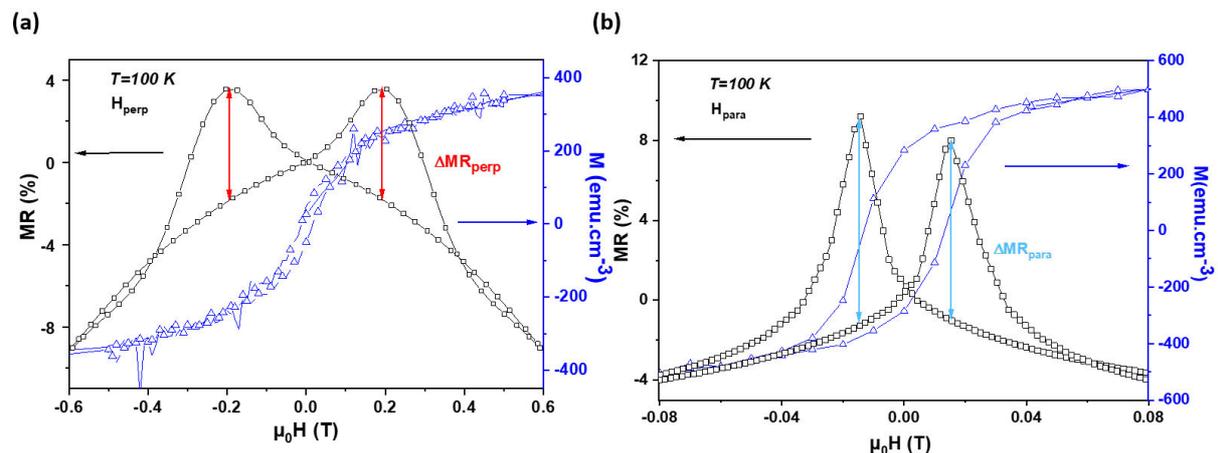
Pour les courbes enregistrées à 10 K (**figure 4.16 d**), nous pouvons constater également une variation abrupte de la MR pour un champ magnétique inférieur à 1 T. Ce comportement est connu sous le nom de magnétorésistance à faible champ (LFMR) [2,143,151,152] et est observé pour différents types de films minces de LSMO polycristallins ou nanocomposites [153-155]. Cet effet de LFMR augmente lorsque le nombre de joints de grains augmente et donc que la taille des grains diminue. La valeur la plus élevée est observée pour les films de LSMO polycristallins de 2  $\mu\text{m}$ , atteignant -24 % (voir tableau **4.b en annexe 4.4**). Cet effet de LFMR a pu être détecté jusqu'à des températures assez élevées de 230 K (voir **annexe 4.8**). Ce phénomène de LFMR, montre une sensibilité élevée de la résistivité aux faibles champs magnétiques et peut être alors utilisée pour les applications telles que les détecteurs à faible champ magnétique [156].

Comparativement à d'autres travaux, les valeurs de LFMR observées pour nos films polycristallins (voir tableau **4.b en annexe 4.4**) sont très proches de celles obtenues pour les nanocomposites et plus précisément pour les films minces de nanocomposites alignés verticalement (VAN). Ces VAN sont un mélange de phases cristallines auto-organisées par exemple  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}:\text{CeO}_2$ . Ce composé peut atteindre une LFMR de -21 % à 20 K (avec  $H=1$  T) [152]; un autre exemple pour  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}:\text{ZnO}$ , où la LFMR atteint également environ -20 % [157-159]. Récemment, grâce à l'insertion d'atomes intercalés dans la matrice, l'effet LFMR atteint des valeurs encore plus élevées  $\sim -37\%$  autour de 110 K (sous  $H=1$  T) [160].

Notre approche CSE, utilisant des substrats polycristallins, permet donc d'atteindre des résultats similaires aux études existantes avec un moyen de synthèse des films plus simple (mêmes conditions de dépôt que sur substrats monocristallins). En effet, un seul dépôt de film de LSMO polycristallin est suffisant et ne requiert aucun traitement post dépôt, tel qu'un recuit ou la synthèse de structures additionnelles plus complexes, tels que les VAN. Par ce procédé, nous avons ainsi réussi à obtenir un film avec une faible taille de grains (2  $\mu\text{m}$ ) combinant à la fois de bonnes propriétés magnétiques ( $T_c$ ,  $H_c$  et  $M_s$ ) et des valeurs élevées de magnétorésistance (CMR et LFMR).

## 4. Effet d'hystérésis de la magnétorésistance à très faible champ

Pour compléter ces analyses de LFMR, des mesures de MR ont été réalisées à très faible champ magnétique (inférieur à 0,5 T) (voir **figure 4.17**). Un effet supplémentaire est observé avec une forme « d'effet papillon » correspondant à une hystérésis de MR, non présent pour le film monocristallin (voir **figure 4.16 d**).



**Figure 4.17 :** Magnétorésistance et aimantation du film de LSMO/STO<sub>p</sub> avec une taille de grains de 2 µm (à 100 K), en fonction du champ magnétique appliqué (a) perpendiculairement et (b) parallèlement à la surface du film.

Dans les films LSMO/STO<sub>p</sub>, les différentes orientations cristallines présentes dans les grains conduisent à un désalignement des directions de spin, dominé par l'orientation locale de l'axe magnétique. Lorsque le champ magnétique augmente, l'aimantation individuelle de chaque grain s'aligne progressivement avec le champ magnétique externe appliqué. Ainsi, les charges mobiles peuvent se déplacer plus facilement d'un grain à l'autre, réduisant la résistance électrique.

Cette hystérésis de MR est liée au retournement de l'aimantation des grains. Cet effet est bien visible sur **la figure 4.17** par la comparaison des boucles de magnétorésistance et d'hystérésis à partir de mesures magnétiques obtenues pour le même échantillon.

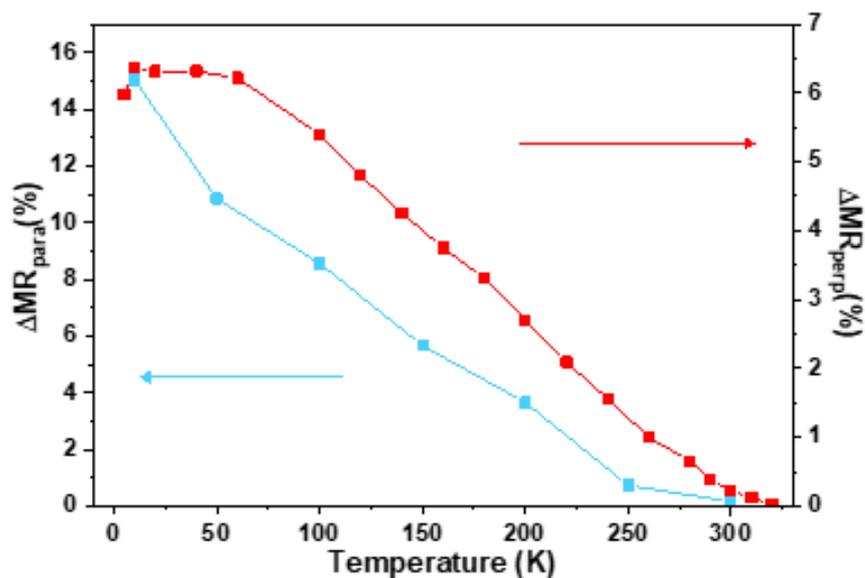
De plus, la fine couche de LSMO favorise une anisotropie de forme avec une aimantation facile dans le plan. Cette anisotropie de forme est bien visible sur **la figure 4.17 a et b** et conduit à une hystérésis magnétique dure selon l'axe difficile d'aimantation (**a**) obtenue pour un champ magnétique appliqué perpendiculairement à la surface du film et un retournement facile de l'aimantation en (**b**) avec un champ magnétique appliqué dans le plan du film. Le même effet est observé sur la magnétorésistance avec un maximum de MR à 0,2 T pour un champ magnétique appliqué perpendiculairement à la surface du film (voir **figure 4.17 a**) et 0,014 T

(=140 Oe) pour un champ magnétique appliqué dans le plan du film, correspondant également au champ coercitif du film (**figure 4.17 b**) [1,143,161–167].

Sur cet effet de la MR, le changement de réorientation magnétique des grains se traduit par une amplitude plus élevée dans le plan, avec des pics (maximum de MR) étroits correspondant à une forte sensibilité à de faibles champs magnétiques entre - 0,014 et 0,014 T.

Ces propriétés de MR des films CSE ne sont donc pas isotropes comme elles le seraient dans des films polycristallins plus épais [162,168], et elles dépendent de la direction du champ magnétique appliqué. Cet effet peut être intéressant pour le développement de capteurs magnétiques orientés [156], permettant de déterminer non seulement l'intensité du champ magnétique mais aussi son orientation par rapport au capteur.

Enfin, pour évaluer la dépendance à la température de cet effet pour le film de LSMO/STO<sub>P</sub> avec une taille de grain de 2 μm, les variations de MR ont été extraites (**figure 4.18**) pour les configurations avec un champ magnétique appliqué perpendiculaire et parallèle à la surface. Le ΔMR correspond à la différence de la MR dans les deux branches différentes (champ magnétique croissant et décroissant, voir **annexe 4.7**) au point maximum de l'effet papillon de la MR comme indiquée par les flèches rouges et bleues respectivement sur la **figure 4.17 a et figure 4.17 b**.



**Figure 4.18** : Magnétorésistance maximale du film LSMO avec une granulométrie de 2 μm mesurée avec un champ magnétique appliqué perpendiculairement (ligne rouge) et parallèlement (ligne bleue) à la surface.

Pour les deux configurations (**figure 4.18**), la diminution de ΔMR est similaire avec un effet toujours visible jusqu'à 300 et 325 K. A notre connaissance, ces valeurs

de MR obtenues pour ces films sont les valeurs les plus importantes rapportées dans la littérature [1].

Ces résultats obtenus nous permettent également de pouvoir proposer une hypothèse sur l'origine de la LFMR et de l'effet d'hystérésis de MR dans nos films polycristallins de LSMO. En effet, ces deux effets sont liés à la polycristallinité et spécifiquement à une faible taille des grains de nos films.

Une première contribution possible est la multiplication du nombre de joints de grains dans le film et donc d'un nombre élevé d'interfaces intergrains qui joue un rôle de barrières de diffusion pour le transport des porteurs de charge. Une deuxième contribution possible est à l'inverse un effet intragrain, liée à une modification de la taille et de l'orientation des domaines magnétiques. Parmi ces deux contributions, il nous est difficile de définir clairement laquelle est prédominante. Cependant, nous constatons que cet effet d'hystérésis de MR (pour  $H_{\text{perpendiculaire}} < 0,5 \text{ T}$ ) est présent jusqu'à 325K alors que l'effet de LFMR (pour  $H_{\text{perpendiculaire}} < 1 \text{ T}$ ) n'est présent que jusqu'à 230K. Ceci nous conforte dans l'idée que le phénomène intergrain est plutôt lié à l'effet LFMR ( $H_{\text{perpendiculaire}} < 1 \text{ T}$ ). A l'inverse, la  $T_C$  élevée nous indique que le phénomène intragrain serait responsable de l'effet d'hystérésis de la MR[1].

### *Conclusions :*

*Selon l'approche CSE, les films minces de LSMO polycristallins ont été déposés sur les substrats de STO polycristallins en utilisant la technique PLD. La taille des grains des films correspond à la taille des grains des substrats, nous avons pu étudier l'influence du caractère polycristallin et de la densité des joints de grains sur les propriétés de magnéto-transport des films. Ainsi, nous avons mené une étude complète de la structure et de la morphologie de ces films, dans lesquels nous avons confirmé une croissance grain sur grain, une bonne épitaxie locale, une température de Curie à 354 K et une aimantation à saturation compatible avec celle mesurée sur monocristaux, démontrant ainsi la bonne qualité de nos films avec l'approche CSE.*

*L'effet de LFMR a été constaté jusqu'à des températures de 230 K, pour le film avec le plus grand nombre de joints de grain. De plus, une grande anisotropie de la MR a été observée par rapport à la direction du champ magnétique appliqué perpendiculairement ou parallèlement à la surface. La présence de l'effet d'hystérésis de MR de 5 K jusqu'à température ambiante a confirmé cette anisotropie magnétique.*

*Ainsi, ces films de LSMO polycristallins nous ont permis d'améliorer (présence de CMR, LFMR et effet papillon) et de contrôler les propriétés de magnéto-transport de nos matériaux, révélant l'influence des tailles de grains sur les propriétés physiques de nos films. L'approche CSE ouvre de nouvelles perspectives pour les oxydes fonctionnels de manganite en électronique ou en spintronique rendant envisageables des applications telles que les capteurs magnétiques haute résolution à faible champ.*

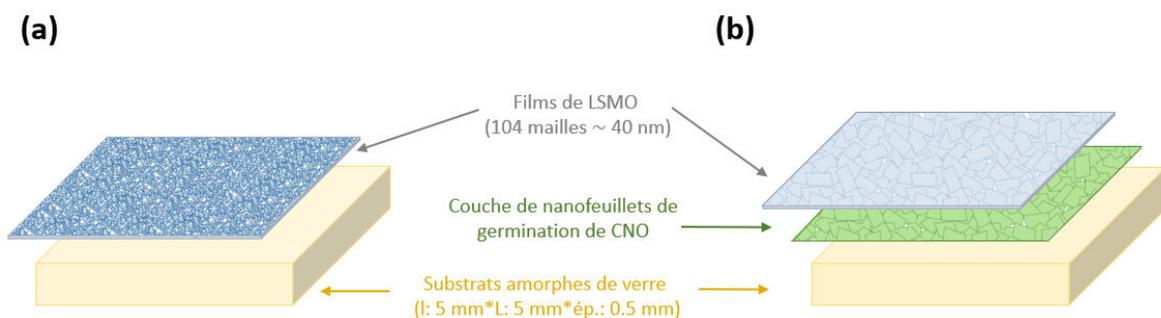
#### 4.2.2. Films LSMO sur substrats amorphes recouverts de nanofeuillets

La deuxième étude réalisée va nous permettre d'étudier la croissance et les propriétés du LSMO sur les substrats amorphes recouverts de nanofeuillets de germination. Ce travail a fait l'objet d'une publication « Textured Manganite Films Anywhere » dans ACS interface <sup>[169]</sup>.

Comme décrit précédemment nous avons utilisé les nanofeuillets de  $[\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$  (CNO) comme couche de germination pour nos films d'oxydes fonctionnels. L'utilisation des nanofeuillets de CNO est adaptée pour la croissance de film de LSMO car ce sont tous deux des pérovskites et leurs paramètres de maille sont relativement proches.

En utilisant les mêmes conditions de dépôt par PLD que précédemment (voir *tableau 4.1*), les films de LSMO ont été déposés sur les nanofeuillets.

Nous avons effectué une étude comparative des films de LSMO sur substrat de verre avec l'utilisation de nanofeuillets de germination de CNO (appelés LSMO/CNO/verre) et sans nanofeuillets (appelés LSMO/verre). Les deux empilements sont représentés schématiquement sur la *figure 4.19*.



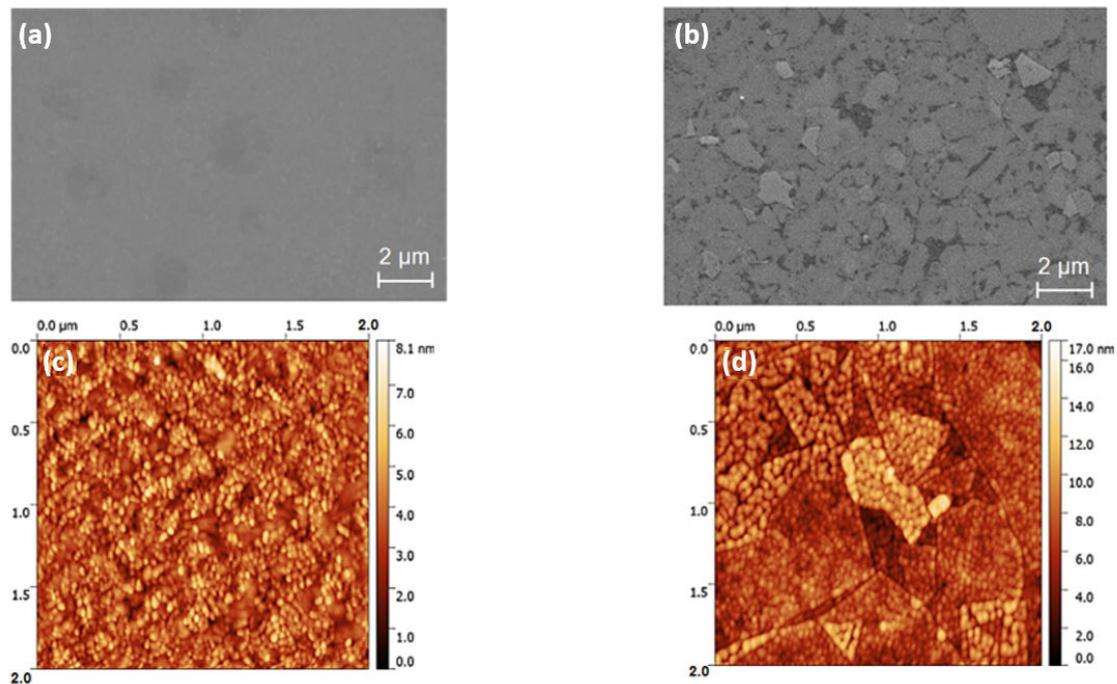
**Figure 4.19** : Schémas de dépôts de film de LSMO sur (a) un substrat de verre (LSMO/verre) et (b) sur un substrat de verre avec l'ajout d'une couche de nanofeuillets de germination de CNO (LSMO/CNO/verre).

Nous allons étudier la formation de domaines cristallisés de ces deux films de LSMO. Nous commencerons par les caractérisations morphologiques et structurales des films de LSMO puis nous nous intéresserons à leurs propriétés magnétiques et de transport.

##### 4.2.2.a. Morphologie et structure.

La *figure 4.20* montre les micrographies MEB et les images AFM pour les films de LSMO/verre (*a et c*) et sur LSMO/CNO/verre (*b et d*).

Nous pouvons observer sur la micrographie MEB, une surface plane et homogène pour l'échantillon de LSMO/verre. Au contraire, la micrographie de LSMO/CNO/verre, montre une mosaïcité particulière due à la juxtaposition des nanofeuillets. La taille de la mosaïque du film LSMO correspond à la taille des nanofeuillets comprise entre 100 nm et 2  $\mu\text{m}$  (comme étudié précédemment 3.3.2).



**Figure 4.20 :** (a et b) Micrographies MEB et (c et d) images AFM des films de LSMO déposés (a et c) sur un substrat verre (LSMO/verre) et (b et d) sur un substrat verre recouvert de nanofeuillets (LSMO/CNO/verre). Adaptée de [169].

Les zones plus sombres bien délimitées entre les nanofeuillets (**figure 4.20 b**) correspondent au LSMO déposé sur des zones de substrat sans nanofeuillets. L'analyse de la micrographie permet d'identifier un taux de recouvrement du substrat par les nanofeuillets de 90 %. Ainsi, 10 % de la surface du verre est recouverte directement par le LSMO.

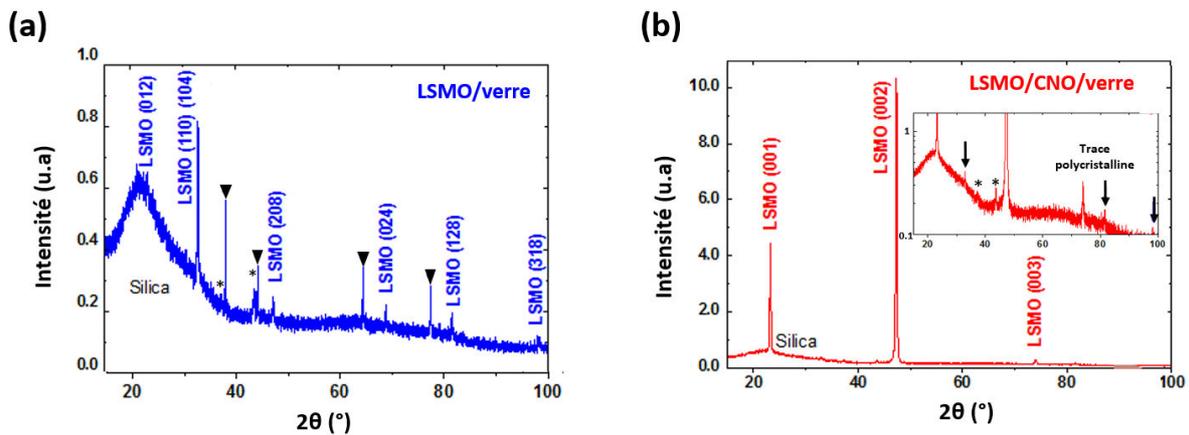
Pour mieux comprendre la morphologie des films de LSMO, des images AFM de 2 x 2  $\mu\text{m}$  correspondant aux films LSMO/verre et LSMO/CNO/verre sont représentées respectivement sur la **figure 4.20 c et d**. Pour le LSMO/CNO/verre nous constatons des nanofeuillets juxtaposés les uns à côté des autres, avec de petits chevauchements à certains endroits.

Les images AFM nous ont également permis de quantifier la rugosité de surface avec une RMS de 0,70 nm pour le film de LSMO/verre. Cette valeur est attribuée à une rugosité apparente provenant du substrat de verre. Nous obtenons une valeur RMS de 0,47 nm pour la rugosité de l'échantillon de LSMO/CNO/verre montrant ainsi l'effet atténuateur des nanofeuillets sur la rugosité.

Enfin, les surfaces des deux échantillons présentent de petits grains discernables par AFM, avec une taille estimée de 40 nm et 50 nm respectivement pour le

LSMO/verre et le LSMO/CNO/verre. Il est à noter que des petits grains avaient aussi été observés sur les films de LSMO sur substrats polycristallins (voir **figure 4.14**). La rugosité estimée pour nos films de LSMO est inférieure aux valeurs (entre 14 et 56 nm) rapportées par Nguyen et al <sup>[75]</sup> pour des films colonnaires de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  déposés sur des nanofeuillets  $\text{LaNiO}_3/\text{CNO}$ . Cette faible rugosité est due à une épaisseur du film significativement plus faible (40 nm).

Les deux films ont ensuite été analysés par diffraction des rayons-X (XRD) en configuration  $\theta$ -2 $\theta$ . Les diffractogrammes des deux échantillons sont représentés sur la **figure 4.21**.



**Figure 4.21** : Diffractogrammes XRD pour (a) LSMO/verre et (b) LSMO/CNO/verre. Les symboles d'astérisques (\*) et de triangles (▼) sont respectivement des artefacts de mesures instrumentales et traces de laque d'argent. Adaptée de [169].

Le film de LSMO/verre présente une structure polycristalline indexée selon la structure rhomboédrique (groupe d'espace  $R\bar{3}c$ ) caractéristique d'une structure du LSMO déposé par PLD sur des substrats amorphes <sup>[170]</sup>. Nous obtenons ainsi des paramètres de maille <sup>[171,172]</sup>  $a=b=5,460 \text{ \AA}$  et  $c=13,310 \text{ \AA}$ , proche des paramètres de la structure du matériau massif de LSMO <sup>[173]</sup>. Cependant ces paramètres de maille peuvent être considérés selon une maille pseudocubique avec  $a=3,860 \text{ \AA}$ . Nous avons ainsi la confirmation que la température de croissance utilisée (650 °C) est suffisante pour induire la cristallisation spontanée du LSMO dans la structure rhomboédrique avec une relaxation complète des contraintes intrinsèques.

En ce qui concerne les films de LSMO épitaxiés grâce aux nanofeuillets de germination (**figure 4.21 b**), les trois pics observés correspondent aux réflexions (001), (002) et (003), d'après une indexation pseudocubique. Ceci, confirme que les nanofeuillets de CNO permettent une texturation du film de LSMO selon la direction [001], comme la texturation se produisant sur un film de LSMO/ $\text{STO}_M$ . Dans ce cas, la structure du LSMO/CNO/verre a un paramètre pseudocubique, hors plan ( $c$ ) de  $3,830 \text{ \AA}$ , très proche de celui déterminé (en partie 4.1.2) pour le film de LSMO/ $\text{STO}_M$  ( $c=3,852 \text{ \AA}$ ). De plus, aucune réflexion liée aux nanofeuillets n'est observée dans ces

diffractogrammes XRD. Ceci, peut-être dû à un volume diffractant de nanofeuillets trop faible pour être caractérisé dans nos conditions expérimentales. Cependant, les valeurs des paramètres de maille des films de LSMO correspondent étroitement avec celles des nanofeuillets de CNO [86,174,175], confirmant une bonne cristallisation du LSMO sur les nanofeuillets CNO.

Il est à noter que les valeurs des largeurs à mi-hauteur obtenues sur le pic (002) (non représentées ici) sont de 2,85 °, 1,33 ° et 0,04 ° respectivement pour LSMO/verre, LSMO/CNO/verre et LSMO/STO<sub>M</sub>. Par conséquent, la mosaïcité des films de LSMO dépend de la nature du substrat avec une amélioration de la qualité cristalline sur verre liée à l'utilisation des nanofeuillets de germination.

De plus, grâce à la diffraction, la taille moyenne des domaines des grains a été déterminée en utilisant la formule de Scherrer [176] :

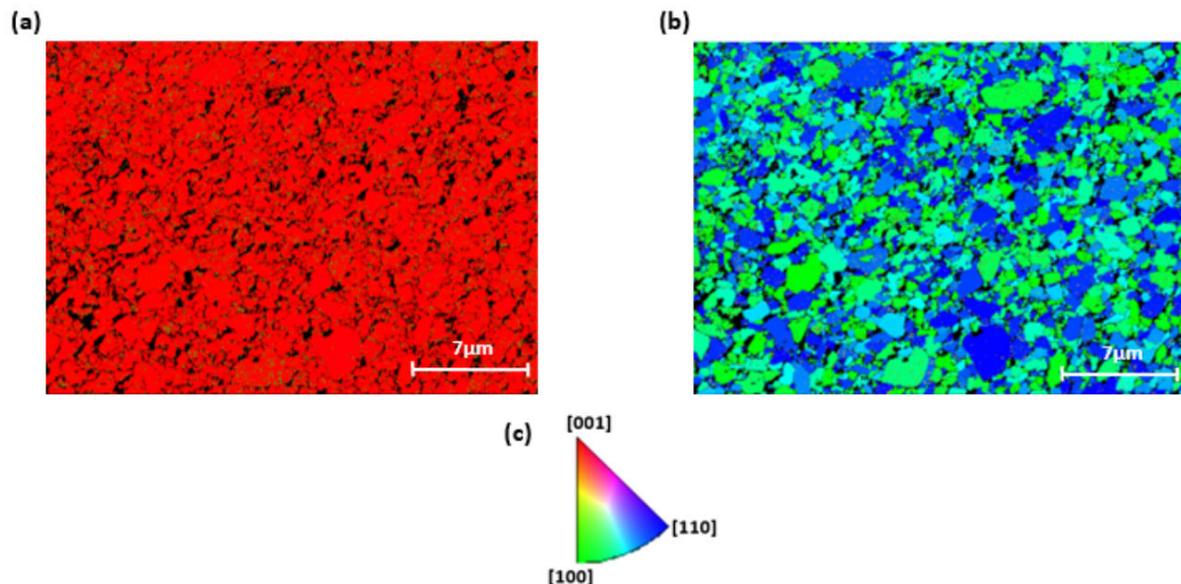
$$B = \frac{0.9\lambda}{t \cos \theta} \quad \text{équation 4.1}$$

avec B : la taille moyenne des domaines ;  $\lambda$  : la longueur d'onde des rayons-X,  $t$  : l'élargissement du pic de diffraction à mi-hauteur et  $\theta$  : l'angle de Bragg.

Nous estimons la taille des domaines de 34 nm et 40 nm respectivement pour le LSMO/verre et le LSMO/CNO/verre. Ces valeurs correspondent étroitement à celles des grains déterminés ci-dessus dans les analyses AFM (voir **figure 4.20**). Pour le LSMO/CNO/verre, la taille des domaines est plus importante que sur LSMO/verre. Par conséquent, l'utilisation de nanofeuillets lors de la croissance semble augmenter la diffusion des atomes induisant une augmentation de la taille des grains et une amélioration de la qualité cristalline des films comparativement au LSMO/verre.

Afin d'étudier, la texture du film de LSMO avec les nanofeuillets plus en détail, la cartographie par EBSD est rapportée sur la **figure 4.22**. Pour cela les films ont été indexés avec le groupe d'espace  $I 4/mmm$  (comme pour LSMO/STO<sub>P</sub>).

Sur ces différentes cartographies hors plan (a) et dans le plan (b), les nanofeuillets apparaissent assez distinctement avec une certaine mosaïcité de la surface séparée par des zones noires, en accord avec les résultats obtenus par analyse MEB. Il est important de préciser que l'analyse EBSD met en évidence uniquement le film de LSMO, les nanofeuillets ayant une épaisseur bien trop faible pour pouvoir diffracter et le substrat étant amorphe.



**Figure 4.22 :** Cartographies EBSD du LSMO/CNO/verre (a) hors plan, (b) dans le plan et (c) le triangle stéréographique standard de la phase quadratique ( $I 4/mmm$ ).

Sur la cartographie EBSD hors plan (**figure 4.22 a**), le film de LSMO ne présente qu'une couleur, signifiant d'après le triangle stéréographique standard, qu'il y a une orientation préférentielle le long de la direction [001]. Cette texturation est induite par le motif cristallin des nanofeuillets et confirme nos précédentes mesures XRD.

Quant à l'analyse dans le plan du film (**figure 4.22 b**), elle révèle toutes les orientations comprises dans l'arc entre les directions cristallographiques [100] et [110] du LSMO, confirmant ainsi une désorientation complète des domaines cristallographiques dans le plan. Le film de LSMO déposé sur un nanofeuillet présente une épitaxie locale délimitée par ce nanofeuillet (une seule couleur hors du plan et une couleur dans le plan). Cependant à l'échelle plus globale de notre film, chaque nanofeuillet va induire une orientation différente dans le plan du film, ce qui correspond au caractère de texture globale du film de LSMO/CNO/verre.

De plus, sur les **figures 4.22 a et b**, certaines zones apparaissent en noir et sont attribuées à des zones non recouvertes par les nanofeuillets. Pour vérifier cette hypothèse, une cartographie EBSD a également été réalisée sur les films LSMO/verre. Les domaines polycristallins étant trop petits, ils ne permettent pas d'indexer un volume diffractant suffisant pour être détectés par l'EBS, ils apparaissent donc en noir et confirment ce qui est observé sur les **figures 4.22 a et b**.

Cette hypothèse est aussi en accord avec nos analyses XRD. En effet, l'observation sur les scans XRD (voir l'insert de la **figure 4.21 b**) des réflexions supplémentaires pour des angles  $2\theta$  de  $32,8^\circ$ ,  $81,5^\circ$  et  $98,2^\circ$  sur les films LSMO/CNO/verre indiquent une petite proportion de phase polycristalline. Ces réflexions supplémentaires sont attribuées à la phase rhomboédrique.

Ainsi, les nanofeuillets permettent d'induire une croissance épitaxiale à l'échelle du nanofeuillet et une texture à l'échelle globale de l'échantillon le long de la direction hors du plan [001]. En l'absence des nanofeuillets on constate cependant un caractère polycristallin du LSMO recouvrant directement la surface verre. De ce fait, il est important d'atteindre un taux de recouvrement élevé de la surface verre par les nanofeuillets afin d'avoir une texture totale sur toute la surface.

### 4.2.2.b. Propriétés magnétiques

Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés physiques et en particulier, aux propriétés magnétiques de nos échantillons. Dans cette partie, notre échantillon de LSMO/STO<sub>M</sub> nous a une nouvelle fois servi de référence et a été représenté sur chacune des courbes de propriétés présentées ci-après.

#### 1. Température de Curie

Pour commencer, la dépendance de l'aimantation en fonction de la température pour les films de LSMO/verre et LSMO/CNO/verre a été étudiée et représentée sur la **figure 4.23 a**. Pour extraire la  $T_C$  de nos films, nous avons utilisé comme précédemment la méthode des dérivées premières (**annexe 4.2**). Les courbes  $M(T)$  ont été mesurées avec un champ magnétique de 0,005 T après une descente en température sous un champ magnétique de 1 T. Les  $T_C$  obtenues sont alors de 337 K ( $\pm 2$  K) et 348 K ( $\pm 2$  K) respectivement pour LSMO/CNO/verre et LSMO/verre.

La  $T_C$  pour le film de LSMO/verre est légèrement supérieure à celle du LSMO/STO<sub>M</sub> (332 K  $\pm 2$  K). Cette valeur semble cohérente avec les résultats rapportés dans le cas du LSMO déposé sur substrat amorphe <sup>[177]</sup>. En effet, la cristallisation du LSMO sur verre conduit à une structure polycristalline avec une relaxation complète des contraintes, ce qui explique le déplacement de la  $T_C$  proche de celle du LSMO massif ( $T_C=370$  K).

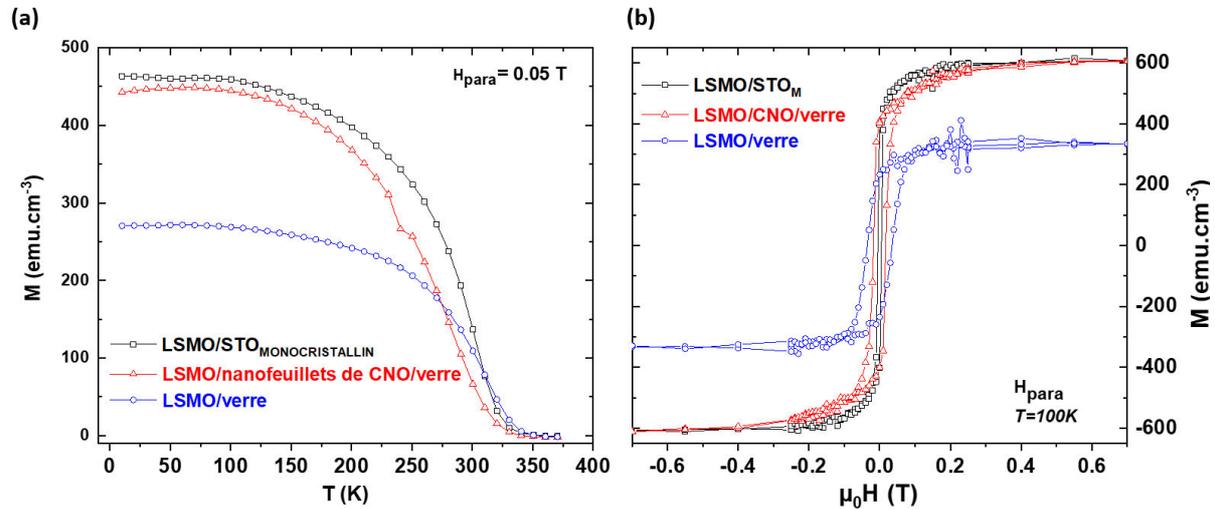
Pour le film déposé sur nanofeuillets, LSMO/CNO/verre, la  $T_C$  se situe entre les valeurs des deux autres films, LSMO/verre et LSMO/STO<sub>M</sub>.

Ainsi, les films sur nanofeuillets sont plus relaxés que sur un substrat de STO monocristallin mais pas autant que pour un film polycristallin sur verre. Ceci est lié à l'épitaxie locale sur chaque nanofeuillet qui semble induire une légère contrainte (plus faible que pour le STO) et peut aussi être lié à une relaxation aux niveaux des joints de grains verticaux (frontières entre les nanofeuillets).

#### 2. Aimantation à saturation

En ce qui concerne les cycles d'hystérésis, les trois différents films ont été analysés à 100 K avec un champ magnétique appliqué parallèlement à la surface et sont représentés sur la **figure 4.23b**. Nous retrouvons un caractère ferromagnétique pour les films de LSMO/CNO/verre et pour LSMO/verre comme pour le LSMO/STO<sub>M</sub>.

De plus, l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) augmente progressivement pour les films de LSMO déposés sur les substrats verre, CNO/verre et STO, (voir **tableau 4.c en annexe 4.4**).



**Figure 4.23** : Mesures de magnétisme mesurées avec un champ magnétique parallèle à la surface des films pour le LSMO/STO monocristallin (courbes noires), le LSMO/CNO/verre (courbes rouges) et le LSMO/verre (courbes bleues) avec (a) les courbes d'aimantations en fonction de la température (avec un champ magnétique de de 0.05 T) et (b) les cycles hystérésis (à 100 K). Adaptée de [169].

### 3. Champ coercitif

Le champ coercitif ( $H_c$ ) évolue également en fonction de la nature du substrat (voir **annexe 4.3**), avec la valeur la plus faible pour le LSMO/STO<sub>M</sub> :  $H_c = 52$  Oe, une coercivité intermédiaire pour LSMO/CNO/verre ( $H_c = 172$  Oe) et une valeur cinq fois plus élevée pour LSMO/verre avec  $H_c \sim 250$  Oe (voir **tableau 4.c en annexe 4.4**). Pour ce dernier, les défauts de joints de grains ont un effet fortement perturbant sur l'aimantation locale et augmentent le champ coercitif. Comme suggéré par Lecoœur et al.<sup>[178]</sup>, les domaines vont se retourner plus ou moins indépendamment, chacun dans une gamme étroite de champ magnétique. La distribution des champs de retournement étant étalée, la coercivité macroscopique sera d'autant plus élevée que la taille des particules diminue.

De plus, la combinaison de l'anisotropie magnétocristalline et de forme induit, dans les films de LSMO épitaxiés (001), une anisotropie magnétique le long des orientations cristallographiques préférentielles, qui minimisent l'énergie magnétostatique lorsqu'un champ externe est appliqué<sup>[179]</sup>. Dans ces films, les directions [110] et [100] correspondent respectivement aux axes faciles et durs de l'aimantation. Lorsque l'aimantation passe de l'axe [100] à [110], l'hystérésis s'agrandit et la coercivité augmente avec une désorientation totale des grains, la distribution statistique entre les axes faciles et durs des grains individuels est dans toutes les directions de l'espace, conduisant ainsi à une orientation aléatoire pour les mesures

macroscopiques. Cependant, l'anisotropie de forme n'est plus pertinente et l'axe facile à probablement lieu dans l'axe [111] des grains orientés respectifs [125,180] entraînant une diminution du cycle d'hystérésis de forme carrée.

Pour le LSMO/CNO/verre texturé selon [001], les deux orientations [110] et [100] sont aléatoirement distribuées dans le plan, ce qui induit une réponse magnétique plus étroite. La présence de nanofeuillets améliore la coercivité ( $H_c$  plus faible) des films LSMO/CNO/verre par rapport aux films LSMO /verre, en induisant des domaines magnétiques plus grands. Ce changement est cohérent avec l'amélioration de la qualité cristalline et l'augmentation de taille des grains (domaine obtenus grâce aux nanofeuillets) mise en évidence par les mesures AFM et XRD pour ces films texturés.

Ainsi, il est intéressant de noter que les films de LSMO peuvent passer d'un matériau ferromagnétique dur à un matériau ferromagnétique doux en fonction du substrat choisi.

### 4.2.2.c. Propriétés de magnétotransport.

La dépendance de la résistivité en température, pour un champ magnétique appliqué perpendiculairement et celle de la MR en fonction du champ magnétique ont été mesurées pour chacun des films de LSMO et présentées sur la **figure 4.24**.

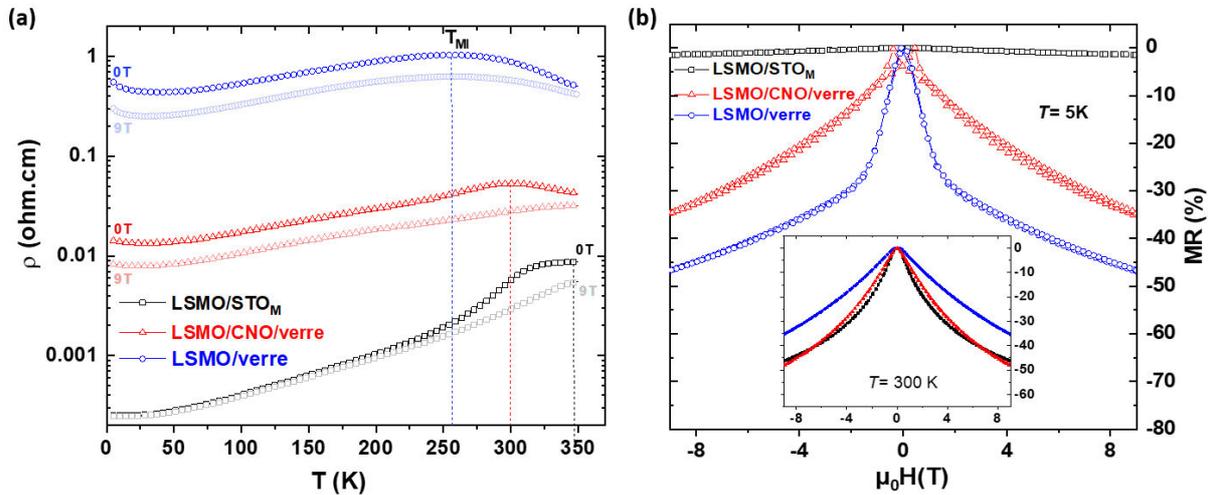
#### 1. Résistivité

Premièrement, pour les films de LSMO/verre, la résistivité en champ nul est globalement supérieure à celle du LSMO/CNO/verre et LSMO/STO<sub>M</sub>. Cette différence de résistivité observée par rapport au LSMO/STO<sub>M</sub> s'explique par l'incorporation effective de joints de grains agissant comme un blocage local à la délocalisation des électrons à travers les domaines cristallins. Ce comportement peut être corrélé à nos précédentes caractérisations structurales (AFM et XRD) pour lesquelles une taille de grain plus petite a été observée pour ce film polycristallin déposé sur verre.

Pour le film LSMO/CNO/verre, la différence de résistivité (voir tableau **4.c en annexe 4.4**) est beaucoup plus proche du LSMO/STO<sub>M</sub> que le LSMO/verre. Cela s'explique par l'amélioration de la qualité cristalline des films. Les nanofeuillets conduisent ainsi à des domaines cristallins plus grands que sur verre et induisent un mécanisme de croissance différent à l'échelle du nanofeuillet avec une épitaxie locale. Par conséquent, l'utilisation des nanofeuillets favorise la délocalisation des porteurs de charges et donc permet une diminution de la résistivité.

De plus, sur la **figure 4.24 a**, un minimum de résistivité apparaît pour des basses températures autour de 25 K pour les films de LSMO/CNO/verre et LSMO/verre, non présent pour le film de LSMO/STO<sub>M</sub>. La nature de cet effet est dépendante du champ magnétique appliqué ( $\mu_0H$ ), comme en témoigne le décalage du minimum de résistivité vers une température plus basse sous champ magnétique de 9 T appliqué

(annexe 4.6). Cet effet (comme pour l'approche CSE, voir partie 4.2.1.c.1) est lié à la présence de joints de grains, qui agissent comme autant de barrières de diffusion pour le transport des porteurs de charges et qui n'est pas présent pour les films déposés sur des substrats monocristallins [145,146].



**Figure 4.24 :** Mesures de transport pour LSMO/STO<sub>M</sub> (courbes noires) LSMO/CNO/verre (courbes rouges) et LSMO/verre (courbes bleues) avec (a) les courbes de résistivités avec un champ magnétique de 0 et 9 T et (b) magnétorésistance (à 5 et 300 K). Le champ magnétique étant appliqué perpendiculairement à la surface des films. Adaptée de [169].

Nous pouvons également observer un maximum de résistivité correspondant à la  $T_{MI}$  (précédemment définie) à plus haute température, (voir **figure 4.24 a**), également observable sur les courbes de MR en fonction de la température (voir **annexe 4.9**). Ainsi, les films de LSMO présentent une  $T_{MI}$  comprise entre 250 K et 312 K pour les différents substrats (sur verre, CNO/verre et STO<sub>M</sub>) et est mise en évidence par le déplacement des lignes en pointillés (voir **figure 4.24 a**) conduisant à une  $T_{MI}$  nettement inférieure pour les films LSMO/verre. Ainsi, la présence des nanofeuillets sur verre améliore la morphologie des films de LSMO (augmentation de la taille des grains et l'orientation préférentielle) et conduit à un déplacement de la  $T_{MI}$  avec une stabilisation à plus haute température de l'état métallique.

## 2. Magnétorésistance

La **figure 4.24 b** permet d'étudier plus en détails la réponse du transport de charges des films lorsqu'un champ magnétique est appliqué perpendiculairement à la surface du film. A une température de 5 K, les courbes montrent une forte MR négative en comparaison de l'échantillon sur LSMO/STO<sub>M</sub>, pour les films de LSMO/verre et LSMO/CNO/verre avec respectivement -47 et -37 % (voir tableau **4.c en annexe 4.4**). Comme vu précédemment, cet effet est lié aux joints de grain du film.

Pour les films polycristallins (LSMO/verre), il est à noter que la MR augmente rapidement dans la région à faible champ magnétique (-1,5 à 1,5 T), correspondant à

la LFMR (précédemment définie). Ce comportement disparaît à 300 K (insert de la **figure 4.24 b**). Nous rappelons que ce phénomène est très important pour des applications telles que des capteurs à haute résolution<sup>[181]</sup>.

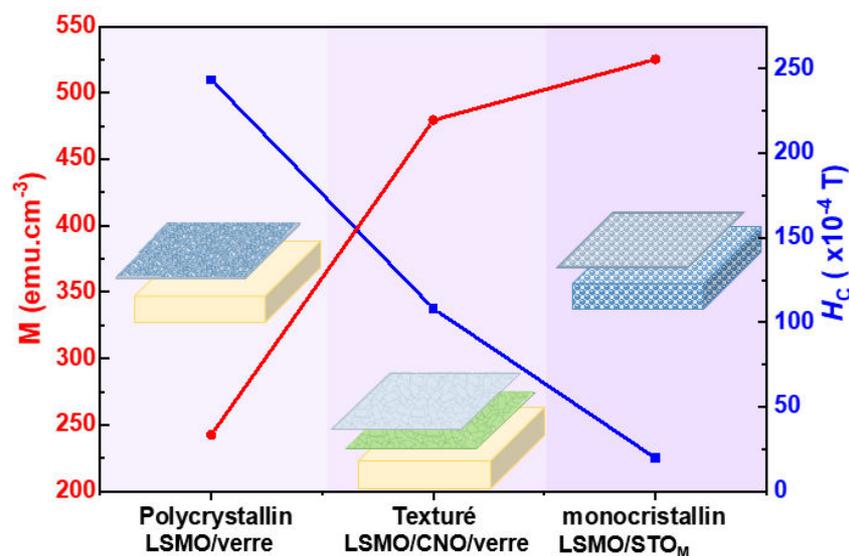
Ainsi, en utilisant différents types de support, nous avons la possibilité de contrôler toutes ces propriétés et l'utilisation des nanofeuillets, nous permet de stabiliser des films de LSMO sur verre, tout en limitant la résistivité contrairement aux films polycristallins sans nanofeuillets.

*Conclusions :*

*Dans cette étude, le LSMO a été déposé sur un substrat amorphe de type verre, mais aussi sur un substrat de verre recouvert (à 90 %) de nanofeuillets de CNO. Les études successives structurales, morphologiques et de propriétés physiques des films nous ont permis de caractériser ces films de LSMO.*

*Pour le dépôt direct sur verre, on a pu mettre en évidence la structure polycristalline du film de LSMO avec une petite taille de grains et des propriétés de magnétisme et transport largement inférieure au LSMO/STO<sub>M</sub>.*

*Nous avons mis en évidence l'influence fondamentale de l'utilisation de nanofeuillets de germination qui permet de stabiliser les films de LSMO sur verre, tout en leur procurant une bonne qualité cristalline. Le film de LSMO présente une texturation élevée selon l'orientation préférentielle hors du plan [001] et les orientations correspondantes dans le plan, comprises entre [101] et [111] à l'échelle macroscopique.*



**Figure 4.25** : Résumé des propriétés de magnétisme pour les trois différents échantillons étudiés : LSMO/verre, LSMO/CNO/verre et LSMO/STO monocristallin.

*Cette qualité de croissance épitaxiée est induite par chaque nanofeuillets qui peut être comparé à un site de germination ayant une action similaire à un substrat monocristallin.*

*En outre, le film de LSMO sur nanofeuillets possède des propriétés magnétiques et de transport très intéressantes à mi-chemin entre un LSMO sur STO monocristallin et LSMO polycristallin déposé directement sur verre.*

*En conséquence, la structure et les propriétés physiques sont largement améliorées par l'utilisation de nanofeuillets dans le cas de l'intégration du LSMO sur verre. Les films de LSMO ainsi texturés permettent de combiner les propriétés des films monocristallins et polycristallins (**figure 4.25**) et d'envisager l'utilisation plus large de ce type de substrat bas coût.*

### 4.3 Films de SVO sur substrats non-conventionnels

Les études sur nos deux types de substrats grâce au LSMO étant menées à bien, nous avons pu réaliser les mêmes études sur un second type de pérovskites avec différentes propriétés. Cette partie exposera des études effectuées dans le cadre d'un projet ANR commun avec les laboratoires de Versailles et Rennes, auxquelles de nombreux collaborateurs ont participé. Ainsi, une partie des mesures spécifiques a été réalisée au laboratoire CRISMAT. Ces études porteront sur les différents travaux réalisés autour des vanadates que l'on a intégrés sur les deux substrats non-conventionnels développés. Les autres mesures spécifiques sont présentées dans les articles suivants : « *Morphology control of self-organised  $Sr_3V_2O_8$  nanostructures on  $SrVO_3$  grown onto single and poly-crystalline adjacent  $SrTiO_3$  substrates* » par B. Bérimini, M. Dallochio *et al.* <sup>[182]</sup>, et « *Highly transparent and conductive indium-free vanadates crystallized at reduced temperature on glass using a 2D transparent nanosheet seed layer* » par A. Boileau, [..], M. Dallochio *et al.* <sup>[183]</sup>.

Le matériau étudié est le  $SrVO_3$  (SVO). Connu pour son caractère métallique, il peut être utilisé comme électrode pour l'intégration d'oxydes fonctionnels. Ce matériau fait partie des oxydes ternaires, avec une structure cubique (groupe d'espace:  $Pm\bar{3}m$ ) et un paramètre de maille  $a = 3,843 \text{ \AA}$  <sup>[184]</sup>.

En ce qui concerne les conditions de dépôt pour le SVO, elles diffèrent légèrement de celles utilisées pour le dépôt LSMO et nécessitent une basse pression d'oxygène lors de la croissance ( $P_{O_2} = 1E^{-6}$  mbar).

En effet, une plus haute pression d' $O_2$ , lors du dépôt, induit une instabilité de la surface de SVO. Ainsi les études précédentes ont montré que le contrôle de l'oxygène lors du dépôt est très important car des nanostructures apparaissent en surface des films <sup>[185]</sup>. Ces nanostructures de formule  $Sr_3V_2O_8$  sont épitaxiées en surface des films de SVO. Il est à noter que ces nanostructures sont semi-enterrées (d'une quinzaine de

nanomètres) dans la matrice SVO mais également qu'elles sont solubles dans l'eau en laissant ainsi une empreinte dans la matrice de SVO [186]. De plus, ces nanostructures étant épitaxiées, leur morphologie évolue suivant les orientations cristallographiques du film de SVO et donc indirectement des orientations des substrats [187].

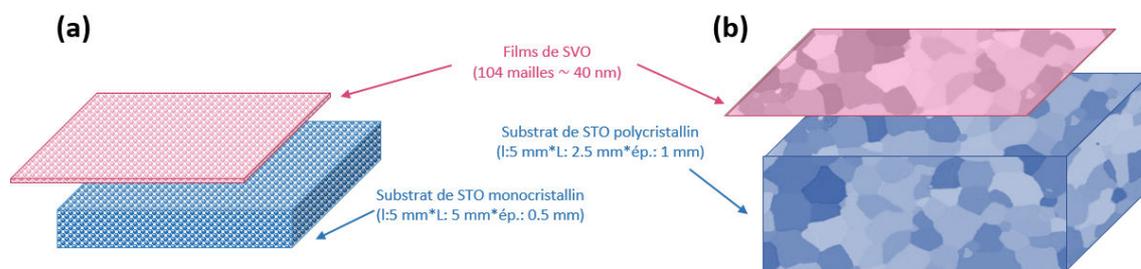
Nous nous sommes ainsi intéressés à ces nanostructures grâce à l'approche CSE. En effet, nos substrats polycristallins présentent toutes les orientations cristallographiques en un seul échantillon et permettent ainsi d'étudier la morphologie de ces nanostructures épitaxiées suivant les différentes orientations cristallographiques des films. La réalisation d'une bibliothèque de nanostructures sera alors présentée dans une première partie.

De plus, le SVO est une pérovskite à corrélations électroniques. Ce matériau étant un métal, il présente des densités de charge comparables à celles des métaux, mais ayant une masse effective plus grande que les métaux traditionnels (or, argent...), sa fréquence plasma est ainsi décalée dans l'infrarouge, ce qui le rend transparent dans le visible [188]. Ainsi ces matériaux sont des nouveaux oxydes transparents conducteurs qui pourraient potentiellement être compétitifs à l'ITO (InSnO).

Cependant, le SVO doit être cristallisé afin de présenter des propriétés de conduction [189]. Ainsi, grâce aux nanofeuillets de germination, nous avons pu intégrer ce TCO sur verre et démontrer que ce matériau peut croître à des températures de 500°C avec d'excellentes propriétés optiques et de transport. Ceci sera alors développé dans la seconde partie.

### 4.3.1. Etude des nanostructures de $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ sur substrats de STO.

Dans cette partie, le SVO a donc été déposé sur un substrat polycristallin de STO (voir **figure 4.26**). Afin d'avoir une référence, nous avons également déposé trois films de SVO sur STO monocristallins (001), (110) et (111). Pour être exactement dans les mêmes conditions, les trois dépôts sur les substrats monocristallins et celui sur polycristallin ont été réalisés en même temps par un seul et unique dépôt.

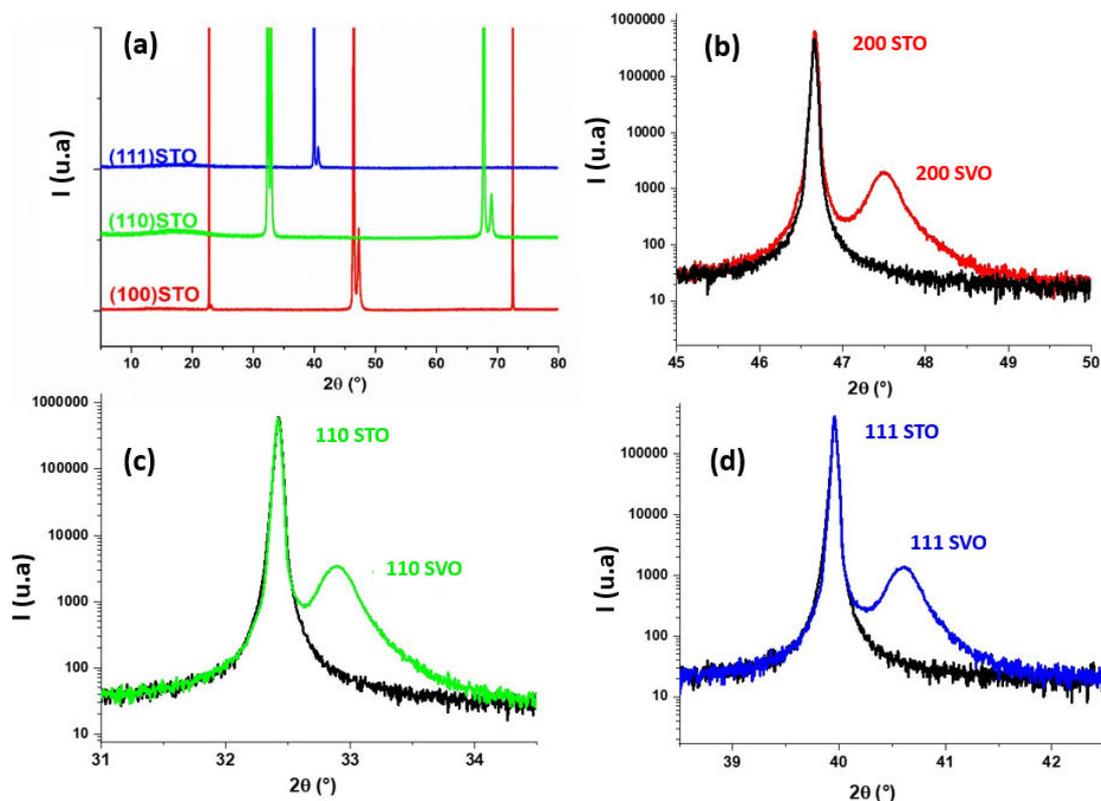


**Figure 4.26 :** Schémas de dépôts de film de SVO sur (a) substrats STO monocristallins (100), (110) et (111) et (b) substrat STO polycristallin.

Le dépôt des films a été effectué à 850 °C sous  $2,5 \times 10^{-6}$  mbar de pression d'oxygène. Le dépôt a été réalisé par PLD muni d'un laser KrF ( $\lambda = 248$  nm) avec une énergie de  $1,85$  J/cm<sup>2</sup>, une fréquence de 2 Hz et une distance entre la cible et le substrat d'environ 5 cm. Les films de SVO ont été synthétisés avec une épaisseur de 60 nm. Après dépôt, les échantillons ont été maintenus 30 min à température de 850°C et pression partielle d'oxygène de dépôt, avant d'être refroidi pendant 3 h.

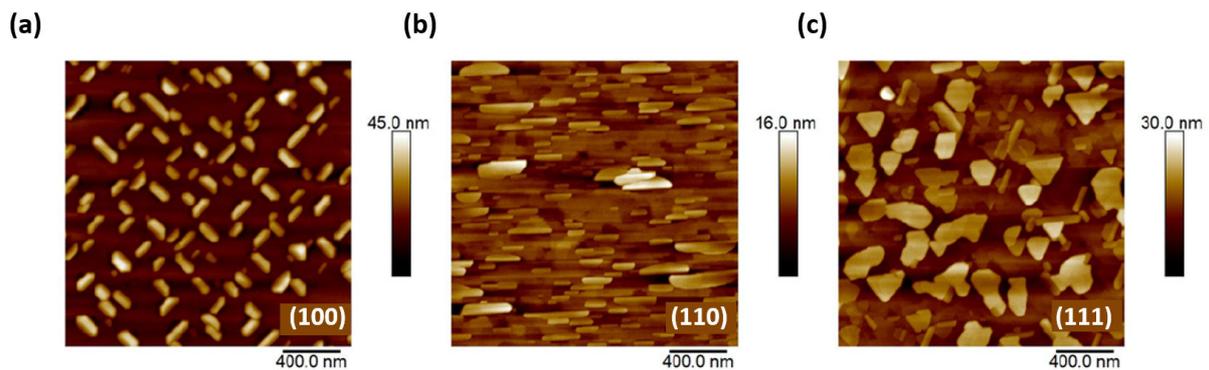
4.3.1.a. SVO déposé sur STO monocristallin (100), (110) et (111)

La **figure 4.27** représente les différents diffractogrammes XRD de films de SVO déposés sur les substrats de STO monocristallin (100), (110), (111). Ces différents pics représentent les réflexions de la phase de SVO épitaxié sur substrat de STO (100) en rouge, (110) en vert et (111) en bleu. Ceci indique que les substrats induisent une orientation hors-plan préférentielle aux films. Aucune phase secondaire n'a été détectée et aucun des pics n'est attribué aux nanostructures Sr<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, dû à un trop petit volume diffractant. Pour la phase SVO, le paramètre hors plan (c) est égal respectivement à 3,841 Å, 3,845 Å et 3,845 Å pour les directions selon (100), (110) et (111) du STO.



**Figure 4.27** : Diffractogrammes XRD des films de SVO sur les substrats de STO, (111) (bleu), (110, vert) et (100, rouge), (a) entre 5 à 80 ° et autour des réflexions les plus intenses pour chacun des films, avec (b) le SVO sur STO<sub>M</sub> (100), (c) le SVO sur STO<sub>M</sub> (110) et le SVO sur STO<sub>M</sub> (111). Les diffractogrammes (b), (c) et (d) sont représentés en échelle logarithmique, avec la courbe noire correspondant aux substrats STO. Adaptée de [182].

Les images AFM de la surface des films minces de SVO sur les trois différentes orientations de STO sont présentées sur la **figure 4.28**. Les nanostructures  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$  apparaissent auto-organisées, comme ce qui a été précédemment observé sur  $\text{CaVO}_3$  [187]. Cette organisation diffère en fonction de l'orientation du film et donc du substrat. Ainsi, nous observons trois formes de nanostructures distinctes pour chaque orientation. Selon le STO (001) (voir **figure 4.28 a**), les nanostructures sont sous forme de bâtonnets ayant une rotation de  $90^\circ$  les unes par rapport aux autres. Selon STO (110) (voir **figure 4.28 b**), les bâtonnets sont cette fois-ci parallèles les uns aux autres. Enfin, selon (111) STO (voir **figure 4.28 c**), deux types de nanostructures sont présentes : les premières sont de formes allongées avec une désorientation de  $60^\circ$  les unes par rapport aux autres, et d'autres sont de formes plus ou moins triangulaires.



**Figure 4.28** : Images AFM des nanostructures de  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$  sur des films de SVO déposés sur STO monocristallin orienté selon (a) (001), (b) (110) et (c) (111).

Ces différentes formes de nanostructures sont liées à l'épitaxie du film SVO qui s'accorde avec les paramètres de maille du substrat. Ainsi, les mesures de microscopie en transmission (MET) réalisées à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes ont montré la relation entre les différentes orientations des nanostructures et l'épitaxie du film sur le substrat (**figure 4.29**).

Cette figure représente les relations d'épitaxie entre les nanostructures  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$  et les films de SVO pour chacun des substrats monocristallins de STO (001), (110), et (111), avec la coïncidence des réseaux entre les deux phases représentées par les pointillés rouges.

Premièrement dans le cas de STO (001), nous trouvons une distance interréticulaire similaire pour la distance  $d(110)_{\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8} = 2,81 \text{ \AA}$  et  $d(110)_{\text{SVO}} = d(\bar{1}10)_{\text{SVO}} = 2,71 \text{ \AA}$ . Nous pouvons alors déterminer (**figure 4.29 a**) que l'orientation de  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$  par rapport à la phase SVO conduit aux relations d'épitaxie suivantes entre les deux vanadates :

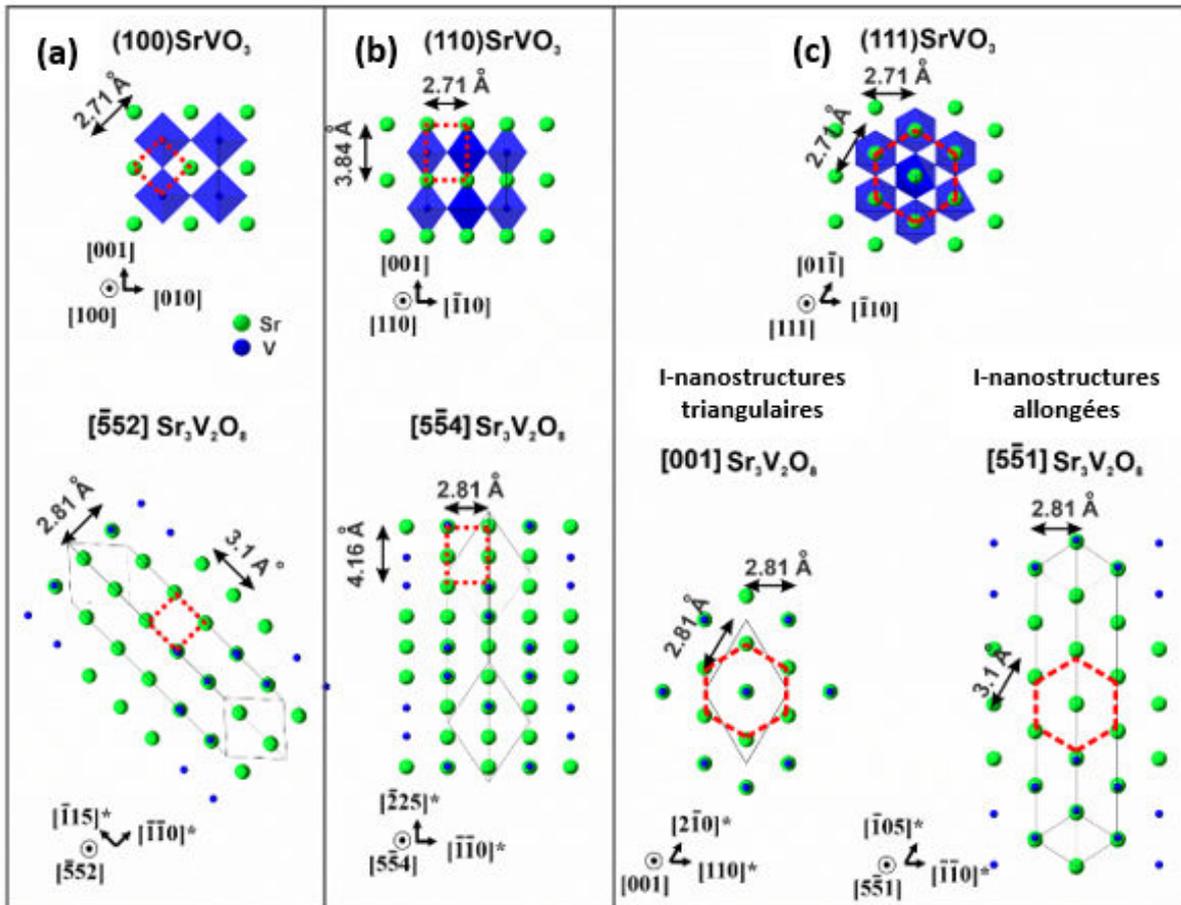
$$[\bar{5}52] \text{ Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8 // [100] \text{ SVO}$$

$$(110) \text{ Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8 // (011) \text{ SVO}$$

$$(\bar{1}1\bar{5}) \text{ Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8 // (01\bar{1}) \text{ SVO}$$

De plus, comme deux possibilités équiprobables de croissance des nanostructures de  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$  sur SVO sont  $(110) \text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8 // (110) \text{SVO}$  et  $(110) \text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8 // (\bar{1}\bar{1}0) \text{SVO}$ , cela conduit à la formation de nanostructures de  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$  allongées de  $90^\circ$  et tournés les unes par rapport aux autres.

De plus, le désaccord paramétrique entre SVO et  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$  étant égal à  $-3.69\%$  pour une direction dans le plan et  $-14.39\%$  pour l'autre direction (**figure 4.29 a**), ceci induit des nanostructures allongées (voir *tableau 4.2*).



**Figure 4.29 :** Schémas des relations d'épitaxie entre la phase SVO de la surface et la phase  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$  des nanostructures sur (a) STO (100), (b) STO (110) et (c) STO (111). La cellule de coïncidence dans le plan pour les différentes phases est définie par des lignes rouges en pointillés pour chaque orientation. Adaptée de [182].

Nanostructures isotropes dans le plan sur SVO (100) : 2 nanostructures allongées		Nanostructures anisotropes dans le plan sur SVO (110) : 1 nanostructure allongée	
<i>Orientations</i>	<i>désaccord paramétrique</i>	<i>Orientations</i>	<i>désaccord paramétrique</i>
$Sr_3V_2O_8 (110) // SVO (011)$	-3.69 %	$Sr_3V_2O_8 (110) // SVO (\bar{1}\bar{1}0)$	-3.69 %
$Sr_3V_2O_8 (\bar{1}\bar{1}\bar{5}) // SVO (01\bar{1})$	-14.39 %	$Sr_3V_2O_8 (2\bar{2}\bar{5}) // SVO (001)$	-8.33 %
Nanostructures isotropes dans le plan sur SVO (111) : nanostructures triangulaires		Nanostructures anisotropes dans le plan sur SVO (111) : 3 nanostructures allongées	
<i>Orientations</i>	<i>désaccord paramétrique</i>	<i>Orientations</i>	<i>désaccord paramétrique</i>
$Sr_3V_2O_8 (110) // SVO (\bar{1}\bar{1}0)$	-3.69 %	$Sr_3V_2O_8 (1\bar{1}0) // SVO (\bar{1}\bar{1}0)$	-3.69 %
$Sr_3V_2O_8 (2\bar{1}0) // SVO (01\bar{1})$	-3.69 %	$Sr_3V_2O_8 (\bar{1}05) // SVO (01\bar{1})$	-14.39 %

Tableau 4.2 : Différents désaccords paramétriques entre les nanostructures  $Sr_3V_2O_8$  et la matrice du SVO.

De la même manière, sur un substrat de STO (110) nous retrouvons les relations d'épitaxie suivantes :

$$[5\bar{5}4] Sr_3V_2O_8 // [110] SVO$$

$$(110) Sr_3V_2O_8 // (1\bar{1}0) SVO$$

$$(2\bar{2}\bar{5}) Sr_3V_2O_8 // (001) SVO$$

Comme précédemment, le désaccord paramétrique entre SVO et  $Sr_3V_2O_8$  étant égal à  $-3.69\%$  pour une direction dans le plan et  $-8.33\%$  pour l'autre direction (**figure 4.29 b**), ceci induit des nanostructures allongées (voir **tableau 4.2**). De plus, comme les directions dans le plan du SVO (110) sont anisotropes, un seul type de nanostructures apparaît le long de la direction [110] dans le plan comparativement à SVO (100), qui montre des nanostructures orthogonales (voir **figure 4.29a et b**).

Enfin pour STO (111), nous retrouvons une première relation d'épitaxie, décrivant les nanostructures allongées :

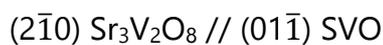
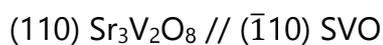
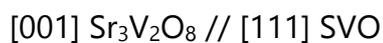
$$[5\bar{5}1] Sr_3V_2O_8 // [111] SVO$$

$$(\bar{1}\bar{1}0) Sr_3V_2O_8 // (\bar{1}\bar{1}0) SVO$$

$$(\bar{1}05) Sr_3V_2O_8 // (01\bar{1}) SVO$$

Ainsi, trois variants équiprobables peuvent apparaître avec une rotation cette fois-ci de 60°. Le désaccord paramétrique entre SVO et Sr<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> étant égal à -3.69 % pour une direction dans le plan et -14.39 % pour l'autre direction (**figure 4.29 c**), ceci induit des nanostructures allongées (voir **tableau 4.2**).

Cependant, nous constatons aussi la présence d'autres nanostructures de type triangulaire. Du fait de la structure rhomboédrique de Sr<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ces nanostructures triangulaires apparaissent, provenant de cristallites qui croissent selon les orientations suivantes :



Cette fois ci, le désaccord paramétrique entre SVO et Sr<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> étant égal à -3.69 % pour une direction dans le plan et -3.69 % pour l'autre direction (**figure 4.29 c**), ceci induit des nanostructures triangulaires (voir **tableau 4.2**).

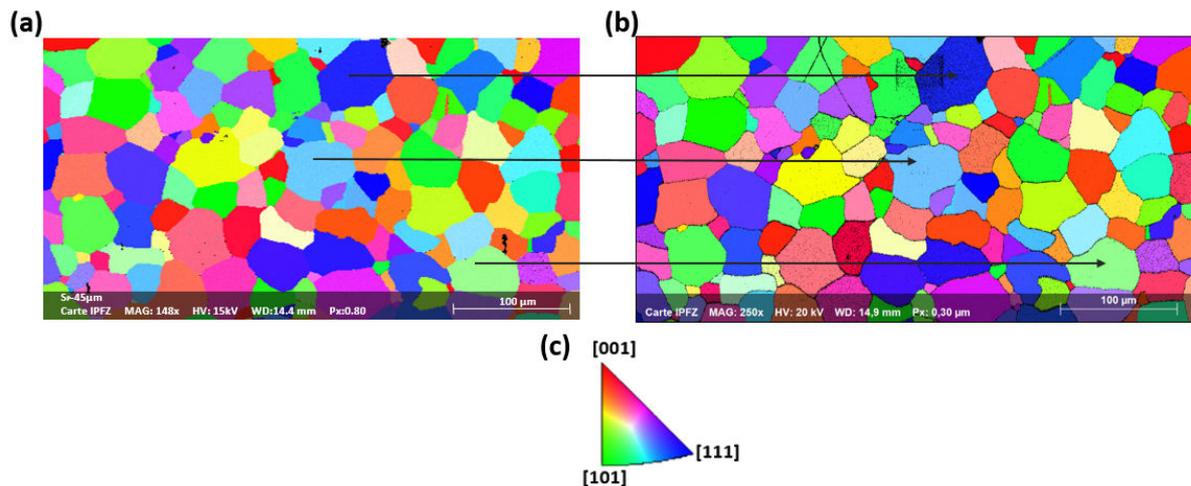
L'épitaxie sur STO (111) permet donc la croissance de la phase Sr<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> selon deux formes de cristallites bien distinctes de forme triangulaire et une deuxième de forme allongée (avec 3 variants tournées de 60°).

Toutes ces mesures ont montré les différentes relations d'épitaxie des nanostructures sur les différentes orientations de la matrice SVO. Le film de SVO peut être épitaxié sur STO selon différentes directions cristallographiques, il en résulte différentes configurations de nanostructures allongées : alignées le long d'une seule direction pour le film de SVO (110), des nanostructures alignées perpendiculairement pour le SVO (100) et enfin avec un angle de 60° entre chacune d'elle pour le SVO (111). De plus, pour cette dernière, un autre type de nanostructure est stabilisé avec une forme triangulaire.

### 4.3.1.b. SVO déposé sur le substrat STO polycristallin

Les substrats monocristallins ont donc montré que la forme et l'orientation des nanostructures dépendent de l'orientation cristalline de la matrice de SVO à travers des relations d'épitaxie complexes. Afin d'explorer les différents types de nanostructures sur des orientations matricielles plus exotiques, nous avons également déposé un film mince SVO sur un substrat de STO polycristallin. Avant le dépôt du film, une cartographie EBSD a été réalisée sur le substrat de STO (**figure 4.30 a**) afin de déterminer les différentes orientations des grains. Puis la même zone a de nouveau

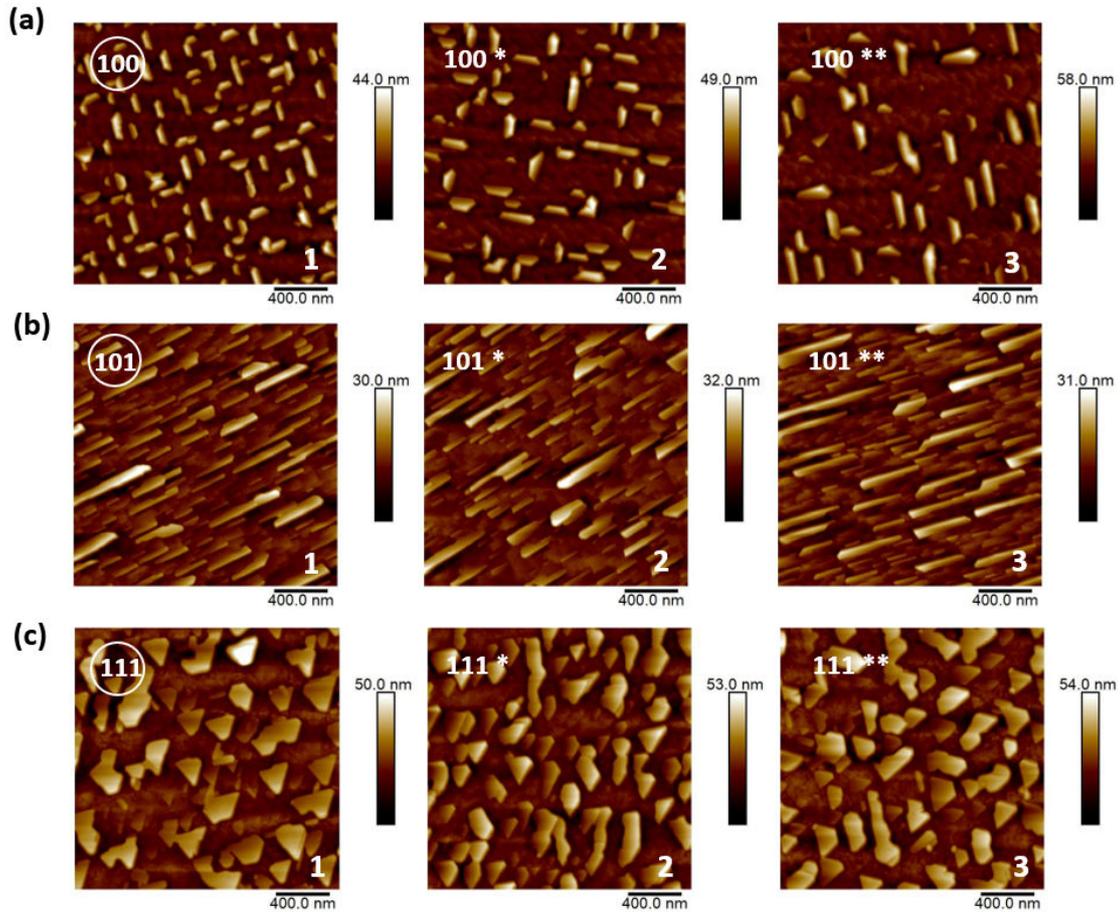
été étudiée par EBSD après le dépôt de SVO (voir **figure 4.30 b**). Pour la détermination de l'orientation des grains, la même phase cristallographique a été utilisée pour STO et SVO (avec un groupe d'espace de  $Pm\bar{3}m$ ). Sur ces deux cartographies, nous pouvons observer le même code de couleur des grains individuels avant et après le dépôt de SVO, indiquant une croissance grain sur grain du SVO polycristallins sur STO.



**Figure 4.30** : Cartographie EBSD (hors plan) (a) du substrat polycristallin de STO et (b) du film polycristallin SVO/STO. En insert de ces deux cartographies, leurs triangles stéréographiques standard pour une phase pseudocubique.

D'après la cartographie EBSD (**figure 4.30**) et se rapportant aux triangles stéréographiques standards de la phase pseudocubique  $Pm\bar{3}m$ , les orientations principales [001], [101] et [111] respectivement rouge, verte et bleue ont pu être repérées.

D'autres couleurs comme jaune, violet, rose, etc. sont attribués à des orientations d'indice plus élevées déterminées par le triangle stéréographique. Néanmoins, les nanostructures étant trop petites elles n'ont pu être détectées par EBSD. Par conséquent, les mesures AFM ont été réalisées sur plusieurs grains ayant différentes directions cristallographiques déterminées par EBSD. Les orientations de la matrice SVO ainsi définies, une analyse AFM nous a permis de retrouver précisément les grains avec les différentes orientations et de caractériser leurs nanostructures. Les premières analyses ont été focalisées sur les trois orientations principales (**figure 3.30**).



**Figure 4.31** : Images AFM des nanostructures de  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$  sur des films de SVO déposés sur STO polycristallin orienté selon (a) (001), (b) (110) et (c) (111). Adaptée de [182].

En **figure 4.31** sont représentées les différentes nanostructures pour les trois principales orientations obtenues sur le substrat polycristallin. Pour chaque orientation, trois différents grains sont analysés. Ces nanostructures obtenues sur les grains des films polycristallins sont très semblables à celles obtenues sur les substrats monocristallins (**figure 4.28**), avec cependant une légère rotation dans le plan des nanostructures qui est liée à l'orientation aléatoire des grains les uns par rapport aux autres en raison de la nature polycristalline des substrats CSE.

Ainsi, comme pour les analyses sur les substrats monocristallins, nous retrouvons des morphologies similaires pour les nanostructures selon les orientations [100], [101] et [111] sur le film polycristallin. Ceci valide ainsi la qualité de nos substrats polycristallins qui sont à l'échelle locale très comparable aux substrats monocristallins.

De plus, la zone étant assez large et le nombre d'orientations différentes est assez bien représenté, un repérage des orientations intermédiaires a alors été réalisé

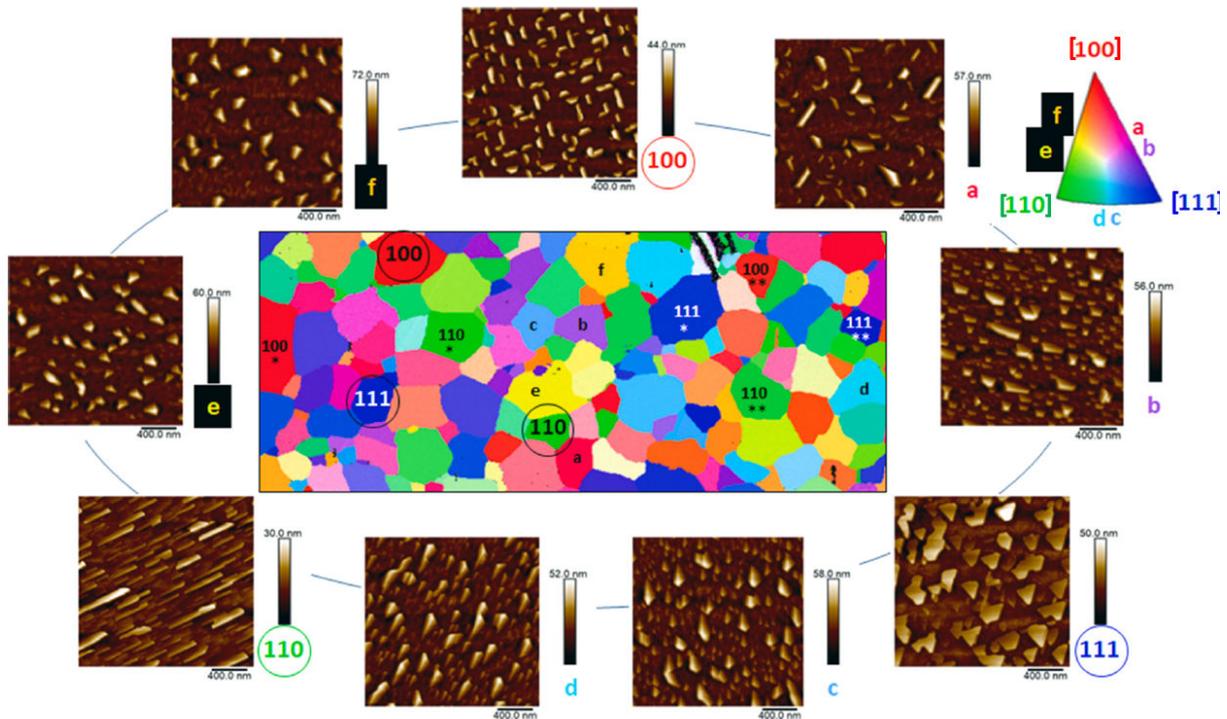
(voir **figure 4.32** et son triangle stéréographique standard). Ainsi les orientations (a) et (b) correspondent à des orientations intermédiaires entre [001] et [111] (couleur rose/violet), (c) et (d) correspondent à des orientations intermédiaires entre [111] et [110] (couleur bleu/cyan) et (e) et (f) correspondent à des orientations intermédiaires entre [101] et [100] (couleur jaune/orange).

Nous pouvons alors observer sur la **figure 4.32**, l'évolution des nanostructures en fonction des orientations.

Les nanostructures présentes sur les orientations intermédiaires (c) et (d) ont une seule direction d'allongement dans le plan, comme pour l'orientation [110]. De plus, ces nanostructures ont tendance à être triangulaires, caractéristiques de l'orientation [111].

On peut noter une diminution de la densité des nanostructures pour des orientations allant de [111] à [100], ainsi qu'un mélange de grandes et petites nanostructures sont présents (grains (a) et (b) sur la **figure 4.32**).

Enfin, entre les orientations [100] et [110], la forme des nanostructures est de type triangulaire, avec également une diminution de leur densité et de leur taille.



**Figure 4.32 :** Images AFM représentant les nanostructures de  $Sr_3V_2O_8$  selon différentes orientations, correspondant à une couleur (se référer au triangle stéréographique standard phase pseudocubique :  $Pm\bar{3}m$ ). Adaptée de [182].

L'étude de ces différentes nanostructures selon différentes orientations intermédiaires, nous permettent de définir deux paramètres fondamentaux pour le contrôle des nanostructures : les relations d'épitaxie et le désaccord paramétrique entre les nanostructures et la matrice du film, comme nous l'avons observé avec les caractérisations TEM (**figure 4.29**).

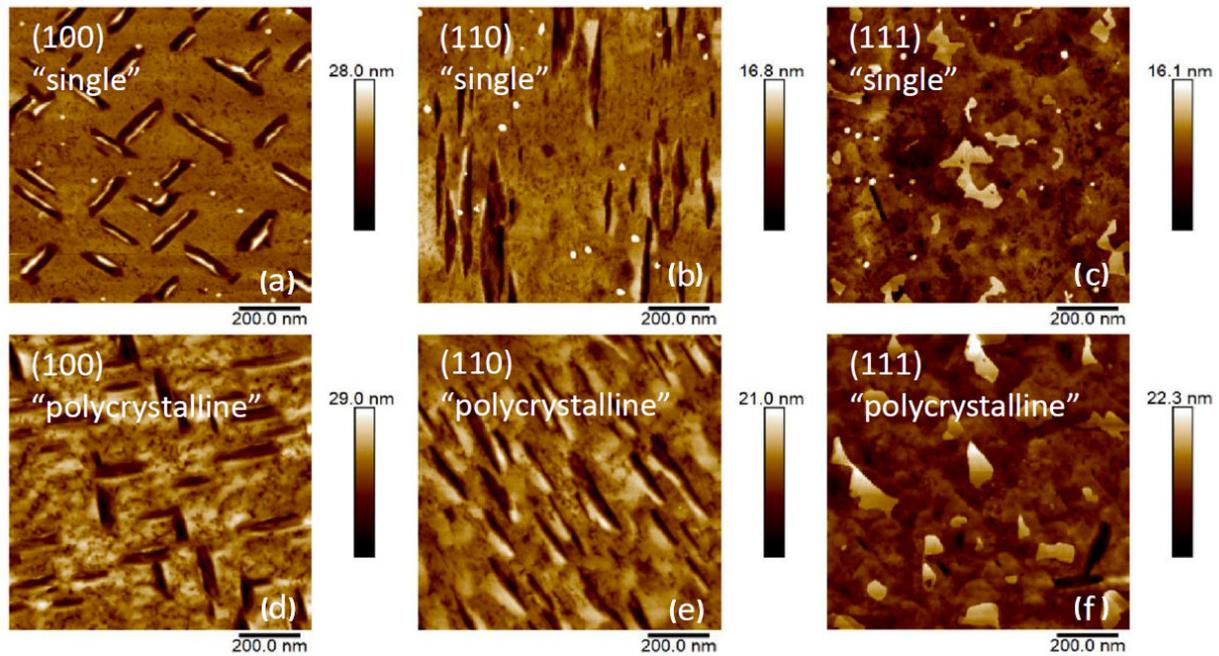
L'approche CSE, avec l'étude sur des substrats polycristallins est donc une plateforme idéale pour tester rapidement la thermodynamique et la cinétique de la formation des nanostructures pour toutes les orientations, en particulier pour les orientations intermédiaires, rarement disponibles sur les substrats monocristallins de hautes symétries.

### 4.3.1.c. Dissolution des nanostructures

Enfin, des essais de dissolution sur les nanostructures ont également été effectués. Pour cela, un traitement de rinçage à l'eau distillée a été effectué pendant 30 secondes.

Les nanostructures des films de SVO sur STO (100), (110) et (111) sur substrat monocristallin (« single ») et polycristallins (« polycrystalline ») ont été étudiées par AFM après dissolution (**figure 4.33**). Sur les substrats monocristallins de STO (100) et (110), des empreintes sont observées et correspondent aux nanostructures précédemment présentées. Ces empreintes caractéristiques des nanostructures sont à moitié enfouies dans la matrice SVO <sup>[34,37]</sup>. En revanche, sur le substrat (111) de STO, la dissolution reste incomplète, sans empreintes distinctes de la forme triangulaire caractéristique des nanostructures.

Pour cette orientation particulière, un temps supplémentaire de 30 sec a été nécessaire pour une dissolution totale des nanostructures. Cependant, aucune empreinte nette n'a été observée, seulement une nanostructure de forme allongée a laissé une empreinte (**figure 4.33 (c)**). Par conséquent, les nanostructures de forme triangulaire selon l'orientation [111] semblent se développer à la surface du film SVO, sans s'encaster dans la matrice.



**Figure 4.33 :** Dans la première rangée, sont présentées des images AFM des films de SVO déposés sur des substrats monocristallins de STO selon (100), (110) et (111) après dissolution des nanostructures (a), (b), (c) respectivement. Sur la seconde rangée, les images AFM pour les films de SVO sur les substrats polycristallins après dissolution des nanostructures pour les trois orientations principales [100], [110] et [111] respectivement pour (d), (e) et (f). Adaptée de [182].

Afin de comparer ces résultats, la même dissolution a été effectuée sur le film de SVO épitaxié sur le substrat polycristallin (**figure 4.33 d, e et f**). Des résultats similaires à ceux obtenus pour les substrats monocristallins ont été observés. En effet, une bonne dissolution des nanostructures et la marque des empreintes dans la matrice visible selon (100) et (110) et une dissolution plus difficile sans empreintes sur l'orientation (111). Nous pouvons confirmer que la plupart des nanostructures sont partiellement enfouies dans la matrice de SVO.

#### Conclusions :

*L'oxydation des films de  $SrVO_3$  conduit à la croissance de la phase d'orthovanadate  $Sr_3V_2O_8$  sous forme de nanostructures, dont les orientations dépendent de l'orientation du substrat  $SrTiO_3$  sous-jacent. Les relations d'épitaxie complexes entre les nanostructures de différentes formes selon les orientations hors plan et dans le plan du film ont été mises en évidence.*

*Sur un substrat de STO (001), les nanostructures  $Sr_3V_2O_8$  croissent selon des formes allongées avec deux variantes équivalentes formant un angle de  $90^\circ$ . Selon le STO (110), les nanostructures croissent également de façon allongée le long de la*

*direction hors plan. Enfin, selon STO (111), des nanostructures  $Sr_3V_2O_8$  de forme triangulaire et également allongées avec trois différents variants ont été obtenues.*

*Les substrats polycristallins nous ont permis d'étudier rapidement une grande diversité de nanostructures en un seul échantillon. En fonction des différentes orientations de la matrice SVO, des nanostructures de formes variées ont été observées. C'est ainsi un outil puissant, fournissant un moyen rapide d'établir une bibliothèque complète des nanostructures existantes sur un matériau.*

*Ce travail présente une première étape vers l'élaboration et la conception de nanostructures auto-organisées afin de concevoir des surfaces spécifiques pour l'intégration de futurs films de SVO et d'étendre son utilisation à de nouvelles applications.*

### 4.3.2. Film de SVO sur nanofeuillets de germination

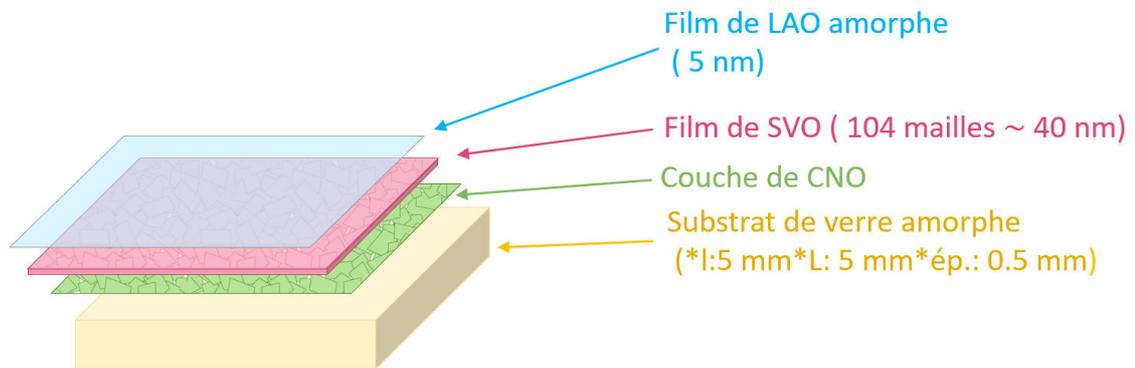
Pour le dépôt de SVO sur les substrats avec nanofeuillets, la problématique a été différente, l'objectif a été de pouvoir intégrer des films d'oxydes conducteurs transparents (TCO) sur du verre pour des applications de microélectronique telles que les smartphones, écrans plats, cellules photovoltaïque, les diodes électroluminescentes [190].

Dans ce domaine, le matériau de référence, l'oxyde d'indium-étain (ITO), montre d'excellentes transparences optiques atteignant 80 % et des résistivités électriques inférieures à  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  [191]. Cependant, l'indium est loin d'être abondant donc relativement coûteux, entraînant des difficultés d'approvisionnement [192-194].

Par conséquent, la recherche de TCO sans indium est un domaine actif depuis quelques décennies maintenant [195-197]. Le SVO est alors une bonne alternative à l'ITO, étant une pérovskite à base de vanadium, élément bien moins coûteux. De plus, ce matériau métallique permet d'avoir un grand nombre de porteurs de charges :  $n=10^{22} \text{ cm}^{-3}$  et dû aux corrélations électroniques, la masse effective des porteurs va être augmentée ce qui déplace la fréquence du plasma hors de la plage visible [188,198].

Néanmoins, le potentiel technologique des TCOs de vanadate est limité par la forme cristalline obligatoire pour présenter une conduction électrique [184]. La croissance directe sur Si a été rapportée, mais est difficile à reproduire [199], avec des températures de cristallisation généralement élevées compromettant l'intégrité du matériau dans d'éventuels futurs dispositifs. L'utilisation d'une couche de germination

est une bonne alternative en permettant la cristallisation de la phase pérovskite sur substrat amorphe, comme détaillé précédemment (chapitre 1 partie 1.2.a).



**Figure 4.34 :** Schéma de dépôt de film de SVO sur substrat verre + couche de nanofeuillets de germination de CNO (SVO/CNO/verre).

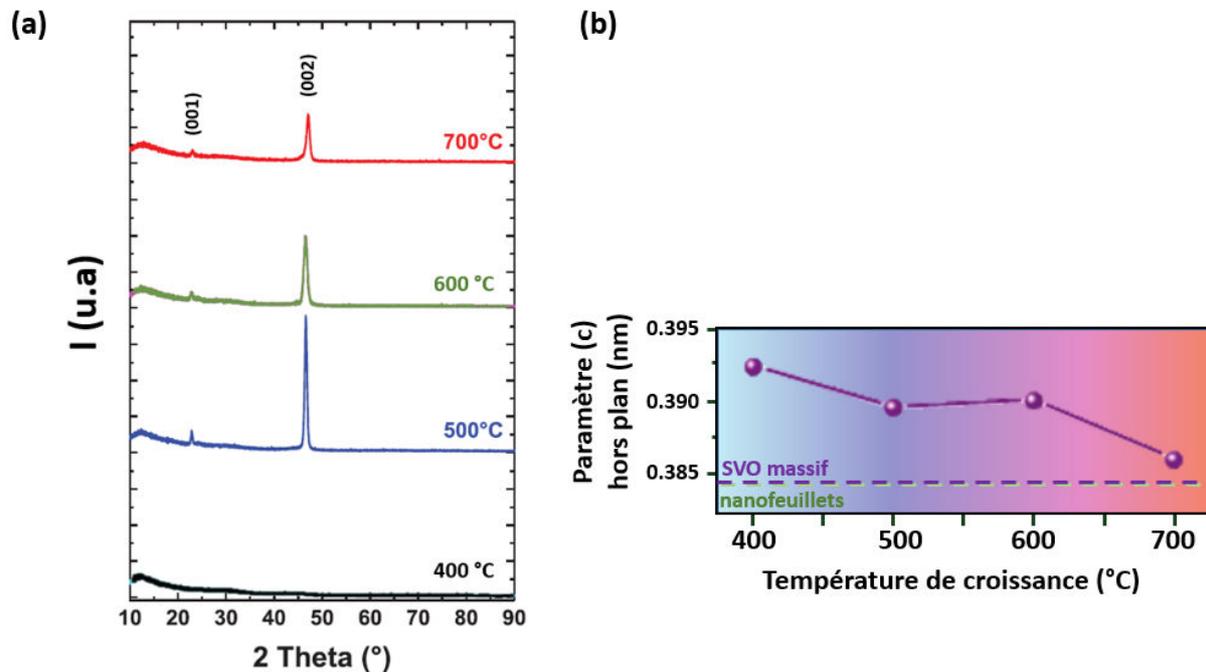
Pour cela, les films de SVO ont été déposés sur du verre recouvert de nanofeuillets de CNO puis une très fine couche de  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) (5 nm) a été ajoutée pour éviter son oxydation comme on a vu précédemment avec les nanostructures. Un schéma de cette hétérostructure est représenté **figure 4.34**.

Afin d'étudier les propriétés des films selon leurs températures de cristallisation, une série de dépôts sur nanofeuillets a été réalisée avec des températures variant de 400 à 700 °C par pas de 100°C. Pour une épaisseur fixée à 40 nm.

### 4.3.2.a. Analyse structurale et de texture

D'après les différents diffractogrammes représentés (**figure 4.35**), nous observons uniquement deux pics correspondant aux réflexions (001) et (002), ce qui indique une texture élevée du film dans la direction hors du plan comme pour les films de LSMO.

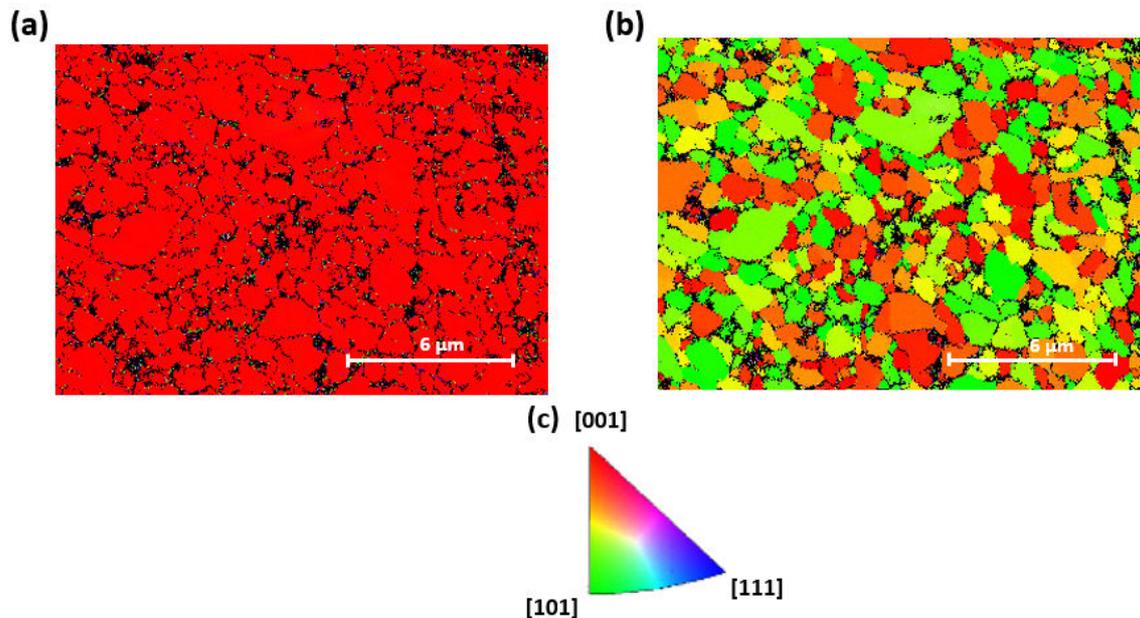
De plus, une intensité diffractante élevée est observée pour le film ayant une température de croissance de 500 °C. Cette intensité, liée à la bonne qualité cristalline du film, tend à décroître avec l'augmentation de la température de croissance des films (jusqu'à 700 °C).



**Figure 4.35 :** (a) Diffractogramme XRD des films de SVO/CNO/verre et (b) paramètres de maille en fonction des températures de dépôt des films.

Cette diminution de l'intensité peut s'expliquer par la détérioration croissante des nanofeuillets avec la température <sup>[200]</sup>, mais peut également être expliquée par la transformation vitreuse du verre au-dessus de 669 °C. De plus, au-dessus de 500°C, la diffusion cationique de Si et Nb dans les films de vanadate peut conduire à la dégradation de la structure pérovskite et de ses propriétés fonctionnelles <sup>[87]</sup>, ainsi que la perte possible d'oxygène dans la structure cristalline du SVO <sup>[189]</sup>.

Afin d'étudier plus en profondeur la texture induite par les nanofeuillets, le film de SVO (pour une température de croissance de 500 °C) a également été étudié par EBSD. La **figure 4.36** représente les différentes cartographies EBSD du film de SVO dans les deux configurations, hors du plan (a) et dans le plan (b).



**Figure 4.36 :** Cartographies EBSD de SVO/CNO/verre (a) hors plan, (b) dans le plan et (c) leurs triangles stéréographiques standards (phase pseudocubique :  $P m\bar{3}m$ ).

Ces cartographies mettent en évidence la structure en mosaïque des films (similaires aux observations du film de LSMO sur les nanofeuillets). Les films de SVO montrent une orientation préférentielle le long de la direction [001] selon un système pseudocubique, confirmant les résultats XRD précédents. Les cartographies dans le plan montrent toutes les directions entre les orientations [001] et [101], en raison de la disposition des nanofeuillets dans le plan, dispersés de manière aléatoire sur la surface. Comme nous l'avons vu précédemment, les zones noires entre les nanofeuillets sont des domaines non diffractants, c'est-à-dire des zones de film amorphe obtenues sur des zones non couvertes.

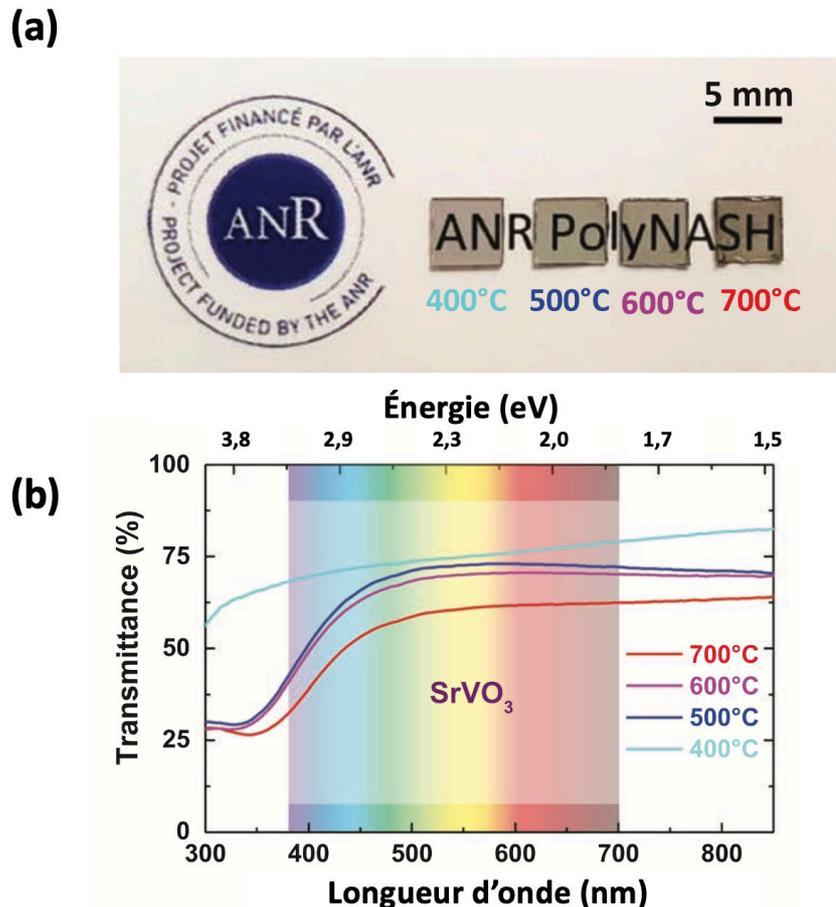
Enfin, à partir de ces analyses, nous pouvons constater qu'un taux de recouvrement (*chapitre 3 partie 3.c*) de 75,3 % a été obtenu pour ces films.

#### 4.3.2.b. Propriétés optiques et de transports

Les films de SVO de 40 nm d'épaisseur déposés à différentes températures sont présentés **sur la figure 4.37 a**. Nous constatons que tous les échantillons sont clairement transparents et présentent la couleur légèrement verte typique d'un film de vanadate, en particulier au-dessus de 500 °C. Il est à noter qu'un noircissement du film est observé pour une température de croissance de 700 °C.

Les spectres de transmission des films ont ensuite été réalisés et représentés en **figure 4.37 b**. Ils montrent une transparence élevée dans la gamme du visible avec

des valeurs de 70 % à  $\approx 75$  % au-dessus de 450 nm. Seul le film SVO déposé à 700 °C présente des valeurs plus faibles, confirmées par la couleur grise plus foncée. Cet assombrissement est cohérent avec la dégradation des propriétés structurales et de transport observé pour des températures de croissances élevées.



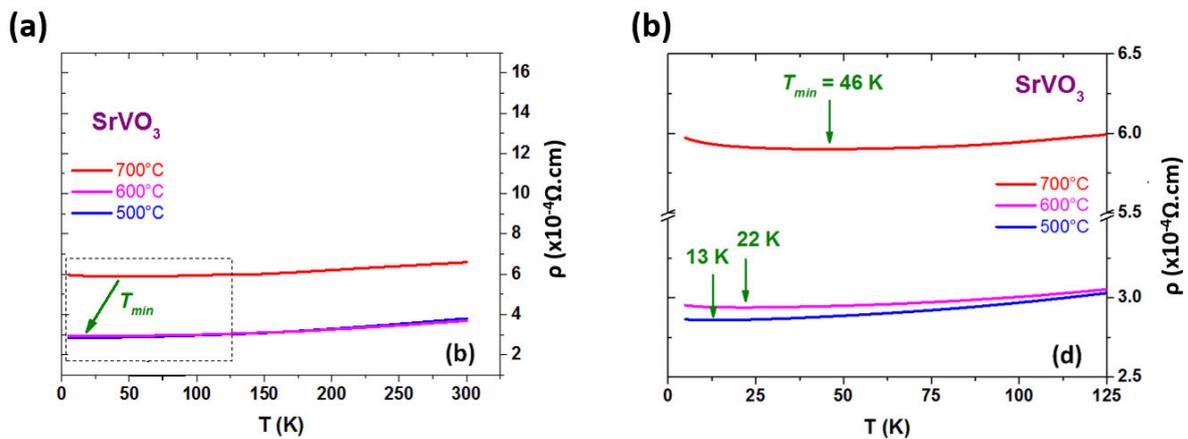
**Figure 4.37 :** Caractéristiques des films de SVO sur les substrats de verre recouvert de nanofeuillets de germination CNO, avec (a) les photos des films et (b) les spectres de transmittance pour les différents films de SVO de 40 nm déposés entre 400 et 700 °C. Adaptée de [183].

Nous pouvons conclure une excellente transmission de nos films, comparable à celle obtenues pour des films de SVO monocristallin <sup>[184,188,201]</sup> ou des films a-ITO <sup>[202]</sup> de même épaisseur.

Ainsi, l'utilisation des nanofeuillets de germination permet une approche d'optimisation unique pour la croissance de vanadate sur le verre. De plus, les zones du substrat de verre non recouvertes par les nanofeuillets conduisent à des régions amorphes dans le film de vanadate, avec une transparence optique plus élevée que la phase cristallisée. Le film quasi-amorphe déposé à 400 °C est alors plus transparent

( $\approx 10\%$ ) que les films cristallisés dans le proche UV et le proche IR du spectre visible (**figure 4.37 b**).

Certains dispositifs tels que les TCO anisotropes, nécessitent des géométries spécifiques 2D. Cela peut être réalisé avec la couche de nanofeuillets de germination par photolithographie avant le dépôt du film pour induire la cristallisation sélective du film uniquement dans les zones couvertes de nanofeuillets [203]. Par conséquent, l'utilisation des nanofeuillets en tant que couche de germination offre de nouvelles perspectives en exploitant la transmission améliorée des zones amorphes, et la possibilité d'induire une conduction électrique ou optique anisotrope requise pour des applications optiques ciblées.



**Figure 4.38 :** (a) Mesures de résistivité en fonction de la température pour les films de SVO de 40 nm déposés entre 400 et 700 °C et (b) zoom de la zone en pointillé, pour des températures  $< 125$  K. Adaptée de [183].

La dépendance de la résistivité en fonction de la température est tracée sur la **figure 4.38** pour les films de SVO obtenus pour différentes températures de synthèse. Les films de vanadate déposés à 400°C sont faiblement cristallisés et donc trop résistifs pour être mesurés.

Pour tous les films métalliques, la résistivité à température ambiante ( $\rho_{300\text{K}}$ ) se situe dans une plage allant de  $3,70 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  à  $6,59 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ . Ces valeurs sont cohérentes avec celles rapportées pour les vanadates massif allant de  $7,0 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  [204] à  $4,2 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  [205] et les films minces avec des valeurs comprises entre  $2,84 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  [6188] et  $2,90 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  [189].

Les grains de SVO sont bien cristallisés et hautement texturés sur les nanofeuillets de CNO. Ceci permet d'assurer des chemins de conduction et la délocalisation des porteurs de charge à travers le film.

Cependant, dans la plage de basse température, on peut observer un minimum de résistivité  $T_{min}$  (**figures 4.38 b**). Le  $T_{min}$  varie en fonction de la température de dépôt,

augmentant de 13 à 46 K. La diffusion des porteurs de charge aux joints de grains peut être responsable de la remontée de la résistivité à basse température. Ainsi, l'état métallique est bien stabilisé pour les films déposés à basse température et la résistivité des films de vanadate texturés reste globalement dans le même ordre de grandeur que pour les TCO standard comme ITO <sup>[191]</sup>, démontrant d'excellentes propriétés électriques. Pour cette raison, ces résultats représentent une grande amélioration pour l'intégration de vanadate sur des substrats amorphes tel que le verre.

### *Conclusions :*

*Le SVO a été déposé par PLD sur un substrat de verre recouvert de nanofeuillets de germination de CNO. Grâce à cette approche, nous avons réussi à abaisser la température de croissance des films de SVO tout en gardant une bonne qualité cristalline et de bonnes propriétés (optiques et de transport) recherchées pour les matériaux TCO. La température de croissance relativement basse (500 °C) est donc un atout pour l'intégration de vanadates sur du verre, ouvrant des perspectives plus larges pour la réalisation de dispositifs réels.*

*Grâce à cette étude, la texture des films (selon [001]) induite par les nanofeuillets CNO a été confirmée (par les analyses XRD et EBSD). Cette texture permet des propriétés optiques et de transport dont les performances sont proches des TCOs conventionnels tels que les ITO, les conducteurs transparents composites ou les métaux ultrafins pour la même épaisseur<sup>[183]</sup>.*

*En perspective, cette approche utilisant des nanofeuillets est très prometteuse, car elle peut permettre un dépôt de films fonctionnels sur de grandes surfaces (> 1cm<sup>2</sup>) indépendamment de la nature du substrat. De plus, elle peut permettre une structuration des substrats (par exemple par lithographie) permettant la texturation localisée des vanadates à la demande.*

### **Conclusions du chapitre :**

*Ce dernier chapitre vous a présenté différents dépôts de films d'oxydes fonctionnels sur les substrats non-conventionnels bas coût : substrats polycristallins et substrats amorphes recouverts de nanofeuillets de germination. Ainsi, nos substrats non-conventionnels ont permis une très bonne cristallinité des films déposés tout en présentant des caractéristiques différentes : l'approche CSE donne des films polycristallins et les nanofeuillets induisent des films texturés.*

*Ces deux approches ont cependant de nombreuses caractéristiques en commun. Tout d'abord que ce soit les grains du substrat polycristallin ou les nanofeuillets, ils vont agir localement comme un substrat monocristallin induisant une certaine contrainte dans le plan. Cependant, ils possèdent tous deux des joints de grain, qui vont entraîner un effet de relaxation des contraintes dans nos films. Du fait de leurs contraintes locales dans le plan et d'une relaxation hors plan, les films déposés vont adopter des propriétés à mi-chemin entre des films monocristallins et le matériau massif.*

*Plus spécifiquement, les substrats polycristallins permettent d'accéder à toutes les orientations possibles d'une structure. Chaque orientation spécifique peut être sélectionnée et étudiée à partir d'un même film.*

*Le dépôt par PLD de LSMO sur les substrats polycristallins a confirmé la présence de toutes les orientations sur un seul film. Une croissance grain sur grain a alors été mise en évidence en comparant les analyses EBSD réalisées avant et après dépôt du film. De plus, le contrôle de la taille des grains des substrats a permis d'obtenir une taille des grains des films de LSMO allant de 2  $\mu\text{m}$  à 45  $\mu\text{m}$ . Des propriétés de magnétisme et de transport, à mi-chemin entre le film monocristallin et le matériau massif, ont été mises en évidence et des propriétés non présentes pour le film de LSMO monocristallin, liées à la présence des joints de grain, ont été révélées. Un effet de LFMR jusqu'à 230 K et une hystérésis de MR jusqu'à température ambiante ont ainsi été étudiés.*

*De la même manière, l'approche CSE nous a permis d'étudier la morphologie des nanostructures épitaxiées en surface des films de SVO en fonction des orientations cristallographiques disponibles sur un même film. En effet, localement, nous avons pu montrer que les films obtenus sur substrats polycristallins sont localement similaires à ceux réalisés sur des substrats monocristallins d'orientations (100), (110) et (111). Nous avons ainsi pu mettre en évidence des relations d'épitaxie entre les nanostructures  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$  et la matrice du film de SVO. Cependant les orientations commerciales étant limitées à trois orientations, avec l'approche CSE, nous levons cette contrainte et avons accès à une bibliothèque complète des nanostructures de  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$  que nous pouvons relier à des orientations spécifiques. Enfin, la dissolution de ces nanostructures, avec un simple rinçage à l'eau, a permis de comprendre plus précisément l'ancrage de ces nanostructures dans la matrice du film.*

*Dans le cas des nanofeuillets, ils servent de couche de germination 2D pouvant être adaptée sur de nombreux supports. Le paramètre de maille dans le plan étant très proche des pérovskites (LSMO et SVO), les nanofeuillets induisent une texture du film déposé. Ainsi les films de LSMO et SVO présentent une orientation préférentielle hors du plan [001] et les orientations correspondantes dans le plan, comprises entre [101] et [111].*

*Pour le LSMO, les nanofeuillets ont permis de stabiliser les films de LSMO sur verre, tout en leur procurant une bonne qualité cristalline. Ainsi ils ont permis aux films d'acquérir des propriétés magnétiques et de transport qui se situent entre des films polycristallins et monocristallins.*

*Le SVO, métal à électrons corrélés, a également été intégré sur verre grâce aux nanofeuillets pour des applications en tant que TCO. Nous avons ainsi pu montrer que ce matériau pouvait être déposé à des températures modérées de croissance inférieure à 500°C avec une bonne qualité de nos films, ce qui en fait un atout pour l'utilisation de substrats tel que le verre. La texture ainsi induite par les nanofeuillets conduit à des propriétés optiques et de transports compétitives par rapport aux TCOs conventionnels tels que l'ITO standard, les conducteurs transparents composites ou les métaux ultrafins.*

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans l'objectif d'apporter une alternative aux substrats monocristallins coûteux, deux approches bas coût ont été retenues, pour la croissance des films d'oxydes fonctionnels : l'approche CSE sur substrat polycristallin et l'utilisation de nanofeuillets de germination. Ce projet de recherche a permis d'étudier et d'améliorer les connaissances dans ces deux approches. Pour cela, nous avons réalisé la croissance de films d'oxydes fonctionnels de LSMO et SVO sur substrats polycristallins et ensuite le développement de ces films d'oxydes de haute qualité cristalline sur des substrats amorphes, par l'intermédiaire des nanofeuillets de germination.

Les substrats polycristallins permettent d'accéder à toutes les orientations possibles d'une structure sur un même substrat. Trois axes ont été améliorés : la synthèse de substrats de STO polycristallins avec différentes tailles de grains, l'enrichissement de l'outil de modélisation de l'évolution granulométrique des substrats en fonction des conditions de frittage et la mise au point d'un protocole de polissage miroir pour permettre une bonne caractérisation de surface et une bonne croissance épitaxiale des films d'oxydes.

L'approche CSE induit de nouvelles propriétés dans les films de  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (LSMO) dues à l'ingénierie des joints de grain. Ainsi, grâce au contrôle de la taille des grains, de nouvelles propriétés, absentes pour un film réalisé sur un substrat monocristallin peuvent émerger. Nous démontrons la présence de l'effet LFMR jusqu'à 230 K et également de l'effet d'hystérésis de la MR. Ces remarquables propriétés font des films de LSMO polycristallins une hétérostructure très compétitive face aux films complexes nécessitant des conditions de synthèse particulières telles que des insertions de seconde phase ou des traitements thermiques post-dépôts.

Une deuxième étude a été réalisée sur le  $\text{SrVO}_3$  (SVO). Outre ses propriétés de TCO innovantes, ce matériau présente une grande sensibilité à l'oxygène en surface, ce qui induit sous certaines conditions des nanostructures épitaxiées. Grâce à la large gamme d'orientations présente sur les films, nous avons confirmé les relations de croissance entre les nanostructures et la matrice du film de SVO. Également, nous avons développé une bibliothèque complète des relations existantes entre les formes des nanostructures et la diversité des orientations possibles pour le film de SVO, en collaboration avec le GEMaC de Versailles.

En ce qui concerne l'utilisation des nanofeuillets de germination  $[\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$  (CNO) sur substrats amorphes, ils servent de couches de germination pouvant être adaptées sur de nombreux supports. Nous avons pu optimiser différents paramètres : la fonctionnalisation de surface amorphe de type verre pour accueillir la croissance des

films d'oxydes et un taux de recouvrements des substrats verre élevé par les nanofeuillets, en collaboration avec l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes.

La caractérisation des dépôts de LSMO et de SVO nous a permis de valider l'utilisation des nanofeuillets de germination CNO. Ainsi, nous avons mis en évidence la haute qualité cristalline des films et leur texturation selon l'orientation [001] hors du plan (et toute la gamme d'orientation correspondante possible dans le plan).

Comparativement au LSMO déposé directement sur verre, les nanofeuillets ont permis aux films d'acquérir de meilleures propriétés magnétiques et de transports.

L'étude du film SVO a révélé d'excellentes propriétés optiques et de transport défiant même les meilleurs TCOs. Ainsi, grâce aux nanofeuillets, nous pouvons intégrer le SVO sur verre, ce qui rend ce matériau compétitif par rapport à l'ITO. L'intérêt est que l'ITO est constitué d'Indium qui est rare dans la croûte terrestre et dont le coût fluctue énormément. Ainsi, le SVO sur nanofeuillets permet de répondre à la demande croissante de TCO dans les applications.

Ces deux approches réunissent de nombreux avantages : leurs coûts de fabrication relativement faibles, l'épitaxie de film à l'échelle locale (sur un grain ou un nanofeuillet) avec une contrainte plus ou moins élevée dans le plan, l'obtention de films de bonne qualité cristalline et des propriétés à mi-chemin entre films monocristallins et matériaux massifs.

Cependant des caractéristiques spécifiques sont propres à chacune de ces approches. Nous pouvons citer pour les substrats polycristallins, la présence de toutes les orientations sur un même échantillon, l'obtention de propriétés non présentes sur un substrat monocristallin et la capacité d'obtenir rapidement des informations sur la thermodynamique d'un film (et de ses nanostructures) pour chacune des orientations.

Pour les nanofeuillets, on dénombre l'apparition d'une texturation hors du plan, la possibilité de stabiliser des films à faibles températures et la conservation des propriétés physiques des films avec des propriétés relativement proches des films réalisés sur monocristaux.

L'ensemble de ces optimisations permet d'envisager avec sérénité la mise en œuvre des substrats bas coûts. Les substrats polycristallins ouvrent des perspectives importantes pour le développement des films d'oxydes fonctionnels dans le domaine de l'oxytronique. De plus, grâce à l'utilisation des nanofeuillets, de grandes surfaces de substrats amorphes vont pouvoir être recouvertes avec des films d'oxydes fonctionnels toujours plus performants.

Suite à ces travaux réalisés, nous pouvons proposer de nouvelles perspectives d'études :

Tout d'abord pour les substrats polycristallins. Il serait intéressant de pouvoir élargir la gamme de nouveaux substrats et films polycristallins. Cela nous permettrait d'élargir le nombre d'études sur différentes hétérostructures et de développer de nouvelles bibliothèques de nanostructures pour différents matériaux.

La modélisation étant dorénavant possible sur l'évolution de la taille des grains des substrats polycristallins, nous pouvons imaginer aussi une modélisation de la taille des grains des films en fonction des conditions de synthèses. Ainsi à plus long terme, une modélisation des propriétés des films d'oxydes fonctionnels en fonction de la taille des grains des films serait alors envisageable.

Grâce aux différentes études permettant de relier les orientations avec la morphologie des grains, nous pouvons imaginer relier les propriétés locales des films (sur un grain) en fonction des orientations du film. Des études sont actuellement menées sur ce sujet. Notamment l'utilisation de la microscopie en champ proche avec le mode MFM a permis de mettre en évidence l'existence de domaines magnétiques à l'échelle locale. L'obtention de données microscopiques sur les films polycristallins permettrait une meilleure compréhension des phénomènes physiques obtenus à une échelle macroscopique.

En ce qui concerne les avancées et le devenir de l'utilisation des nanofeuillets de germinations, de nouvelles pistes sont également envisagées :

Nous pouvons également élargir la gamme de nanofeuillets disponibles. Ce qui peut nous permettre d'obtenir des texturations des films déposés selon de nouvelles orientations. La texture selon différentes orientations, pouvant induire de nouvelles propriétés. Ainsi, les différentes propriétés désirées pour un matériau pourraient être obtenues et contrôlées en fonction de la nature des nanofeuillets. De plus, l'utilisation de la lithographie sur les nanofeuillets permettrait de sélectionner localement la texture des oxydes fonctionnels.

Pour l'instant nous avons montré l'intégration des oxydes fonctionnels de LSMO et SVO sur verre et silicium. Cependant d'autres supports pourraient être utilisés comme par exemple des surfaces flexibles.

Enfin, d'autres alternatives de Langmuir-Blodgett pour le dépôt de nanofeuillets existent et sont à développer. Entre-autre le drop casting (dépôt par goutte) semble très prometteur avec des taux de recouvrement identique (90 %) mais surtout ouvre la possibilité de couvrir de plus grandes surfaces (4 pouces). Ainsi, les oxydes fonctionnels pourraient être utilisés sur larges surfaces à faibles coûts, qui peuvent être très utiles pour des propriétés comme les TCOs.



**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] Bibes, M.; Martínez, B.; Fontcuberta, J.; Trtik, V.; Benítez, F.; Sánchez, F.; Varela, M. Laser Patterned Arrays of Interfaces in Magnetoresistive La<sub>2</sub>/3Sr<sub>1</sub>/3MnO<sub>3</sub> Thin Films. *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75 (14), 2120–2122. <https://doi.org/10.1063/1.124936>.
- [2] Haghiri-Gosnet, A. M.; Wolfman, J.; Mercey, B.; Simon, C.; Lecoœur, P.; Korzenski, M.; Hervieu, M.; Desfeux, R.; Baldinozzi, G. Microstructure and Magnetic Properties of Strained La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> Thin Films. *Journal of Applied Physics* 2000, 88, 4257. <https://doi.org/10.1063/1.1309040>.
- [3] Li, W.; Shi, J.; Zhang, K. H. L.; MacManus-Driscoll, J. L. Defects in Complex Oxide Thin Films for Electronics and Energy Applications: Challenges and Opportunities. *Mater. Horiz.* 2020, 7 (11), 2832–2859. <https://doi.org/10.1039/D0MH00899K>.
- [4] Adamo, C.; Ke, X.; Wang, H. Q.; Xin, H. L.; Heeg, T.; Hawley, M. E.; Zander, W.; Schubert, J.; Schiffer, P.; Muller, D. A.; Maritato, L.; Schlom, D. G. Effect of Biaxial Strain on the Electrical and Magnetic Properties of (001) La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> Thin Films. *Appl. Phys. Lett.* 2009, 95 (11), 112504. <https://doi.org/10.1063/1.3213346>.
- [5] Wang, B.; You, L.; Ren, P.; Yin, X.; Peng, Y.; Xia, B.; Wang, L.; Yu, X.; Mui Poh, S.; Yang, P.; Yuan, G.; Chen, L.; Rusydi, A.; Wang, J. Oxygen-Driven Anisotropic Transport in Ultra-Thin Manganite Films. *Nat Commun* 2013, 4 (1), 2778. <https://doi.org/10.1038/ncomms3778>.
- [6] Cui, B.; Song, C.; Wang, G. Y.; Mao, H. J.; Zeng, F.; Pan, F. Strain Engineering Induced Interfacial Self-Assembly and Intrinsic Exchange Bias in a Manganite Perovskite Film. *Sci Rep* 2013, 3 (1), 2542. <https://doi.org/10.1038/srep02542>.
- [7] Hwang, H. Y.; Iwasa, Y.; Kawasaki, M.; Keimer, B.; Nagaosa, N.; Tokura, Y. Emergent Phenomena at Oxide Interfaces. 25.
- [8] Woo, S.; Jeong, H.; Lee, S. A.; Seo, H.; Lacotte, M.; David, A.; Kim, H. Y.; Prellier, W.; Kim, Y.; Choi, W. S. Surface Properties of Atomically Flat Poly-Crystalline SrTiO<sub>3</sub>. *Sci Rep* 2015, 5, 8822. <https://doi.org/10.1038/srep08822>.
- [9] Koster, G.; Kropman, B. L.; Rijnders, G. J. H. M.; Blank, D. H. A.; Rogalla, H. Quasi-Ideal Strontium Titanate Crystal Surfaces through Formation of Strontium Hydroxide. *Applied Physics Letters* 1998, 73 (20), 2920–2922. <https://doi.org/10.1063/1.122630>.
- [10] Tebano, A.; Fabbri, E.; Pergolesi, D.; Balestrino, G.; Traversa, E. Room-Temperature Giant Persistent Photoconductivity in SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> Heterostructures. *ACS Nano* 2012, 6 (2), 1278–1283. <https://doi.org/10.1021/nn203991q>.
- [11] Ohtomo, A.; Hwang, H. Y. A High-Mobility Electron Gas at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Heterointerface. *Nature* 2004, 427 (6973), 423–426. <https://doi.org/10.1038/nature02308>.
- [12] Gorbenko, O. Y.; Samoilenov, S. V.; Graboy, I. E.; Kaul, A. R. Epitaxial Stabilization of Oxides in Thin Films. *Chem. Mater.* 2002, 14 (10), 4026–4043. <https://doi.org/10.1021/cm021111v>.
- [13] Lee, J.-S.; Xie, Y. W.; Sato, H. K.; Bell, C.; Hikita, Y.; Hwang, H. Y.; Kao, C.-C. Titanium D<sub>x</sub> y Ferromagnetism at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Interface. *Nature Mater* 2013, 12 (8), 703–706. <https://doi.org/10.1038/nmat3674>.
- [14] Reyren, N.; Thiel, S.; Caviglia, A. D.; Kourkoutis, L. F.; Hammerl, G.; Richter, C.; Schneider, C. W.; Kopp, T.; Rüetschi, A.-S.; Jaccard, D.; Gabay, M.; Müller, D. A.; Triscone, J.-M.; Mannhart, J. Superconducting Interfaces Between Insulating Oxides. *Science* 2007, 317 (5842), 1196–1199. <https://doi.org/10.1126/science.1146006>.
- [15] Sirbu, D.; Balogun, F. H.; Milot, R. L.; Docampo, P. Layered Perovskites in Solar Cells: Structure, Optoelectronic Properties, and Device Design. *Advanced Energy Materials* 2021, 11 (24), 2003877. <https://doi.org/10.1002/aenm.202003877>.
- [16] Zhang, Y.; Schultz, A. M.; Li, L.; Chien, H.; Salvador, P. A.; Rohrer, G. S. Combinatorial Substrate Epitaxy: A High-Throughput Method for Determining Phase and Orientation Relationships and Its Application to BiFeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Heterostructures. *Acta Materialia* 2012, 60 (19), 6486–6493. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.07.060>.

- [17] Burbure, N. V.; Salvador, P. A.; Rohrer, G. S. Orientation and Phase Relationships between Titania Films and Polycrystalline BaTiO<sub>3</sub> Substrates as Determined by Electron Backscatter Diffraction Mapping. *Journal of the American Ceramic Society* 2010, 93 (9), 2530–2533. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03878.x>.
- [18] Burbure, N. V.; Salvador, P. A.; Rohrer, G. S. Photochemical Reactivity of Titania Films on BaTiO<sub>3</sub> Substrates: Influence of Titania Phase and Orientation. *Chem. Mater.* 2010, 22 (21), 5831–5837. <https://doi.org/10.1021/cm1018019>.
- [19] Havelia, S.; Wang, S.; Balasubramaniam, K. R.; Schultz, A. M.; Rohrer, G. S.; Salvador, P. A. Combinatorial Substrate Epitaxy: A New Approach to Growth of Complex Metastable Compounds. *CrystEngComm* 2013, 15 (27), 5434. <https://doi.org/10.1039/c3ce40469b>.
- [20] Schultz, A. M.; Zhu, Y.; Bojarski, S. A.; Rohrer, G. S.; Salvador, P. A. Eutaxial Growth of Hematite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films on Perovskite SrTiO<sub>3</sub> Polycrystalline Substrates. *Thin Solid Films* 2013, 548, 220–224. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.09.073>.
- [21] Pravarthana, D.; Trassin, M.; Haw Chu, J.; Lacotte, M.; David, A.; Ramesh, R.; Salvador, P. A.; Prellier, W. BiFeO<sub>3</sub>/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> Heterostructures Deposited on Spark Plasma Sintered LaAlO<sub>3</sub> Substrates. *Appl. Phys. Lett.* 2014, 104 (8), 082914. <https://doi.org/10.1063/1.4867021>.
- [22] Pravarthana, D.; Chateigner, D.; Lutterotti, L.; Lacotte, M.; Marinell, S.; Dubos, P. A.; Hervas, I.; Hug, E.; Salvador, P. A.; Prellier, W. Growth and Texture of Spark Plasma Sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics: A Combined Analysis of X-Rays and Electron Back Scatter Diffraction. *Journal of Applied Physics* 2013, 113 (15), 153510. <https://doi.org/10.1063/1.4802439>.
- [23] Pravarthana, D.; Lebedev, O. I.; Hebert, S.; Chateigner, D.; Salvador, P. A.; Prellier, W. High-Throughput Synthesis of Thermoelectric Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> Films. *Appl. Phys. Lett.* 2013, 103 (14), 143123. <https://doi.org/10.1063/1.4824212>.
- [24] Lacotte, M.; David, A.; Rohrer, G. S.; Salvador, P. A.; Prellier, W. Preferential Orientation Relationships in Ca<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> Ruddlesden-Popper Thin Films. *Journal of Applied Physics* 2015, 118 (4), 045306. <https://doi.org/10.1063/1.4927518>.
- [25] Lacotte, M.; David, A.; Pravarthana, D.; Grygiel, C.; Rohrer, G. S.; Salvador, P. A.; Velazquez, M.; de Kloe, R.; Prellier, W. Growth of Ca<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> Ruddlesden-Popper Structured Thin Films Using Combinatorial Substrate Epitaxy. *Journal of Applied Physics* 2014, 116 (24), 245303. <https://doi.org/10.1063/1.4905012>.
- [26] Shinomori, S.; Kawasaki, M.; Tokura, Y. Orientation-Controlled Epitaxy and Anisotropic Properties of La<sub>2-*x*</sub>Sr<sub>*x*</sub>NiO<sub>4</sub> with 0.5 ≤ *x* ≤ 1.5 Covering the Insulator–Metal Transition. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80 (4), 574–576. <https://doi.org/10.1063/1.1436523>.
- [27] Fukuda, S.; Oka, D.; Fukumura, T. Metal-to-Insulator Transition in Ruddlesden-Popper-Type Sr<sub>*n*+1</sub>V<sub>*n*</sub>O<sub>3*n*+1</sub> (*n* = 1, 2) Epitaxial Thin Films as a Function of Strain and VO<sub>2</sub> Stacking Layer Number. *Appl. Phys. Lett.* 2020, 116 (12), 123101. <https://doi.org/10.1063/1.5136319>.
- [28] Matsuno, J.; Okimoto, Y.; Kawasaki, M.; Tokura, Y. Synthesis and Electronic Structure of Epitaxially Stabilized Sr<sub>2-*x*</sub>La<sub>*x*</sub>VO<sub>4</sub> (0 ≤ *x* ≤ 1) Thin Films. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82 (2), 194–196. <https://doi.org/10.1063/1.1536030>.
- [29] Santosh, M.; Lacotte, M.; David, A.; Boullay, P.; Grygiel, C.; Pravarthana, D.; Rohrer, G. S.; Salvador, P. A.; Padhan, P.; Lüders, U.; Wang, J.; Prellier, W. Pulsed Laser Deposition of Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> thin Films Grown on Spark Plasma Sintered Sr<sub>2</sub>MgWO<sub>6</sub> substrates. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017, 50 (23), 235301. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa6e3e>.
- [30] Wittkamper, J.; Xu, Z.; Kombaiyah, B.; Ram, F.; De Graef, M.; Kitchin, J. R.; Rohrer, G. S.; Salvador, P. A. Competitive Growth of Scrutinyite (α-PbO<sub>2</sub>) and Rutile Polymorphs of SnO<sub>2</sub> on All Orientations of Columbite CoNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Substrates. *Crystal Growth & Design* 2017, 17 (7), 3929–3939. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00569>.
- [31] Pravarthana, D.; Lebedev, O. I.; David, A.; Fouchet, A.; Trassin, M.; Rohrer, G. S.; Salvador, P. A.; Prellier, W. Metastable Monoclinic [110] Layered Perovskite Dy<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Thin Films for Ferroelectric Applications. *RSC Adv.* 2019, 9 (35), 19895–19904. <https://doi.org/10.1039/C9RA04554F>.
- [32] Zhou, C.; Graef, M. D.; Dabrowski, B.; Rohrer, G. S.; Salvador, P. A. Combinatorial Substrate Epitaxy Investigation of Polytypic Growth of AEMnO<sub>3</sub> (AE = Ca, Sr). *Journal of the American Ceramic Society* 2020, 103 (3), 2225–2234. <https://doi.org/10.1111/jace.16867>.

- [33] Zhou, C.; Rohrer, G. S.; De Graef, M.; Salvador, P. A. Epitaxial Phase Stability of SrMnO<sub>3-x</sub> Films on Polycrystalline Perovskite Substrates. *Crystal Growth & Design* 2021, 21 (8), 4547–4555. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00429>.
- [34] Wu, J.; Wang, J. Multiferroic Behavior of BiFeO<sub>3</sub>–RTiO<sub>3</sub> (Mg, Sr, Ca, Ba, and Pb) Thin Films. *Journal of Applied Physics* 2010, 108 (2), 026101. <https://doi.org/10.1063/1.3452324>.
- [35] Moore, G. E. Cramming More Components onto Integrated Circuits. 1965, 38 (8), 4.
- [36] Kaur, J. Life Beyond Moore: More Moore or More than Moore – A Review. 2016, 5.
- [37] Joensen, P.; Frindt, R. F.; Morrison, S. R. *Mat. Res. Bull.*, Vol. 21, pp. 457–461, 1986.
- [38] Lerf, A.; Schoellhorn, R. Solvation Reactions of Layered Ternary Sulfides AxTiS<sub>2</sub>, AxNbS<sub>2</sub>, and AxTaS<sub>2</sub>. *Inorg. Chem.* 1977, 16 (11), 2950–2956. <https://doi.org/10.1021/ic50177a057>.
- [39] Nazar, L. F.; Jacobson, A. J. Intercalation of a Large Iron Sulphur Cation into TaS<sub>2</sub> by Ion Exchange with a Dispersion of the Disulphide. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986, No. 7, 570. <https://doi.org/10.1039/c39860000570>.
- [40] G. Alberti M Inorganic Ion-Exchange Pellicles Obtained by Delamination of o~-Zirconium Phosphate Crystals, 1984
- [41] Rebbah, H. *Mat. Res. Bull.*, Vol. 15, pp. 317–321, 1980.
- [42] Treacy, M. M. J.; Rice, S. B.; Jacobson, A. J.; Lewandowski, J. T. Electron Microscopy Study of Delamination in Dispersions of the Perovskite-Related Layered Phases K[Ca<sub>2</sub>Nan-3NbnO<sub>3n-1</sub>]: Evidence for Single-Layer Formation. *Chem. Mater.* 1990, 2 (3), 279–286. <https://doi.org/10.1021/cm00009a018>.
- [43] Sasaki, T.; Watanabe, M. Osmotic Swelling to Exfoliation. Exceptionally High Degrees of Hydration of a Layered Titanate. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120 (19), 4682–4689. <https://doi.org/10.1021/ja974262l>.
- [44] Fang, M.; Kim, C. H.; Mallouk, T. E. Dielectric Properties of the Lamellar Niobates and Titanoniobates AM<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> and ATiNbO<sub>5</sub> (A = H, K, M = Ca, Pb), and Their Condensation Products Ca<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub> and Ti<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. *Chem. Mater.* 1999, 11 (6), 1519–1525. <https://doi.org/10.1021/cm981065s>.
- [45] Schaak, R. E.; Mallouk, T. E. Self-Assembly of Tiled Perovskite Monolayer and Multilayer Thin Films. *Chem. Mater.* 2000, 12 (9), 2513–2516. <https://doi.org/10.1021/cm0004073>.
- [46] Novoselov, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 2004, 306 (5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- [47] Butler, S. Z.; Hollen, S. M.; Cao, L.; Cui, Y.; Gupta, J. A.; Gutiérrez, H. R.; Heinz, T. F.; Hong, S. S.; Huang, J.; Ismach, A. F.; Johnston-Halperin, E.; Kuno, M.; Plashnitsa, V. V.; Robinson, R. D.; Ruoff, R. S.; Salahuddin, S.; Shan, J.; Shi, L.; Spencer, M. G.; Terrones, M.; Windl, W.; Goldberger, J. E. Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. *ACS Nano* 2013, 7 (4), 2898–2926. <https://doi.org/10.1021/nn400280c>.
- [48] Xu, M.; Liang, T.; Shi, M.; Chen, H. Graphene-Like Two-Dimensional Materials. *Chem. Rev.* 2013, 113 (5), 3766–3798. <https://doi.org/10.1021/cr300263a>.
- [49] Kara, A.; Enriquez, H.; Seitsonen, A. P.; Lew Yan Voon, L. C.; Vizzini, S.; Aufray, B.; Oughaddou, H. A Review on Silicene — New Candidate for Electronics. *Surface Science Reports* 2012, 67 (1), 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.10.001>.
- [50] Island, J. O.; Steele, G. A.; van der Zant, H. S. J.; Castellanos-Gomez, A. Environmental Instability of Few-Layer Black Phosphorus. *2D Mater.* 2015, 2 (1), 011002. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/2/1/011002>.
- [51] Liu, N.; Kim, P.; Kim, J. H.; Ye, J. H.; Kim, S.; Lee, C. J. Large-Area Atomically Thin MoS<sub>2</sub> Nanosheets Prepared Using Electrochemical Exfoliation. *ACS Nano* 2014, 8 (7), 6902–6910. <https://doi.org/10.1021/nn5016242>.
- [52] Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Kanda, H. Direct-Bandgap Properties and Evidence for Ultraviolet Lasing of Hexagonal Boron Nitride Single Crystal. *Nature Mater* 2004, 3 (6), 404–409. <https://doi.org/10.1038/nmat1134>.
- [53] Li, L. H.; Chen, Y. Atomically Thin Boron Nitride: Unique Properties and Applications. *Advanced Functional Materials* 2016, 26 (16), 2594–2608. <https://doi.org/10.1002/adfm.201504606>.

- [54] Lin, Y.; Williams, T. V.; Connell, J. W. Soluble, Exfoliated Hexagonal Boron Nitride Nanosheets. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, *1* (1), 277–283. <https://doi.org/10.1021/jz9002108>.
- [55] Jeong, S.; Yoo, D.; Ahn, M.; Miró, P.; Heine, T.; Cheon, J. Tandem Intercalation Strategy for Single-Layer Nanosheets as an Effective Alternative to Conventional Exfoliation Processes. *Nat Commun* 2015, *6* (1), 5763. <https://doi.org/10.1038/ncomms6763>.
- [56] Huang, X.; Zeng, Z.; Zhang, H. Metal Dichalcogenide Nanosheets: Preparation, Properties and Applications. *Chem. Soc. Rev.* 2013, *42* (5), 1934. <https://doi.org/10.1039/c2cs35387c>.
- [57] Mak, K. F.; Lee, C.; Hone, J.; Shan, J.; Heinz, T. F. Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: A New Direct-Gap Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* 2010, *105* (13), 136805. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805>.
- [58] Ma, R.; Sasaki, T. Two-Dimensional Oxide and Hydroxide Nanosheets: Controllable High-Quality Exfoliation, Molecular Assembly, and Exploration of Functionality. *Acc. Chem. Res.* 2015, *48* (1), 136–143. <https://doi.org/10.1021/ar500311w>.
- [59] Osada, M.; Sasaki, T. Exfoliated Oxide Nanosheets: New Solution to Nanoelectronics. *J. Mater. Chem.* 2009, *19* (17), 2503. <https://doi.org/10.1039/b820160a>.
- [60] Wang, Q.; O'Hare, D. Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets. *Chem. Rev.* 2012, *112* (7), 4124–4155. <https://doi.org/10.1021/cr200434v>.
- [61] Mas-Ballesté, R.; Gómez-Navarro, C.; Gómez-Herrero, J.; Zamora, F. 2D Materials: To Graphene and Beyond. *Nanoscale* 2011, *3* (1), 20–30. <https://doi.org/10.1039/C0NR00323A>.
- [62] Freund, H.-J.; Pacchioni, G. Oxide Ultra-Thin Films on Metals: New Materials for the Design of Supported Metal Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 2008, *37* (10), 2224. <https://doi.org/10.1039/b718768h>.
- [63] Liu, Z.; Ooi, K.; Kanoh, H.; Tang, W.; Tomida, T. Swelling and Delamination Behaviors of Birnessite-Type Manganese Oxide by Intercalation of Tetraalkylammonium Ions. *Langmuir* 2000, *16* (9), 4154–4164. <https://doi.org/10.1021/la9913755>.
- [64] Ma, R.; Liu, Z.; Li, L.; Iyi, N.; Sasaki, T. Exfoliating Layered Double Hydroxides in Formamide: A Method to Obtain Positively Charged Nanosheets. *J. Mater. Chem.* 2006, *16* (39), 3809. <https://doi.org/10.1039/b605422f>.
- [65] Bizeto, M. A.; Shiguihara, A. L.; Constantino, V. R. L. Layered Niobate Nanosheets: Building Blocks for Advanced Materials Assembly. *J. Mater. Chem.* 2009, *19* (17), 2512. <https://doi.org/10.1039/b821435b>.
- [66] Tan, C.; Cao, X.; Wu, X.-J.; He, Q.; Yang, J.; Zhang, X.; Chen, J.; Zhao, W.; Han, S.; Nam, G.-H.; Sindoro, M.; Zhang, H. Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. *Chem. Rev.* 2017, *117* (9), 6225–6331. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00558>.
- [67] Zhao, J.; Huang, S.; Ravisankar, P.; Zhu, H. Two-Dimensional Nanomaterials for Photoinduced Antibacterial Applications. *ACS Applied Bio Materials* 2020. <https://doi.org/10.1021/acsabm.0c00950>.
- [68] Halim, A.; Qu, K.-Y.; Zhang, X.-F.; Huang, N.-P. Recent Advances in the Application of Two-Dimensional Nanomaterials for Neural Tissue Engineering and Regeneration. *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2021, *7* (8), 3503–3529. <https://doi.org/10.1021/acsbmaterials.1c00490>.
- [69] Wang, L.; Guan, S.; Weng, Y.; Xu, S.-M.; Lu, H.; Meng, X.; Zhou, S. Highly Efficient Vacancy-Driven Photothermal Therapy Mediated by Ultrathin MnO<sub>2</sub> Nanosheets. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, *11* (6), 6267–6275. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b20639>.
- [70] Liu, D.; Zhang, S.; Wang, J.; Peng, T.; Li, R. Direct Z-Scheme 2D/2D Photocatalyst Based on Ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and WO<sub>3</sub> Nanosheets for Efficient Visible-Light-Driven H<sub>2</sub> Generation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, *11* (31), 27913–27923. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b08329>.
- [71] Kikuta, K.; Noda, K.; Okumura, S.; Yamaguchi, T.; Hirano, S. Orientation Control of Perovskite Thin Films on Glass Substrates by the Application of a Seed Layer Prepared from Oxide Nanosheets. *J. Sol-Gel Sci Technol* 2007, *42* (3), 381–387. <https://doi.org/10.1007/s10971-006-0200-z>.
- [72] Shibata, T.; Fukuda, K.; Ebina, Y.; Kogure, T.; Sasaki, T. One-Nanometer-Thick Seed Layer of Unilamellar Nanosheets Promotes Oriented Growth of Oxide Crystal Films. *Advanced Materials* 2008, *20* (2), 231–235. <https://doi.org/10.1002/adma.200701381>.

- [73] Bayraktar, M.; Chopra, A.; Bijkerk, F.; Rijnders, G. Nanosheet Controlled Epitaxial Growth of  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  Thin Films on Glass Substrates. *Appl. Phys. Lett.* 2014, *105* (13), 132904. <https://doi.org/10.1063/1.4896991>.
- [74] Shibata, T.; Takano, H.; Ebina, Y.; Kim, D. S.; Ozawa, T. C.; Akatsuka, K.; Ohnishi, T.; Takada, K.; Kogure, T.; Sasaki, T. Versatile van Der Waals Epitaxy-like Growth of Crystal Films Using Two-Dimensional Nanosheets as a Seed Layer: Orientation Tuning of  $\text{SrTiO}_3$  Films along Three Important Axes on Glass Substrates. *J. Mater. Chem. C* 2014, *2* (3), 441–449. <https://doi.org/10.1039/C3TC31787K>.
- [75] Nguyen, M. D.; Houwman, E. P.; Yuan, H.; Wylie-van Eerd, B. J.; Dekkers, M.; Koster, G.; ten Elshof, J. E.; Rijnders, G. Controlling Piezoelectric Responses in  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  Films through Deposition Conditions and Nanosheet Buffer Layers on Glass. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, *9* (41), 35947–35957. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07428>.
- [76] Ebina, Y. Study on Exfoliation of Layered Perovskite-Type Niobates. *Solid State Ionics* 2002, *151* (1–4), 177–182. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00707-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00707-5).
- [77] Takagaki, A.; Sugisawa, M.; Lu, D.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Domen, K.; Hayashi, S. Exfoliated Nanosheets as a New Strong Solid Acid Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, *125* (18), 5479–5485. <https://doi.org/10.1021/ja034085q>.
- [78] Miyamoto, N.; Yamamoto, H.; Kaito, R.; Kuroda, K. Formation of Extraordinarily Large Nanosheets from  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  Crystals. Electronic Supplementary Information (ESI) Available: Powder XRD Patterns of the Slurries, AFM Image of the Sample in the Supernatant, Image of  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  Crystals. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/B2/B206998a/>. *Chem. Commun.* 2002, No. 20, 2378–2379. <https://doi.org/10.1039/b206998a>.
- [79] Fukuda, K.; Nakai, I.; Ebina, Y.; Ma, R.; Sasaki, T. Colloidal Unilamellar Layers of Tantalum Oxide with Open Channels. *Inorg. Chem.* 2007, *46* (12), 4787–4789. <https://doi.org/10.1021/ic7004002>.
- [80] Nguyen, M. D.; Yuan, H.; Houwman, E. P.; Dekkers, M.; Koster, G.; ten Elshof, J. E.; Rijnders, G. Highly Oriented Growth of Piezoelectric Thin Films on Silicon Using Two-Dimensional Nanosheets as Growth Template Layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, *8* (45), 31120–31127. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09470>.
- [81] Millan, C.; Diebler, H. Kinetics of Oxidation of Simple Complexes of Molybdenum(IV) and - (V) by Iron(III). *Inorg. Chem.* 1985, *24*, 3727–3729.
- [82] Kweon, S. H.; Kim, J.-H.; Im, M.; Lee, W. H.; Nahm, S. Physical Properties of  $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$  Thin Film Grown at Low Temperature Using Two-Dimensional  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  Nanosheet Seed Layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, *10* (30), 25536–25546. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b09482>.
- [83] Kimura, J.; Takuwa, I.; Matsushima, M.; Shimizu, T.; Uchida, H.; Kiguchi, T.; Shiraishi, T.; Konno, T. J.; Shibata, T.; Osada, M.; Sasaki, T.; Funakubo, H. Thermally Stable Dielectric Responses in Uniaxially (001)-Oriented  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  Nanofilms Grown on a  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ -Nanosheet Seed Layer. *Sci Rep* 2016, *6* (1), 20713. <https://doi.org/10.1038/srep20713>.
- [84] Tetsuka, H.; Takashima, H.; Ikegami, K.; Nanjo, H.; Ebina, T.; Mizukami, F. Nanosheet Seed-Layer Assists Oriented Growth of Highly Luminescent Perovskite Films. *Chem. Mater.* 2009, *21* (1), 21–26. <https://doi.org/10.1021/cm8027912>.
- [85] Nguyen, M. D.; Houwman, E. P.; Rijnders, G. Large Piezoelectric Strain with Ultra-Low Strain Hysteresis in Highly *c*-Axis Oriented  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  Films with Columnar Growth on Amorphous Glass Substrates. *Sci Rep* 2017, *7* (1), 12915. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-13425-w>.
- [86] Shibata, T.; Ebina, Y.; Ohnishi, T.; Takada, K.; Kogure, T.; Sasaki, T. Fabrication of Anatase Thin Film with Perfect *c*-Axis Orientation on Glass Substrate Promoted by a Two-Dimensional Perovskite Nanosheet Seed Layer. *Crystal Growth & Design* 2010, *10* (8), 3787–3793. <https://doi.org/10.1021/cg1006204>.
- [87] Baudouin, F.; Demange, V.; Ollivier, S.; Rault, L.; Brito, A. S.; Maia, A. S.; Gouttefangeas, F.; Bouquet, V.; Députier, S.; Bérini, B.; Fouchet, A.; Guilloux-Viry, M. Orientation Control of  $\text{KNbO}_3$  Film Grown on Glass Substrates by  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ -Nanosheets Seed Layer. *Thin Solid Films* 2020, *693*, 137682. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137682>.

- [88] Bouquet, V.; Baudouin, F.; Demange, V.; Députier, S.; Ollivier, S.; Joanny, L.; Rault, L.; Fouchet, A.; Guilloux-Viry, M. Influence of Two-Dimensional Oxide Nanosheets Seed Layers on the Growth of (100)BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Synthesized by Chemical Solution Deposition. *Thin Solid Films* 2020, 693, 137687. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137687>.
- [89] Manguele, J. J.; Baudouin, F.; Cibert, C.; Domengès, B.; Demange, V.; Guilloux-Viry, M.; Fouchet, A.; Poullain, G. Highly Textured Pt Thin Film Grown at Very Low Temperature Using Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> Nanosheets as Seed Layer. *SN Appl. Sci.* 2020, 2 (3), 453. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2271-9>.
- [90] Rahaman Ceramics.
- [91] Olevsky, E. A.; Kandukuri, S.; Froyen, L. Consolidation Enhancement in Spark-Plasma Sintering: Impact of High Heating Rates. *Journal of Applied Physics* 2007, 102 (11), 114913. <https://doi.org/10.1063/1.2822189>.
- [92] Munir, Z. A.; Anselmi-Tamburini, U.; Ohyanagi, M. The Effect of Electric Field and Pressure on the Synthesis and Consolidation of Materials: A Review of the Spark Plasma Sintering Method. *J Mater Sci* 2006, 41 (3), 763–777. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6555-2>.
- [93] Barbarossa, S.; Orrù, R.; Garroni, S.; Licheri, R.; Cao, G. Ultra High Temperature High-Entropy Borides: Effect of Graphite Addition on Oxides Removal and Densification Behaviour. *Ceramics International* 2021, 47 (5), 6220–6231. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.200>.
- [94] Zhang, Z.-H.; Liu, Z.-F.; Lu, J.-F.; Shen, X.-B.; Wang, F.-C.; Wang, Y.-D. The Sintering Mechanism in Spark Plasma Sintering – Proof of the Occurrence of Spark Discharge. *Scripta Materialia* 2014, 81, 56–59. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.03.011>.
- [95] Orrù, R.; Licheri, R.; Locci, A. M.; Cincotti, A.; Cao, G. Consolidation/Synthesis of Materials by Electric Current Activated/Assisted Sintering. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 2009, 63 (4–6), 127–287. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.003>.
- [96] Ebina, Y.; Akatsuka, K.; Fukuda, K.; Sasaki, T. Synthesis and In Situ X-Ray Diffraction Characterization of Two-Dimensional Perovskite-Type Oxide Colloids with a Controlled Molecular Thickness. *Chem. Mater.* 2012, 24 (21), 4201–4208. <https://doi.org/10.1021/cm302480h>.
- [97] Dral, A. P.; Dubbink, D.; Nijland, M.; ten Elshof, J. E.; Rijnders, G.; Koster, G. Atomically Defined Templates for Epitaxial Growth of Complex Oxide Thin Films. *JoVE* 2014, No. 94, 52209. <https://doi.org/10.3791/52209>.
- [98] Li, B.-W.; Osada, M.; Ozawa, T. C.; Ebina, Y.; Akatsuka, K.; Ma, R.; Funakubo, H.; Sasaki, T. Engineered Interfaces of Artificial Perovskite Oxide Superlattices via Nanosheet Deposition Process. *ACS Nano* 2010, 4 (11), 6673–6680. <https://doi.org/10.1021/nm102144s>.
- [99] Venables, J.A.; Spiller, G. D. T.; Hanbucken, M. Nucleation and Growth of Thin Films. *Rep. Prog. Phys.*, Vol 47, pp 399-459, 1984.
- [100] Levi, A. C.; Kotrla, M. Theory and Simulation of Crystal Growth. *J. Phys.: Condens. Matter* 1997, 9 (2), 299–344. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/2/001>.
- [101] Dijkkamp, D.; Venkatesan, T.; Wu, X. D.; Shaheen, S. A.; Jisrawi, N.; Min-Lee, Y. H.; McLean, W. L.; Croft, M. Preparation of Y-Ba-Cu Oxide Superconductor Thin Films Using Pulsed Laser Evaporation from High  $T_c$  Bulk Material. *Appl. Phys. Lett.* 1987, 51 (8), 619–621. <https://doi.org/10.1063/1.98366>.
- [102] Dietsch, R.; Holz, T.; Weißbach, D.; Scholz, R. Large Area PLD of Nanometer-Multilayers. *Applied Surface Science* 2002, 197–198, 169–174. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00320-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00320-3).
- [103] Pulsed Laser Deposition Of Thin Films - R Eason (Wiley, 2007).
- [104] Mercey, B.; David, A.; Copie, O.; Prellier, W. Monitoring the Growth of SrTiO<sub>3</sub> and La<sub>0.66</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> Thin Films Using a Low-Pressure Reflection High Energy Electron Diffraction System. *Physica B: Condensed Matter* 2016, 503, 100–105. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.09.023>.
- [105] Diffractometers and Reflectometers.
- [106] Reimer, L. *Scanning Electron Microscopy*; Hawkes, P. W., Lotsch, H. K. V., Series Eds.; Springer Series in Optical Sciences; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1998; Vol. 45. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-38967-5>.

- [107] Frontmatter. In *Combined Analysis*; John Wiley & Sons, Ltd; pp i–xviii. <https://doi.org/10.1002/9781118622506.fmatter>.
- [108] Venables, J. A.; Harland, C. J. Electron Back-Scattering Patterns—A New Technique for Obtaining Crystallographic Information in the Scanning Electron Microscope. *Philosophical Magazine* 1973, 27 (5), 1193–1200. <https://doi.org/10.1080/14786437308225827>.
- [109] Individual lattice orientation measurements: Development and application of a fully automatic technique - ProQuest "Individual Lattice Orientation Measurements. Development and Application of a Fully Automatic Technique" Yale University (1992).
- [110] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* 1982, 49 (1), 57–61. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.57>.
- [111] Miller, J. D.; Veeramasoneni, S.; Drelich, J.; Yalamanchili, M. R.; Yamauchi, G. Effect of Roughness as Determined by Atomic Force Microscopy on the Wetting Properties of PTFE Thin Films. *Polymer Engineering & Science* 1996, 36 (14), 1849–1855. <https://doi.org/10.1002/pen.10580>.
- [112] John Clarke, Alex I. Braginski (Eds.) *The SQUID Handbook*
- [113] H. Topsoe *Geometric Factors 4 Probe Resistivity*. 1968
- [114] Meyer, G. M., Nelmes, R. J. & Hutton, J. High-resolution (direct space) studies of harmonic motion associated with the structural phase transition in SrTiO<sub>3</sub>. *Ferroelectric* 21, 461–462 (1978). <https://doi.org/10.1080/00150197808237297>
- [115] Cumo, C.; Mazloum, C. *Les gemmes des joyaux. Maîtres et matériaux*; Gremese Editore, 1996.
- [116] Sintering of Ceramics | Mohamed N. Rahaman | Taylor & Francis Group <https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/b15869/sintering-ceramics-mohamed-rahaman>.
- [117] Park, S. J.; Suri, P.; Olevsky, E.; German, R. M. Master Sintering Curve Formulated from Constitutive Models. *Journal of the American Ceramic Society* 2009, 92 (7), 1410–1413. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.02983.x>.
- [118] Kerbart, G.; Manière, C.; Harnois, C.; Marinell, S. Predicting Final Stage Sintering Grain Growth Affected by Porosity. *Applied Materials Today* 2020, 20, 100759. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100759>.
- [119] Mendelson, M. I. Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics. *J American Ceramic Society* 1969, 52 (8), 443–446. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1969.tb11975.x>.
- [120] German, R. M.; Suri, P.; Park, S. J. Liquid Phase Sintering. *J Mater Sci* 2009, 44 (1), 1–39. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3008-0>.
- [121] Fadil, D.; Wu, S.; Perna, P.; Renault, B.; Saïb, M.; Lebargy, S.; Gasnier, J.; Guillet, B.; Routoure, J.-M.; Flament, S.; Méchin, L. Direct Observation of Magnetization Reversal and Low Field Magnetoresistance of Epitaxial La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> (001) Thin Films at Room Temperature. *Journal of Applied Physics* 2012, 112 (1), 013906. <https://doi.org/10.1063/1.4730966>.
- [122] Goldschmidt, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* 1926, 14 (21), 477–485. <https://doi.org/10.1007/BF01507527>.
- [123] Johnsson, M.; Lemmens, P. Crystallography and Chemistry of Perovskites. In *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*; Kronmüller, H., Parkin, S., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2007; p hmm411. <https://doi.org/10.1002/9780470022184.hmm411>.
- [124] Dagotto, E.; Hotta, T.; Moreo, A. Colossal Magnetoresistant Materials: The Key Role of Phase Separation. *Physics Reports* 2001, 344 (1–3), 1–153. [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(00\)00121-6](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(00)00121-6).
- [125] Urushibara, A.; Moritomo, Y.; Arima, T.; Asamitsu, A.; Kido, G.; Tokura, Y. Insulator-Metal Transition and Giant Magnetoresistance in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* 1995, 51 (20), 14103–14109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.14103>.
- [126] Hwang, H. Y.; Cheong, S.-W.; Radaelli, P. G.; Marezio, M.; Batlogg, B. Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped LaMnO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Lett.* 1995, 75 (5), 914–917. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.914>.

- [127] Hrabovský, D.; Caicedo, J. M.; Herranz, G.; Infante, I. C.; Sánchez, F.; Fontcuberta, J. Jahn-Teller Contribution to the Magneto-Optical Effect in Thin-film Ferromagnetic Manganites. *PHYSICAL REVIEW B* 4.
- [128] Tokura, Y.; Tomioka, Y.; Kuwahara, H.; Asamitsu, A.; Moritomo, Y.; Kasai, M. Origins of Colossal Magnetoresistance in Perovskite-Type Manganese Oxides (Invited). *J. Appl. Phys.* 1996, 79 (8), 5288. <https://doi.org/10.1063/1.361353>.
- [129] Haghiri-Gosnet, A.-M.; Renard, J.-P. CMR Manganites: Physics, Thin Films and Devices. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2003, 36 (8), R127–R150. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/8/201>.
- [130] Martin, M. C.; Shirane, G.; Endoh, Y.; Hirota, K.; Moritomo, Y.; Tokura, Y. Magnetism and Structural Distortion in the La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> Metallic Ferromagnet. *Phys. Rev. B* 1996, 53 (21), 14285–14290. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.14285>.
- [131] Goodenough, J. B. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>(II)]MnO<sub>3</sub>. *Phys. Rev.* 1955, 100 (2), 564–573. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.100.564>.
- [132] Perna, P.; Rodrigo, C.; Jiménez, E.; Teran, F. J.; Mikuszeit, N.; Méchin, L.; Camarero, J.; Miranda, R. Tailoring Magnetic Anisotropy in Epitaxial Half Metallic La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> Thin Films. *Journal of Applied Physics* 2011, 110 (1), 013919. <https://doi.org/10.1063/1.3605542>.
- [133] Ramirez, A. P. Colossal Magnetoresistance. *Journal of physics. Condensed matter (Print)*. 9(39):8171-8199 30.
- [134] Schlom, D. G.; Chen, L.-Q.; Eom, C.-B.; Rabe, K. M.; Streiffer, S. K.; Triscone, J.-M. Strain Tuning of Ferroelectric Thin Films. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2007, 37 (1), 589–626. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.37.061206.113016>.
- [135] Sadoc, A.; Mercey, B.; Simon, C.; Grebille, D.; Prellier, W.; Lepetit, M.-B. Large Increase of the Curie Temperature by Orbital Ordering Control. *Phys. Rev. Lett.* 2010, 104 (4), 046804. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.046804>.
- [136] Coey, J. M. D. Magnetic Localization and Magnetoresistance in Mixed-Valence Manganites and Related Ferromagnetic Oxides. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 1998, 356 (1742), 1519–1541. <https://doi.org/10.1098/rsta.1998.0233>.
- [137] Brivio, S.; Cantoni, M.; Petti, D.; Cattoni, A.; Bertacco, R.; Finazzi, M.; Ciccacci, F.; Sidorenko, A.; Allodi, G.; Ghidini, M.; de Renzi, R. Decrease of the Curie Temperature in La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> Thin Films Induced by Au Capping. *Materials Science and Engineering: B* 2007, 144 (1–3), 93–96. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.07.084>.
- [138] Song, J. H.; Susaki, T.; Hwang, H. Y. Enhanced Thermodynamic Stability of Epitaxial Oxide Thin Films. *Advanced Materials* 2008, 20 (13), 2528–2532. <https://doi.org/10.1002/adma.200701919>.
- [139] Kwon, C.; Robson, M.C.; Kim, K.-C.; Gu, J.Y.; Lofland S.E.; Bhagat S.M.; Trajanovic, Z.; Rajeswari, M.; Venkatesan, T.; Kratz, A.R.; Gomez, R.D.; Ramesh, R. Stress-induced effects in epitaxial (La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>)MnO<sub>3</sub> films *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 172 (1997) 229–236.
- [140] Tsui, F.; Smoak, M. C.; Nath, T. K.; Eom, C. B. Strain-Dependent Magnetic Phase Diagram of Epitaxial La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> Thin Films. *Appl. Phys. Lett.* 2000, 76 (17), 2421–2423. <https://doi.org/10.1063/1.126363>.
- [141] Siwach, P. K.; Singh, H. K.; Srivastava, O. N. Low Field Magnetotransport in Manganites. *J. Phys.: Condens. Matter* 2008, 20 (27), 273201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/27/273201>.
- [142] Cesaria, M.; Caricato, A. P.; Maruccio, G.; Martino, M. LSMO – Growing Opportunities by PLD and Applications in Spintronics. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2011, 292, 012003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/292/1/012003>.
- [143] Li, X. W.; Gupta, A.; Xiao, G.; Gong, G. Q. Low-Field Magnetoresistive Properties of Polycrystalline and Epitaxial Perovskite Manganite Films. *Appl. Phys. Lett.* 1997, 71 (8), 1124–1126. <https://doi.org/10.1063/1.119747>.

- [144] Gupta, S.; Ranjit, R.; Mitra, C.; Raychaudhuri, P.; Pinto, R. Enhanced Room-Temperature Magnetoresistance in La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>-Glass Composites. *Appl. Phys. Lett.* 2001, 78 (3), 362–364. <https://doi.org/10.1063/1.1342044>.
- [145] Gupta, A.; Gong, G. Q.; Xiao, G.; Duncombe, P. R.; Lecoeur, P.; Trouilloud, P.; Wang, Y. Y.; Dravid, V. P.; Sun, J. Z. Grain-Boundary Effects on the Magnetoresistance Properties of Perovskite Manganite Films. *Phys. Rev. B* 1996, 54 (22), R15629–R15632. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.R15629>.
- [146] Zhou, Y.; Zhu, X.; Li, S. Effect of Particle Size on Magnetic and Electric Transport Properties of La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> Coatings. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2015, 17 (46), 31161–31169. <https://doi.org/10.1039/C5CP04477D>.
- [147] Tomioka, Y.; Asamitsu, A.; Moritomo, Y.; Kuwahara, H.; Tokura, Y. Collapse of a Charge-Ordered State under a Magnetic Field in Pr<sup>1/2</sup>Sr<sup>1/2</sup>MnO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Lett.* 1995, 74 (25), 5108–5111. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.5108>.
- [148] Battabyal, M.; Dey, T. K. Electrical Conductivity in La<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> Pellets between 10 and 350K. *Physica B: Condensed Matter* 2005, 367 (1–4), 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.05.043>.
- [149] Petrov, D. K.; Krusin-Elbaum, L.; Sun, J. Z.; Feild, C.; Duncombe, P. R. Enhanced Magnetoresistance in Sintered Granular Manganite/Insulator Systems. *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75 (7), 995–997. <https://doi.org/10.1063/1.124577>.
- [150] Rozenberg, E.; Auslender, M.; Felner, I.; Gorodetsky, G. Low-Temperature Resistivity Minimum in Ceramic Manganites. *Journal of Applied Physics* 2000, 88 (5), 2578–2582. <https://doi.org/10.1063/1.1288704>.
- [151] Navin, K.; Kurchania, R. Structural, Magnetic and Transport Properties of the La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>-ZnO Nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2018, 448, 228–235. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.06.035>.
- [152] Chen, A.; Bi, Z.; Hazariwala, H.; Zhang, X.; Su, Q.; Chen, L.; Jia, Q.; MacManus-Driscoll, J. L.; Wang, H. Microstructure, Magnetic, and Low-Field Magnetotransport Properties of Self-Assembled (La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub>:(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.5</sub> Vertically Aligned Nanocomposite Thin Films. *Nanotechnology* 2011, 22 (31), 315712. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/31/315712>.
- [153] Sun, X.; Li, Q.; Huang, J.; Jian, J.; Lu, P.; Zhang, X.; MacManus-Driscoll, J. L.; Wang, H. Strain and Property Tuning of the 3D Framed Epitaxial Nanocomposite Thin Films via Interlayer Thickness Variation. *Journal of Applied Physics* 2019, 125 (8), 082530. <https://doi.org/10.1063/1.5053705>.
- [154] Li, J.; Wang, P.; Xiang, J. Y.; Zhu, X. H.; Peng, W.; Chen, Y. F.; Zheng, D. N.; Li, Z. W. Large Low-Field Magnetoresistance Observed in Twinned La<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> Thin Films Epitaxially Grown on Yttria-Stabilized Zirconia-Buffered Silicon on Insulator Substrates. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86 (11), 112514. <https://doi.org/10.1063/1.1875766>.
- [155] Zhang, W.; Li, L.; Lu, P.; Fan, M.; Su, Q.; Khatkhatay, F.; Chen, A.; Jia, Q.; Zhang, X.; MacManus-Driscoll, J. L.; Wang, H. Perpendicular Exchange-Biased Magnetotransport at the Vertical Heterointerfaces in La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>:NiO Nanocomposites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7 (39), 21646–21651. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06314>.
- [156] Perna, P.; Maccariello, D.; Ajejas, F.; Guerrero, R.; Méchin, L.; Flament, S.; Santamaria, J.; Miranda, R.; Camarero, J. Engineering Large Anisotropic Magnetoresistance in La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> Films at Room Temperature. *Advanced Functional Materials* 2017, 27 (26), 1700664. <https://doi.org/10.1002/adfm.201700664>.
- [157] Staruch, M.; Gao, H.; Gao, P.-X.; Jain, M. Low-Field Magnetoresistance in La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>:ZnO Composite Film. *Adv. Funct. Mater.* 2012, 22 (17), 3591–3595. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200489>.
- [158] Kang, B. S.; Wang, H.; MacManus-Driscoll, J. L.; Li, Y.; Jia, Q. X.; Mihut, I.; Betts, J. B. Low Field Magnetotransport Properties of (La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub>:(ZnO)<sub>0.5</sub> Nanocomposite Films. *Appl. Phys. Lett.* 2006, 88 (19), 192514. <https://doi.org/10.1063/1.2197317>.
- [159] Chen, A.; Bi, Z.; Tsai, C.-F.; Lee, J.; Su, Q.; Zhang, X.; Jia, Q.; MacManus-Driscoll, J. L.; Wang, H. Tunable Low-Field Magnetoresistance in (La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub>:(ZnO)<sub>0.5</sub> Self-Assembled Vertically Aligned Nanocomposite Thin Films. *Advanced Functional Materials* 2011, 21 (13), 2423–2429. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002746>.

- [160] Sun, X.; Kalaswad, M.; Li, Q.; Paldi, R. L.; Huang, J.; Wang, H.; Gao, X.; Zhang, X.; Wang, H. Role of Interlayer in 3D Vertically Aligned Nanocomposite Frameworks with Tunable Magnetotransport Properties. *Adv. Mater. Interfaces* 2020, 7 (10), 1901990. <https://doi.org/10.1002/admi.201901990>.
- [161] Balcells, L.; Carrillo, A. E.; Mart, B. Room Temperature Magnetoresistive Sensor Based on Thick  $\text{LaMnO}_3$  Manganese Perovskite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2000, 7. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00389-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00389-9).
- [162] Hwang, H. Y.; Cheong, S.-W.; Ong, N. P.; Batlogg, B. Spin-Polarized Intergrain Tunneling in  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ . *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77 (10), 2041–2044. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.2041>.
- [163] Ju, H. L.; Gopalakrishnan, J.; Peng, J. L.; Li, Q.; Xiong, G. C.; Venkatesan, T.; Greene, R. L. Dependence of Giant Magnetoresistance on Oxygen Stoichiometry and Magnetization in Polycrystalline  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ . *Phys. Rev. B* 1995, 51 (9), 6143–6146. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.6143>.
- [164] Dieny, B.; Speriosu, V. S.; Parkin, S. S. P.; Gurney, B. A.; Wilhoit, D. R.; Mauri, D. Giant Magnetoresistive in Soft Ferromagnetic Multilayers. *Phys. Rev. B* 1991, 43 (1), 1297–1300. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1297>.
- [165] Gupta, A.; Li, X. W.; Xiao, G. Magnetic and Transport Properties of Epitaxial and Polycrystalline Chromium Dioxide Thin Films (Invited). *Journal of Applied Physics* 2000, 87 (9), 6073–6078. <https://doi.org/10.1063/1.372616>.
- [166] Coey, J. M. D.; Berkowitz, A. E.; Balcells, L.; Putris, F. F.; Barry, A. Magnetoresistance of Chromium Dioxide Powder Compacts. *Phys. Rev. Lett.* 1998, 80 (17), 3815–3818. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.3815>.
- [167] Klein, L.; Dodge, J. S.; Ahn, C. H.; Reiner, J. W.; Mieville, L.; Geballe, T. H.; Beasley, M. R.; Kapitulnik, A. Transport and Magnetization in the Badly Metallic Itinerant Ferromagnet. *J. Phys.: Condens. Matter* 1996, 8 (48), 10111–10126. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/8/48/026>.
- [168] Raychaudhuri, P.; Sheshadri, K.; Taneja, P.; Bandyopadhyay, S.; Ayyub, P.; Nigam, A. K.; Pinto, R.; Chaudhary, S.; Roy, S. B. Spin-Polarized Tunneling in the Half-Metallic Ferromagnets  $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $x = 0$  and  $0.15$ ): Experiment and Theory. *Phys. Rev. B* 1999, 59 (21), 13919–13926. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.13919>.
- [169] Boileau, A.; Dallochio, M.; Baudouin, F.; David, A.; Lüders, U.; Mercey, B.; Pautrat, A.; Demange, V.; Guilloux-Viry, M.; Prellier, W.; Fouchet, A. Textured Manganite Films Anywhere. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11 (40), 37302–37312. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b12209>.
- [170] Navasery, M.; Halim, S. A.; Soltani, N.; Bahmanrokh, G.; Erfani, M.; Chen, S. K.; Lim, K. P.; Kechik, M. M. A. Growth and Characterization of  $\text{La}_{5/8}\text{Sr}_{3/8}\text{MnO}_3$  Thin films Prepared by Pulsed Laser Deposition on Different Substrates. *J Mater Sci* 2014, 8.
- [171] Huang, J.; Wang, H.; Sun, X.; Zhang, X.; Wang, H. Multifunctional  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (LSMO) Thin Films Integrated on Mica Substrates toward Flexible Spintronics and Electronics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10 (49), 42698–42705. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b16626>.
- [172] Fujishiro, H.; Fukase, T.; Ikebe, M. Charge Ordering and Sound Velocity Anomaly in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x \geq 0.5$ ). *J. Phys. Soc. Jpn.* 1998, 67 (8), 2582–2585. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.67.2582>.
- [173] Hibble, S. J.; Cooper, S. P.; Hannon, A. C.; Fawcett, I. D.; Greenblatt, M. Local Distortions in the Colossal Magnetoresistive Manganates  $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  Revealed by Total Neutron Diffraction. *J. Phys.: Condens. Matter* 1999, 11 (47), 9221–9238. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/47/308>.
- [174] Tokumitsu, T.; Toda, K.; Aoyagi, T.; Sakuraba, D.; Uematsu, K.; Sato, M. Powder neutron diffraction study of layered perovskite,  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ .
- [175] Xu, F. F.; Ebina, Y.; Bando, Y.; Sasaki, T. Structural Characterization of (TBA, H) $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  Nanosheets Formed by Delamination of a Precursor-Layered Perovskite. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107 (36), 9638–9645. <https://doi.org/10.1021/jp030136u>.

- [176] Jagodzinski, H. H. P. Klug Und L. E. Alexander: X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2. Auflage. John Wiley & Sons, New York-Sydney-Toronto 1974, 966 Seiten, Preis: £ 18.55. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 1975, 79 (6), 553–553. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19750790622>.
- [177] Navasery, M.; Shaari, A.; Bahmanrokh, G.; Erfani, M.; Soltani, N.; Dehzingi, A.; Kamalianfar, A.; Ud Din, F.; Abdolmohammadi, S.; Chen, S.; Pah, L.; Mehdipour, L. .; A.Anuar. Characterization and Conduction Mechanism of La<sub>5</sub>/8Sr<sub>3</sub>/8MnO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition on Different Substrates. *International journal of electrochemical science* 2013, 8, 6905–6921.
- [178] Lecoeur, P.; Trouilloud, P. L.; Xiao, G.; Gupta, A.; Gong, G. Q.; Li, X. W. Magnetic Domain Structures of La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> Thin Films with Different Morphologies. *Journal of Applied Physics* 1997, 82 (8), 3934–3939. <https://doi.org/10.1063/1.365700>.
- [179] Steenbeck, K.; Habisreuther, T.; Dubourdieu, C.; Sénateur, J. P. Magnetic Anisotropy of Ferromagnetic La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> Epitaxial Thin Films: Dependence on Temperature and Film Thickness. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80 (18), 3361–3363. <https://doi.org/10.1063/1.1473870>.
- [180] Konoto, M.; Kohashi, T.; Koike, K.; Arima, T.; Kaneko, Y.; Tomioka, Y.; Tokura, Y. Magnetic Domain Structure of a La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (001) Surface Observed by a Spin-Polarized Scanning Electron Microscope. *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84 (13), 2361–2363. <https://doi.org/10.1063/1.1690463>.
- [181] Xu, Y.; Memmert, U.; Hartmann, U. Magnetic Field Sensors from Polycrystalline Manganites. *Sensors and Actuators A: Physical* 2001, 91 (1), 26–29. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(01\)00493-9](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(01)00493-9).
- [182] Bérini, B.; Dallochio, M.; David, A.; Lüders, U.; Bourlier, Y.; Rault, L.; Coq Germanicus, R.; Prellier, W.; Dumont, Y.; Demange, V.; Fouchet, A. Morphology Control of Self-Organised Sr<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Nanostructures on SrVO<sub>3</sub> Grown onto Single and Poly-Crystalline Subjacent SrTiO<sub>3</sub> Substrates. *Applied Surface Science* 2021, 566, 150759. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150759>.
- [183] Boileau, A.; Hurand, S.; Baudouin, F.; Lüders, U.; Dallochio, M.; Bérini, B.; Cheikh, A.; David, A.; Paumier, F.; Girardeau, T.; Marie, P.; Labbé, C.; Cardin, J.; Aureau, D.; Frégnaux, M.; Guilloux-Viry, M.; Prellier, W.; Dumont, Y.; Demange, V.; Fouchet, A. Highly Transparent and Conductive Indium-Free Vanadates Crystallized at Reduced Temperature on Glass Using a 2D Transparent Nanosheet Seed Layer. *Advanced Functional Materials n/a* (n/a), 2108047. <https://doi.org/10.1002/adfm.202108047>.
- [184] Boileau, A.; Cheikh, A.; Fouchet, A.; David, A.; Escobar-Galindo, R.; Labbé, C.; Marie, P.; Gourbilleau, F.; Lüders, U. Optical and Electrical Properties of the Transparent Conductor SrVO<sub>3</sub> without Long-Range Crystalline Order. *Appl. Phys. Lett.* 2018, 112 (2), 021905. <https://doi.org/10.1063/1.5016245>.
- [185] Bérini, B.; Demange, V.; Bouttemy, M.; Popova, E.; Keller, N.; Dumont, Y.; Fouchet, A. Control of High Quality SrVO<sub>3</sub> Electrode in Oxidizing Atmosphere. *Adv. Mater. Interfaces* 2016, 3 (18), 1600274. <https://doi.org/10.1002/admi.201600274>.
- [186] Bourlier, Y.; Frégnaux, M.; Bérini, B.; Fouchet, A.; Dumont, Y.; Aureau, D. Surface Characterizations and Selective Etching of Sr-Rich Segregation on Top of SrVO<sub>3</sub> Thin-Films Grown by Pulsed Laser Deposition. *ChemNanoMat* 2019, 5 (5), 674–681. <https://doi.org/10.1002/cnma.201900017>.
- [187] Demange, V.; Bérini, B.; Gautier, B.; Popova, E.; Dumont, Y.; Fouchet, A. Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Nanowires on Metallic CaVO<sub>3</sub> Films as Nanocapacitors. *ACS Appl. Nano Mater.* 2020, 3 (7), 6684–6692. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01136>.
- [188] Zhang, L.; Zhou, Y.; Guo, L.; Zhao, W.; Barnes, A.; Zhang, H.-T.; Eaton, C.; Zheng, Y.; Brahlek, M.; Haneef, H. F.; Podraza, N. J.; Chan, M. H. W.; Gopalan, V.; Rabe, K. M.; Engel-Herbert, R. Correlated Metals as Transparent Conductors. *Nature Mater* 2016, 15 (2), 204–210. <https://doi.org/10.1038/nmat4493>.
- [189] Boileau, A.; Cheikh, A.; Fouchet, A.; David, A.; Labbé, C.; Marie, P.; Gourbilleau, F.; Lüders, U. Tuning of the Optical Properties of the Transparent Conducting Oxide SrVO<sub>3</sub> by Electronic Correlations. *Advanced Optical Materials* 2019, 7 (7), 1801516. <https://doi.org/10.1002/adom.201801516>.

- [190] *Handbook of Transparent Conductors*; Ginley, D. S., Ed.; Springer US: Boston, MA, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1638-9>.
- [191] Dixon, S. C.; Scanlon, D. O.; Carmalt, C. J.; Parkin, I. P. N-Type Doped Transparent Conducting Binary Oxides: An Overview. *J. Mater. Chem. C* 2016, 4 (29), 6946–6961. <https://doi.org/10.1039/C6TC01881E>.
- [192] Graedel, T. E.; Harper, E. M.; Nassar, N. T.; Nuss, P.; Reck, B. K. Criticality of Metals and Metalloids. *Proc Natl Acad Sci USA* 2015, 112 (14), 4257–4262. <https://doi.org/10.1073/pnas.1500415112>.
- [193] Choi, C. H.; Cao, J.; Zhao, F. System Dynamics Modeling of Indium Material Flows under Wide Deployment of Clean Energy Technologies. *Resources, Conservation and Recycling* 2016, 114, 59–71. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.04.012>.
- [194] Watari, T.; Nansai, K.; Nakajima, K. Review of Critical Metal Dynamics to 2050 for 48 Elements. *Resources, Conservation and Recycling* 2020, 155, 104669. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104669>.
- [195] Fortunato, E.; Ginley, D.; Hosono, H.; Paine, D. C. Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics. *MRS Bull.* 2007, 32 (3), 242–247. <https://doi.org/10.1557/mrs2007.29>.
- [196] Granqvist, C. G. Transparent Conductors as Solar Energy Materials: A Panoramic Review. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2007, 91 (17), 1529–1598. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.04.031>.
- [197] Minami, T. Transparent Conducting Oxide Semiconductors for Transparent Electrodes. *Semicond. Sci. Technol.* 2005, 20 (4), S35–S44. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/4/004>.
- [198] Makino, H.; Inoue, I. H.; Rozenberg, M. J.; Aiura, Y.; Hase, I.; Onari, S. Band-Width Control in a Perovskite-Type  $3d^1$  Correlated Metal  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ . II. Optical Spectroscopy Investigation. *Phys. Rev. B* 1998, 58 (8), 4384–4393. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.4384>.
- [199] Rituks, D. L.; Wu, N. J.; Chen, X.; Liu, D.; Ignatiev, A. Conducting and Interfacial Properties of Epitaxial SVO Films. In *AIP Conference Proceedings*; AIP: Albuquerque, New Mexico (USA), 1998; Vol. 420, pp 672–678. <https://doi.org/10.1063/1.54862>.
- [200] Li, B.-W.; Osada, M.; Ebina, Y.; Akatsuka, K.; Fukuda, K.; Sasaki, T. High Thermal Robustness of Molecularly Thin Perovskite Nanosheets and Implications for Superior Dielectric Properties. *ACS Nano* 2014, 8 (6), 5449–5461. <https://doi.org/10.1021/nn502014c>.
- [201] Mirjolet, M.; Sánchez, F.; Fontcuberta, J. High Carrier Mobility, Electrical Conductivity, and Optical Transmittance in Epitaxial  $\text{SrVO}_3$  Thin Films. *Advanced Functional Materials* 2019, 29 (14), 1808432. <https://doi.org/10.1002/adfm.201808432>.
- [202] Teixeira, V.; Cui, H.; Meng, L.; Fortunato, E.; Martins, R. Amorphous ITO Thin Films Prepared by DC Sputtering for Electrochromic Applications. *Thin Solid Films* 2002, 420–421, 70–75. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00656-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00656-9).
- [203] Nijland, M.; Thomas, S.; Smithers, M. A.; Banerjee, N.; Blank, D. H. A.; Rijnders, G.; Xia, J.; Koster, G.; ten Elshof, J. E. Epitaxy on Demand. *Advanced Functional Materials* 2015, 25 (32), 5140–5148. <https://doi.org/10.1002/adfm.201501483>.
- [204] Maekawa, T.; Kurosaki, K.; Yamanaka, S. Physical Properties of Polycrystalline  $\text{SrVO}_3-\delta$ . *Journal of Alloys and Compounds* 2006, 426 (1–2), 46–50. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.02.026>.
- [205] Lan, Y. C.; Chen, X. L.; He, M. Structure, Magnetic Susceptibility and Resistivity Properties of  $\text{SrVO}_3$ . *Journal of Alloys and Compounds* 2003, 4.

# ANNEXES

## - Chapitre 1 -

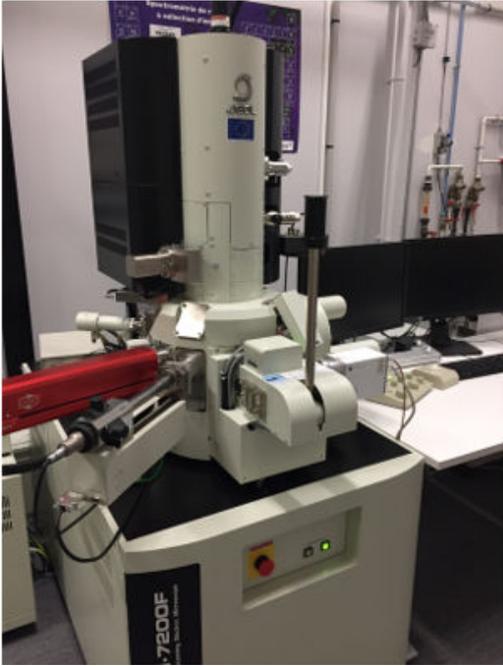
**Annexe 1.1 :** Tableau récapitulatif des études réalisées sur substrats polycristallins, avec l'approche CSE.

Ref.	Auteurs	Année	Films/substrats	Résumés des avantages du CSE
[17]	Burbure	2010	TiO <sub>2</sub> / BaTiO <sub>3</sub>	Relations d'orientations (OR) existantes entre substrats et films.
[16]	Zhan	2012	BiFeO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub>	Stabilité de différents polymorphes et OR dominantes selon les directions et les plans du substrat et du film.
[20]	Schultz	2013	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SrTiO <sub>3</sub>	Plus de 500 OR sur le même film et un faible nombre de descriptions cristallographiques nécessaire pour décrire la croissance épitaxiale sur l'ensemble d'un film.
[19]	Havelia	2013	RE <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / Sr <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Obtention des composés métastables.
[23]	Pravarthana	2013	Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Contrôle de la structure et de l'orientation de croissance du film grâce à l'ingénierie des déformations des grains orientés.
[21]	Pravarthana	2014	BiFeO <sub>3</sub> /La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> sur LaAlO <sub>3</sub>	Création d'une bibliothèque des relations structure-propriété sur des hétérostructures.
[25]	Lacotte	2014	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> / Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	Description de l'hétéroépitaxie d'une phase Ruddlesden-Popper isostructurale avec seulement 3 OR entre le film et le substrat.
[29]	Santosh	2017	Sr <sub>2</sub> FeMoO <sub>6</sub> / Sr <sub>2</sub> MgWO <sub>6</sub>	Amélioration des propriétés électronique pour les films minces d'oxydes complexes.
[30]	Wittkamper	2017	(α-PbO <sub>2</sub> ) et SnO <sub>2</sub> / c-CoNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Présence de deux phases ± stables, différentes orientations, avec des OR spécifiques.
[31]	Pravarthana	2019	Dy <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Développer de nouvelles phases de système fortement corrélé avec des propriétés différentes des formes massives.
[32]	Zhou	2020	CaMnO <sub>3</sub> et SrMnO <sub>3</sub> / 4H-SrMnO <sub>3</sub> et 3C-SrTiO <sub>3</sub>	Démêler la nature de la croissance épitaxiale et de la nucléation polymorphe compétitive.
[33]	Zhou	2021	SrMnO <sub>3</sub> / SrTiO <sub>3</sub> et 4H-SrMnO <sub>3</sub>	Démontrer la nature de la stabilisation épitaxiale de polymorphes concurrents.

**- Chapitre 2 -**

**Annexe 2.1 :** Photos des différents appareils utilisés : (a) microscopes 1. JEOL et 2. ZEISS, (b) AFM Bruker, (c) SQUID et (d) PPMS.

(a) 1.



2.



(b)



(c)



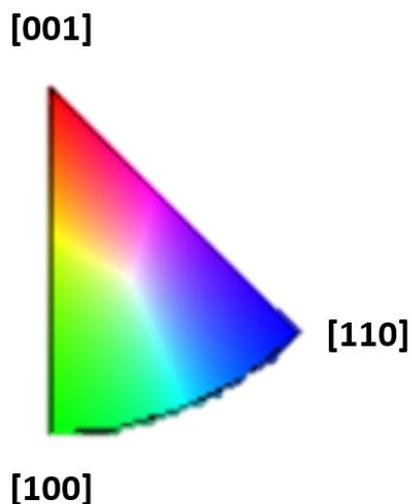
(d)



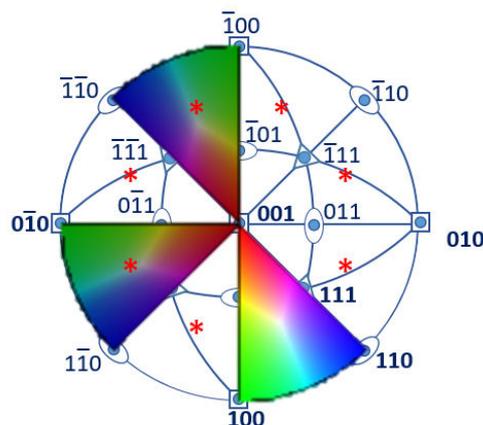
**Annexe 2.2 :** Figures stéréographiques standards et leurs représentations dans la sphère des pôles pour différentes phases cristallines (a) pour une phase quadratique, (b) pour une phase orthorhombique et (c) pour une phase rhomboédrique. Les astérisques rouges (\*) représentant les portions équivalentes pour chacun des systèmes.

(a)

1.

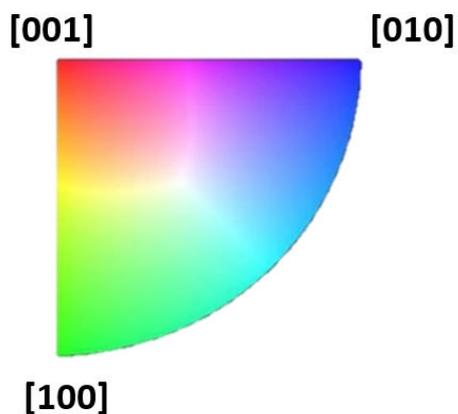


2.

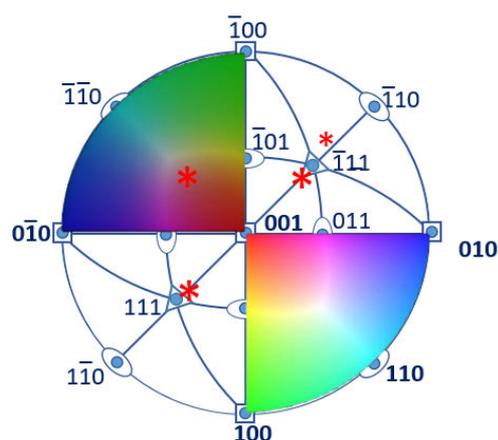


(b)

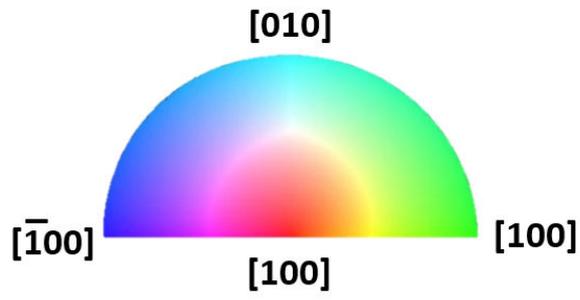
1.



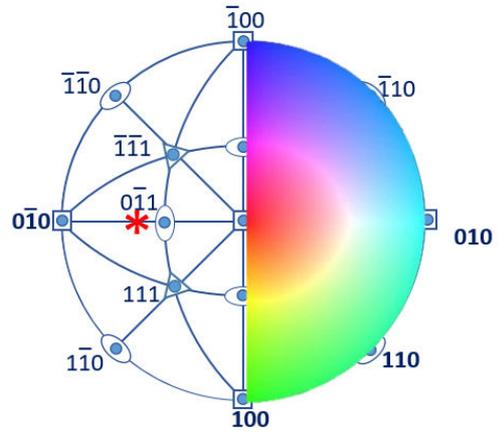
2.



(c) 1.

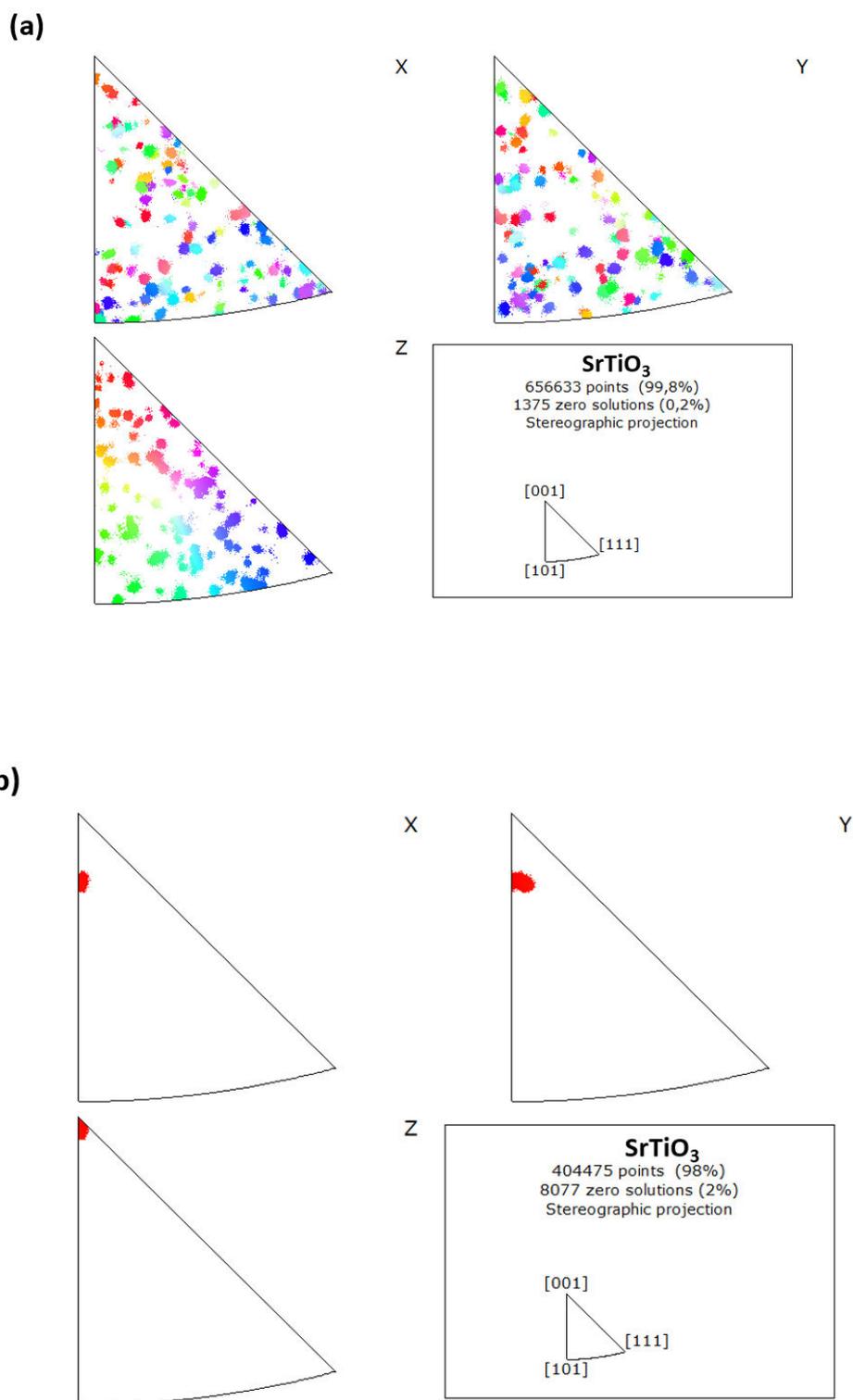


2.



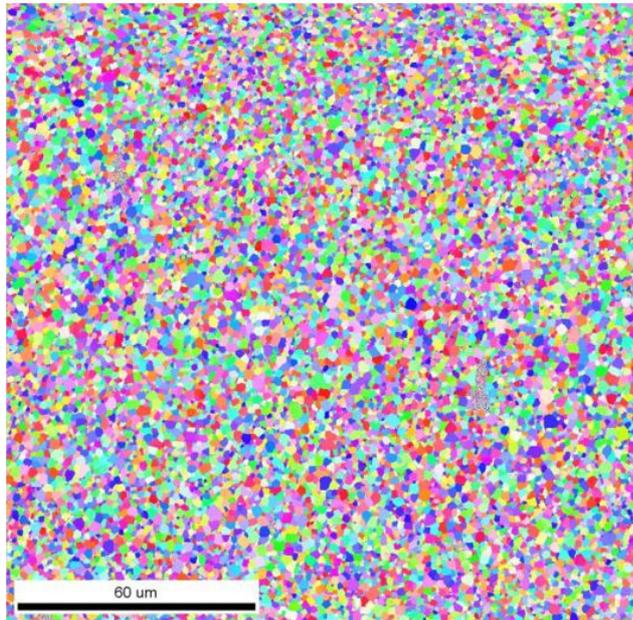
- **Chapitre 3** -

**Annexe 3.1 :** Triangles d'orientations (ou figures de pôles inverses) pour un substrat de STO (a) polycristallin et (b) monocristallin.

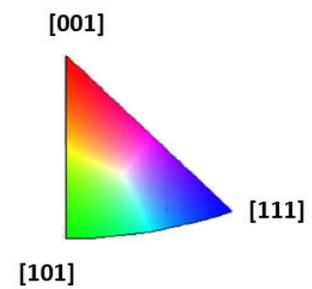


**Annexe 3.2 :** Cartographies EBSD (selon z) à taille réelle pour les substrats polycristallins de STO frittés à (a) 1200 °C (b) 1300 °C, (c) 1400 °C et (d) 1500 °C et leurs triangles stéréographiques standards selon la phase cubique ( $P\ m\bar{3}m$ ).

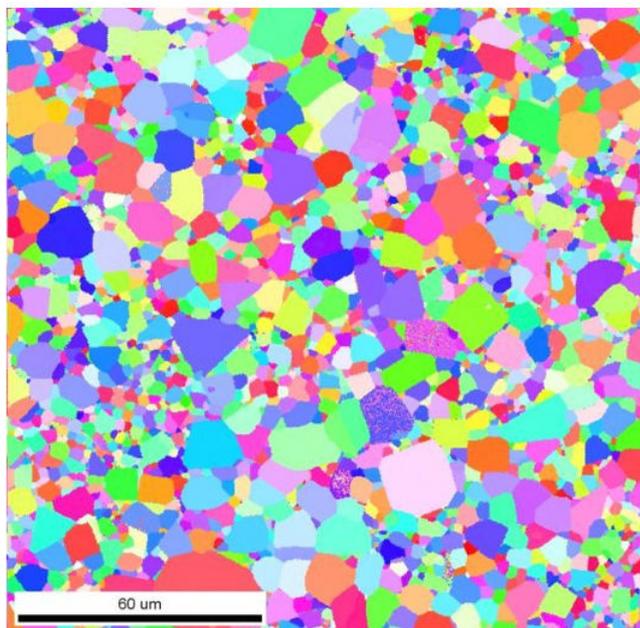
(a)



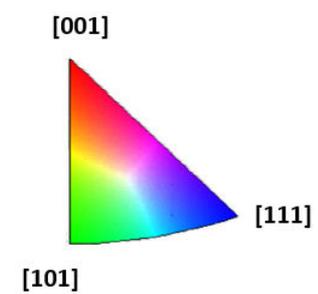
$T_{\text{frittage}} = 1200\text{ °C}$



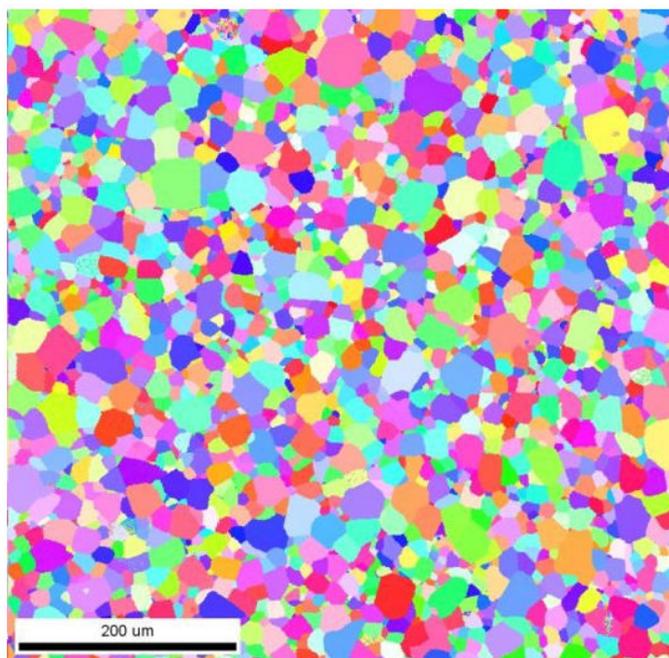
(b)



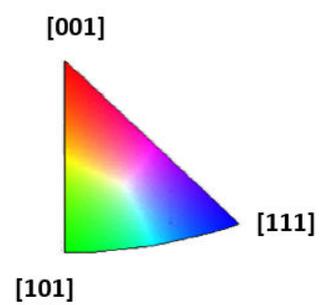
$T_{\text{frittage}} = 1300\text{ °C}$



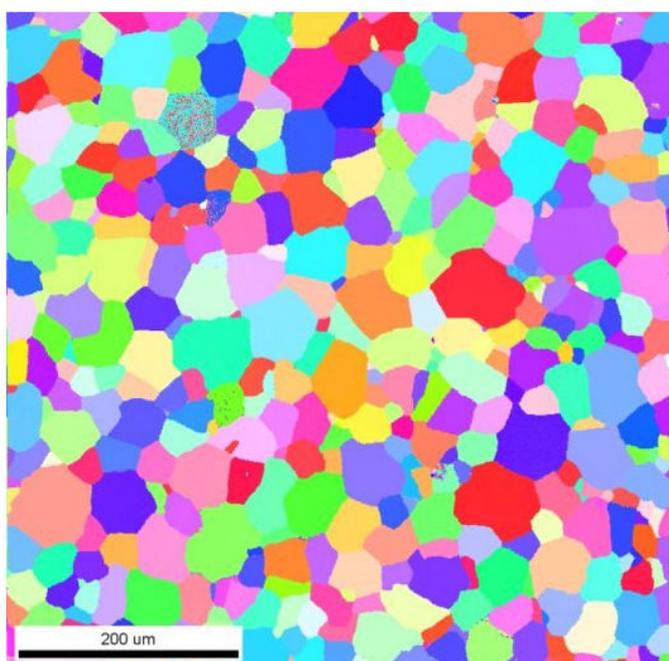
(c)



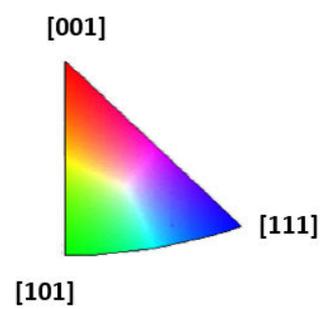
$T_{\text{frittage}} = 1400 \text{ } ^\circ\text{C}$



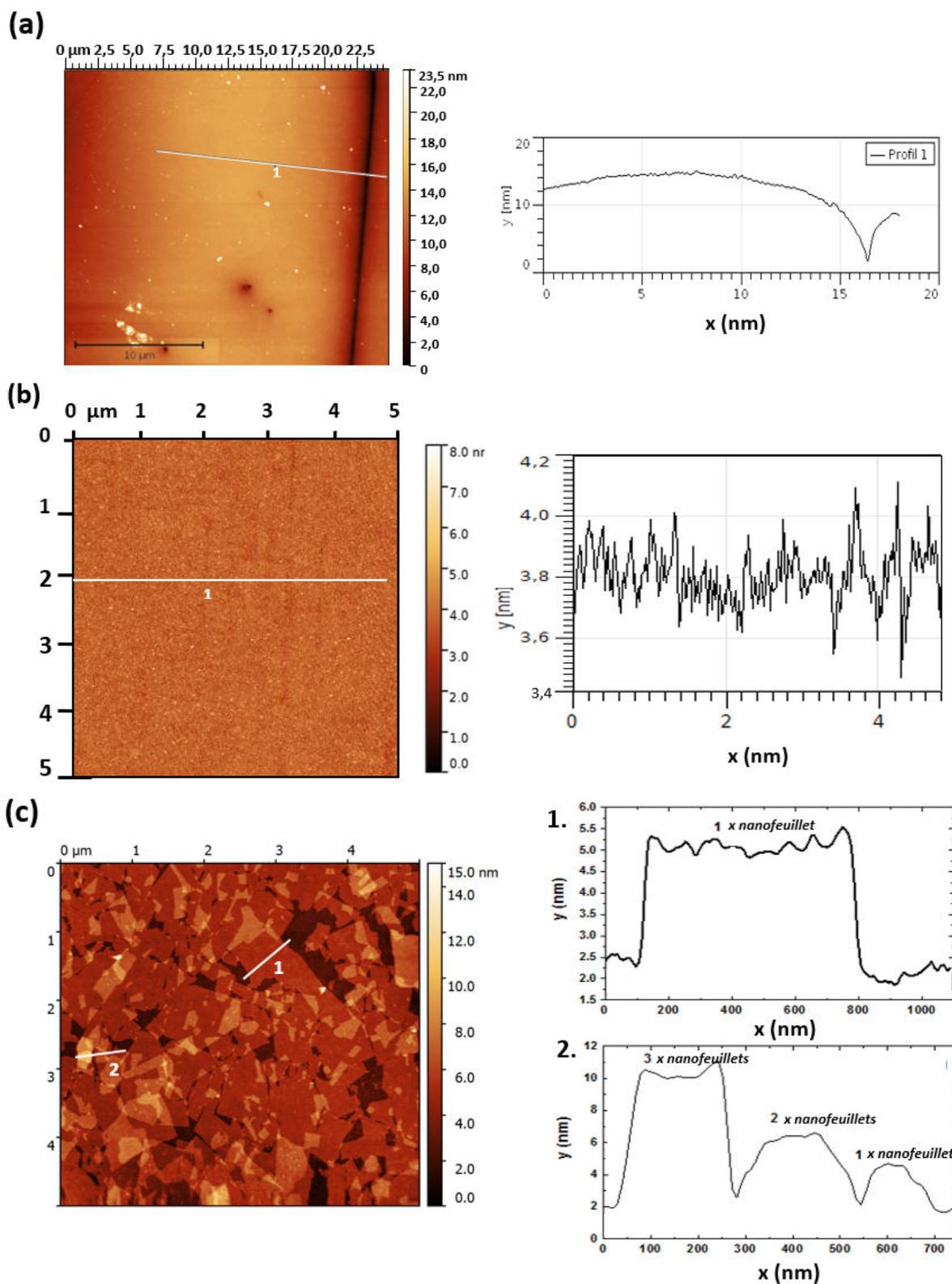
(d)



$T_{\text{frittage}} = 1500 \text{ } ^\circ\text{C}$

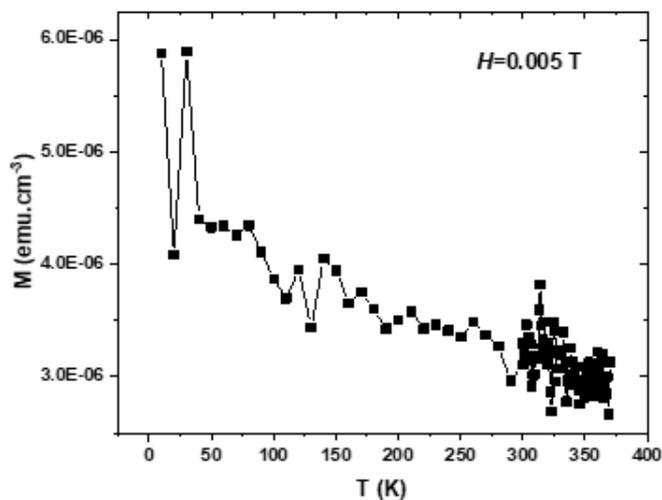


**Annexe 3.3 :** Images AFM, pour un substrat (a) de STO polycristallin, (b) de STO monocristallin et (c) amorphe recouvert de nanofeuillets.

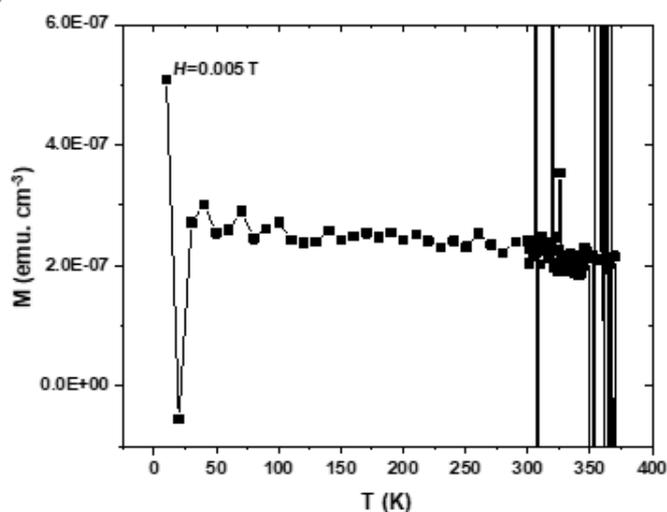


**Annexe 3.4 :** Propriétés de magnétisme :  $M(T)$  pour un substrat de STO (a) polycristallin et (b) monocristallin.

(a)

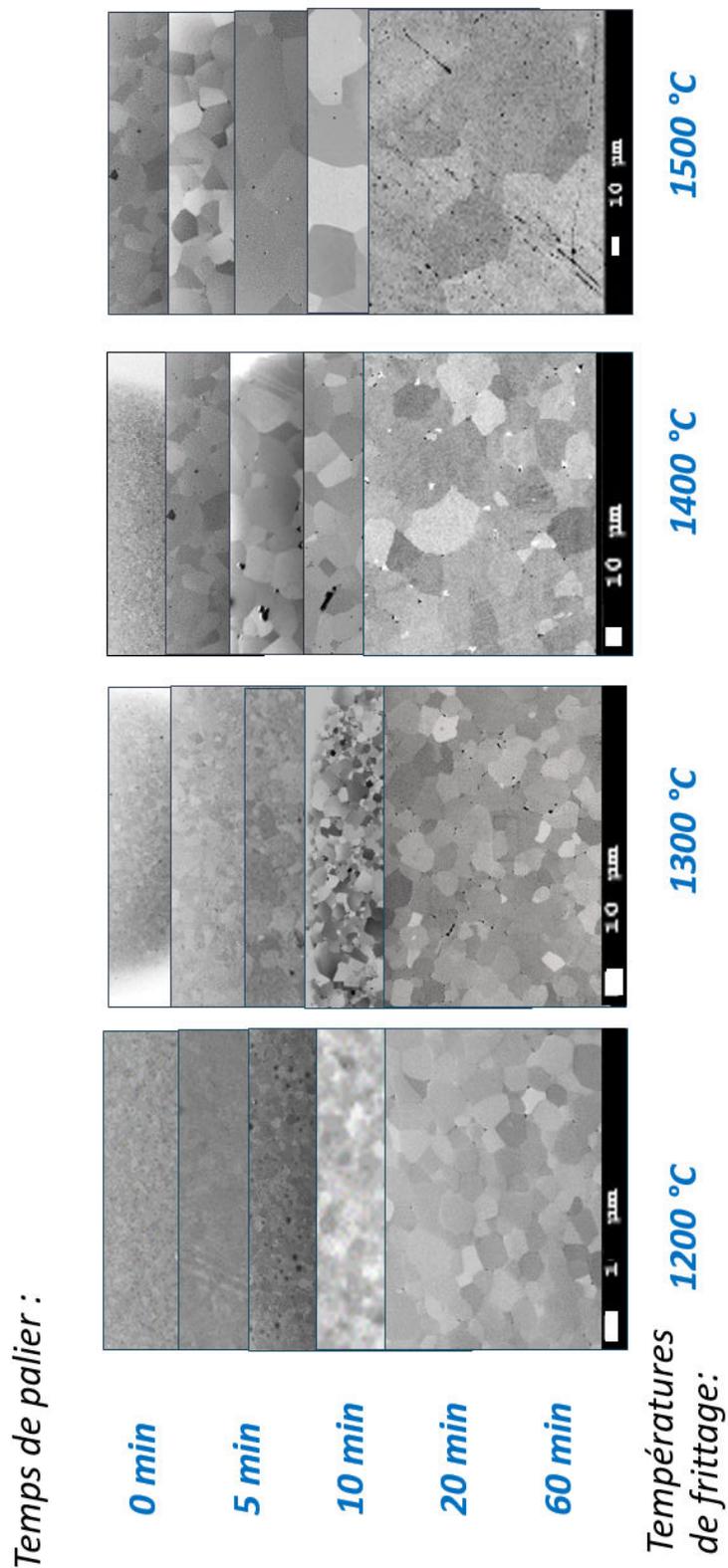


(b)



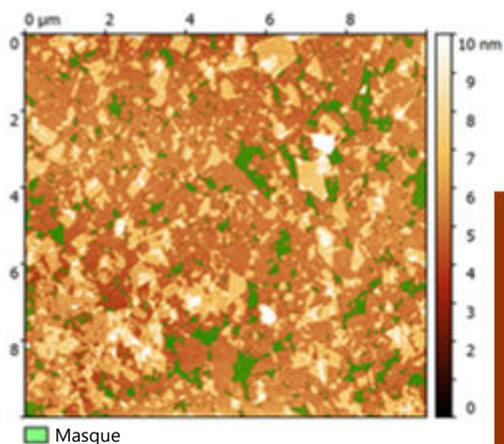
Nous confirmons les propriétés diamagnétiques des substrats avec une  $M(T)$  ne possédant aucune température de transition et présentant une aimantation très faible  $4 \cdot 10^{-6}$   $\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour le substrat polycristallin et  $4 \cdot 10^{-7}$   $\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour le monocristallin.

**Annexe 3.5 :** Micrographies MEB pour les différentes pastilles de STO réalisées sur substrats de STO polycristallins avec des températures de frittage de : 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C et 1500 °C et des temps de palier de : 0min, 5 min, 10 min, 20 min et 60 min.



**Annexe 3.6 :** Compléments (masques réalisés à l'aide du logiciel gwyddion et données extraites) pour le calcul du taux de recouvrement par les nanofeuillets sur substrat de verre.

### Masque n°1 : le substrat verre

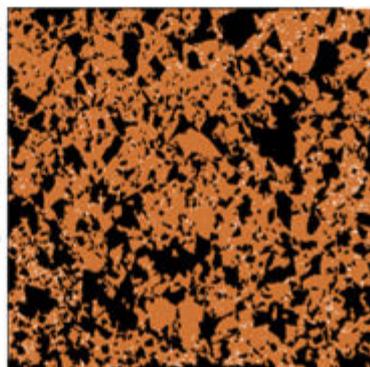
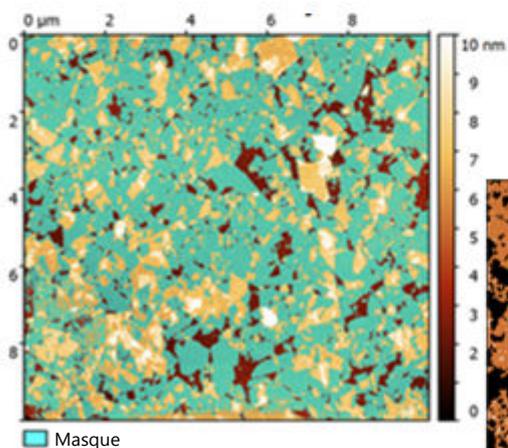


$$z_{\text{moyen}} = 2,62 \text{ nm}$$

$$P_{\text{SV}} = 9,29 \%$$

$$e_{\text{NS}} = 0 \text{ nm}$$

### Masque n°2 : 1<sup>ère</sup> couche de nanofeuillets

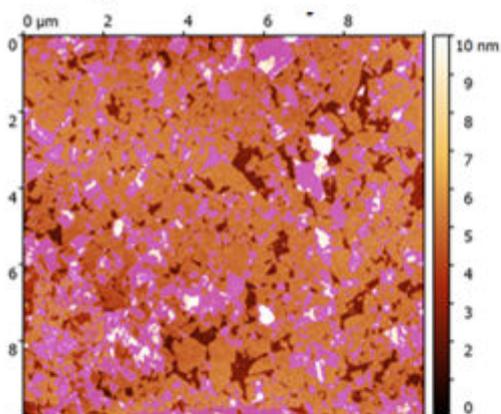


$$z_{\text{moyen}} = 5,08 \text{ nm}$$

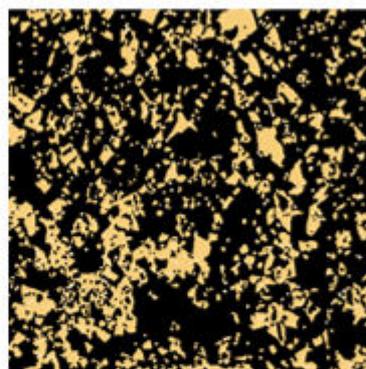
$$P_{\text{R1}} = 58,20 \%$$

$$e_1 = 2,46 \text{ nm}$$

### Masque n°3 : 2<sup>ème</sup> couche de nanofeuillets



Masque

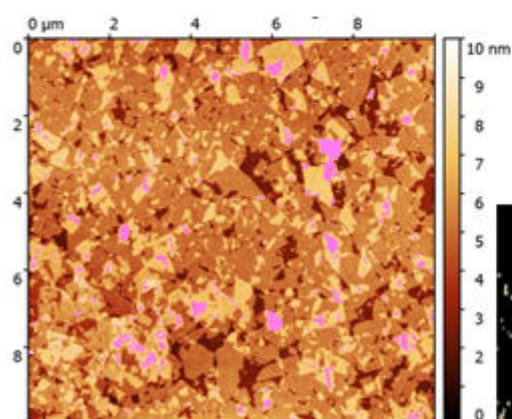


$$z_{moyen} = 6,93 \text{ nm}$$

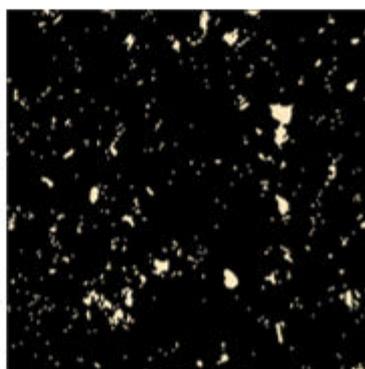
$$P_{R2} = 28,61 \%$$

$$e_{R2} = 1,85 \text{ nm}$$

### Masque n°4 : 3<sup>ème</sup> couche de nanofeuillets



Masque



$$z_{moyen} = 9,73 \text{ nm}$$

$$P_{R1} = 3,68 \%$$

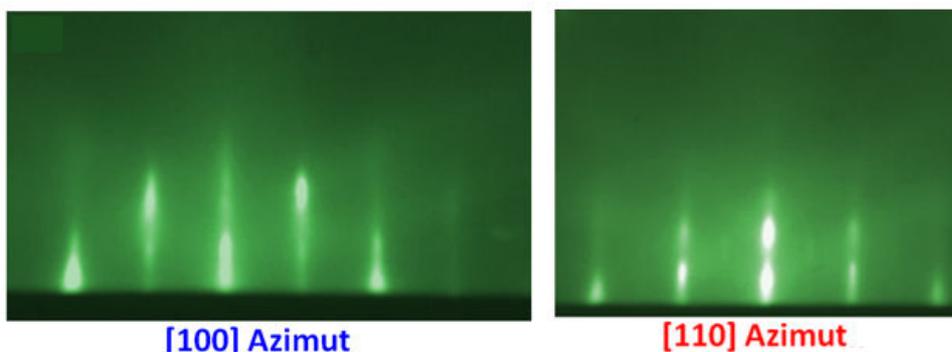
$$e_1 = 2,80 \text{ nm}$$

## - Chapitre 4 -

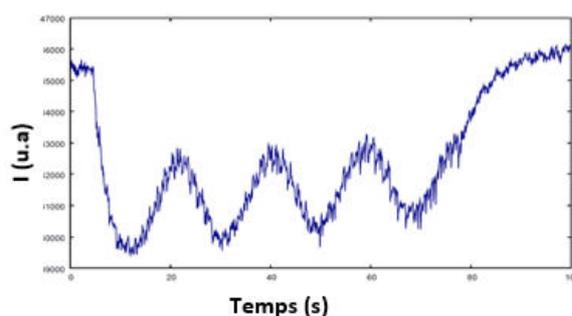
**Annexe 4.1 :** Analyse RHEED réalisés par B. Mercey réalisée sur (a) LSMO/ $STO_M$  et (b) LSMO/CNO/verre.

(a)

1.

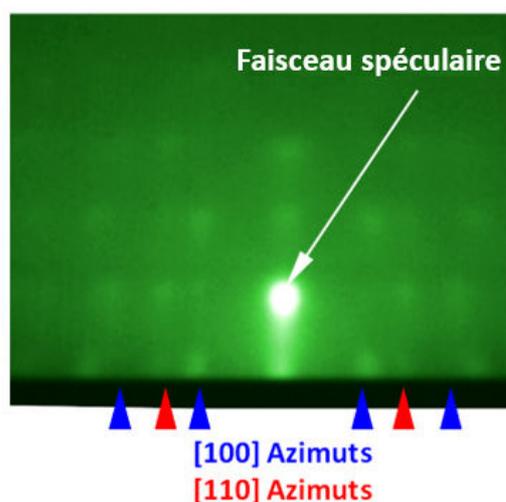


2.

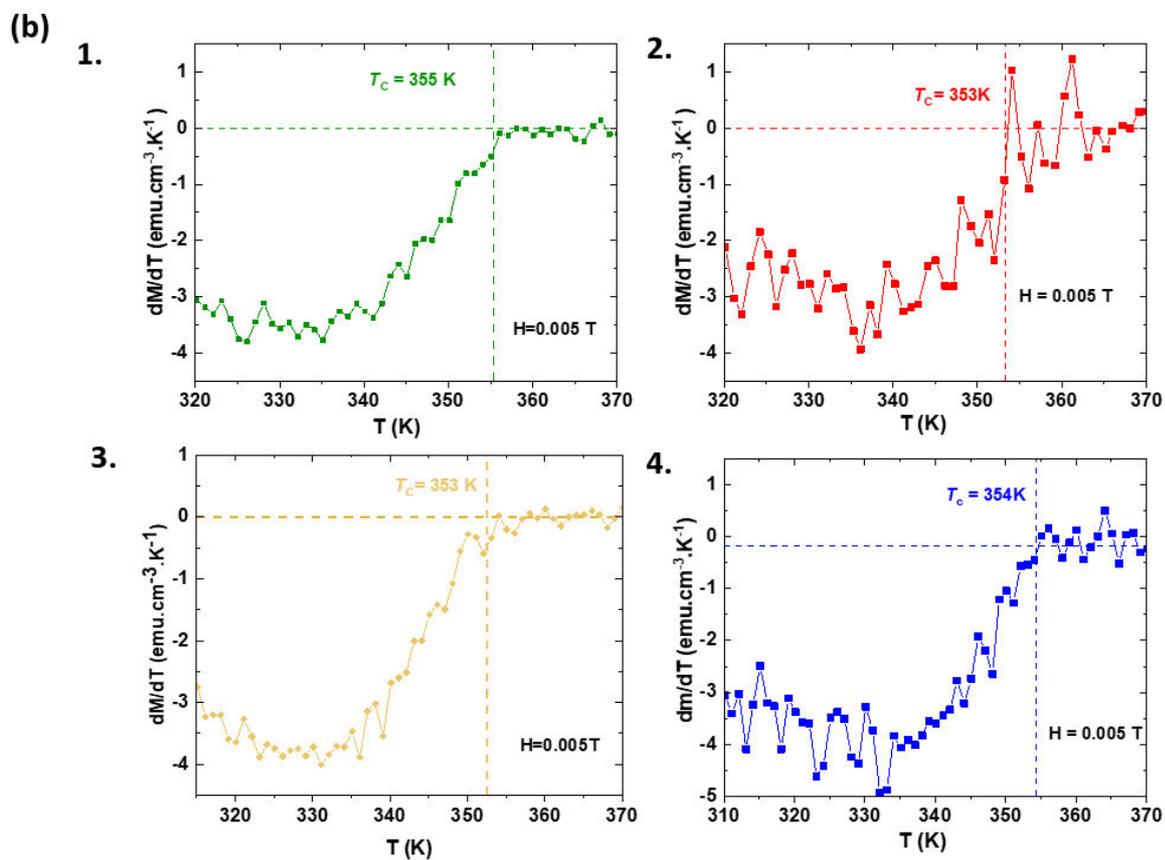
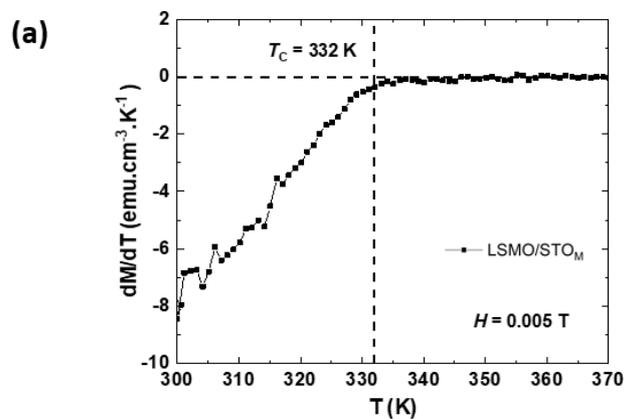


Le cliché (b) est le cliché pour un film de LSMO sur un substrat de verre recouvert de nanofeuillets de  $[Ca_2Nb_3O_{10}]^-$ . Sur ce dernier, le motif semble être équivalent pour les deux azimuts observés. Grâce à ce motif RHEED, nous pouvons en déduire que la croissance du LSMO s'opère selon une orientation aléatoire dans le plan, ce qui concorde avec l'orientation aléatoire des nanofeuillets. Ce motif indique également un mode de croissance de type 3D, les stries de la croissance 2D (a) étant remplacées par des tâches.

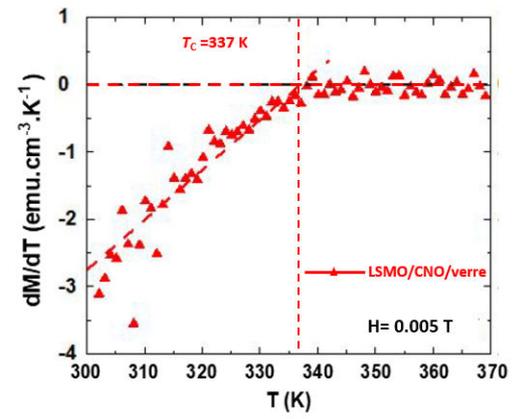
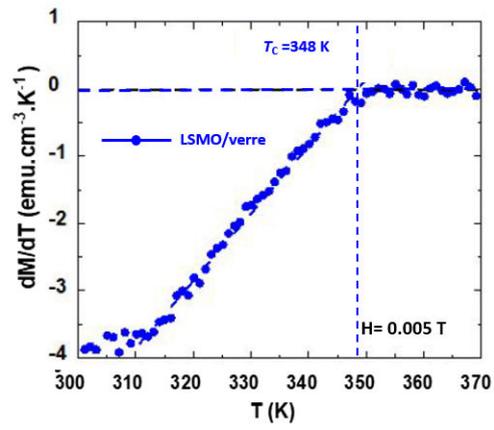
(b)



**Annexe 4.2 :** Courbes d'aimantation ( $dM/dT$ ) pour (a) le film de LSMO/ $STO_M$  (b) les films de LSMO/ $STO_P$ : 1. P-2 $\mu m$ , 2. P-7 $\mu m$ , 3. P-25 $\mu m$ , et 4. P-45 $\mu m$  et (c) pour 1. LSMO/verre et 2. LSMO/CNO/verre.

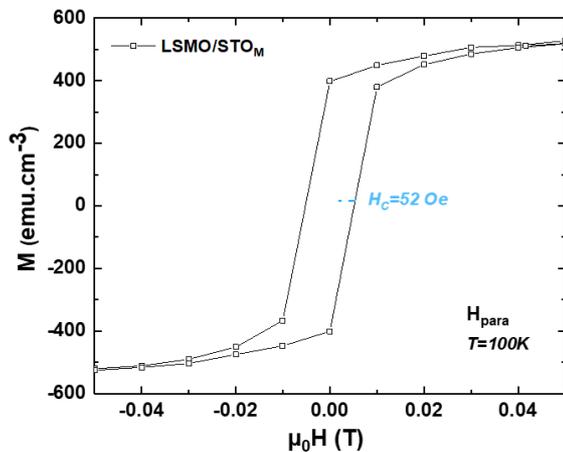


(c)

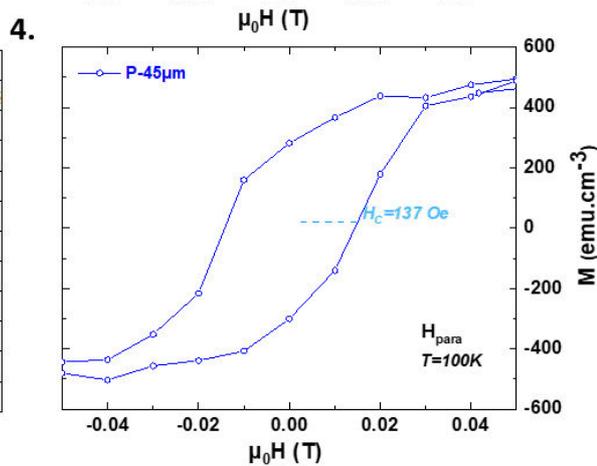
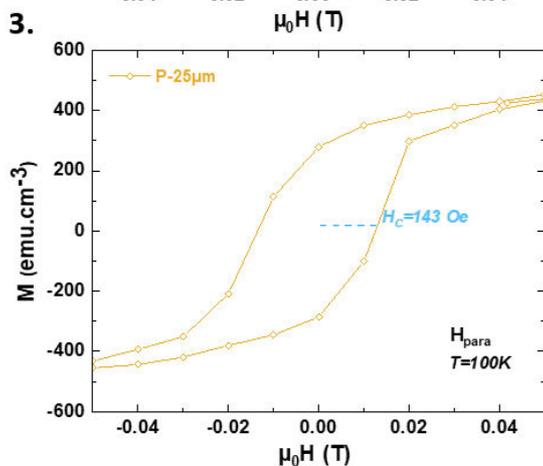
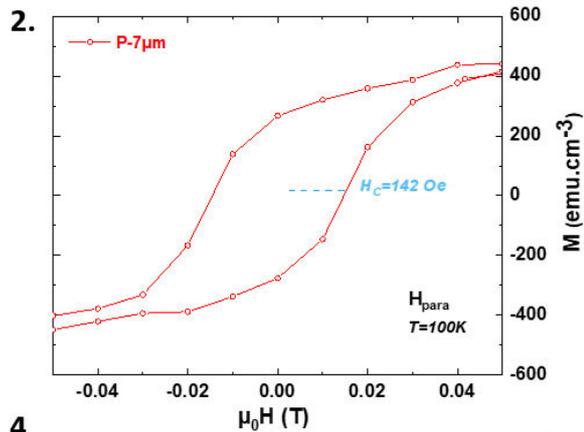
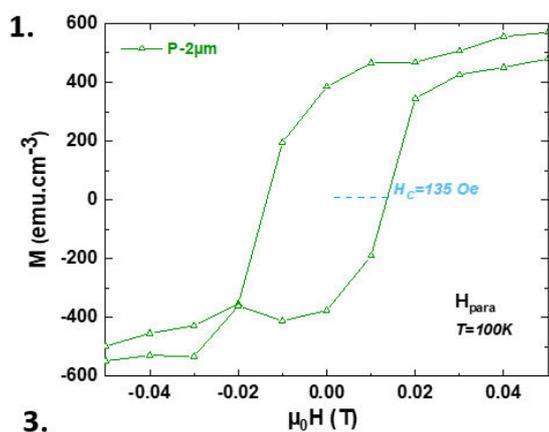


**Annexe 4.3 :** Zoom des cycles d'hystérésis pour (a) le film de LSMO/STO<sub>M</sub> (b) les films de LSMO/STO<sub>P</sub> : 1. P-2μm, 2. P-7μm, 3. P-25μm, et 4. P-45μm et (c) pour 1. LSMO/verre et 2. LSMO/CNO/verre.

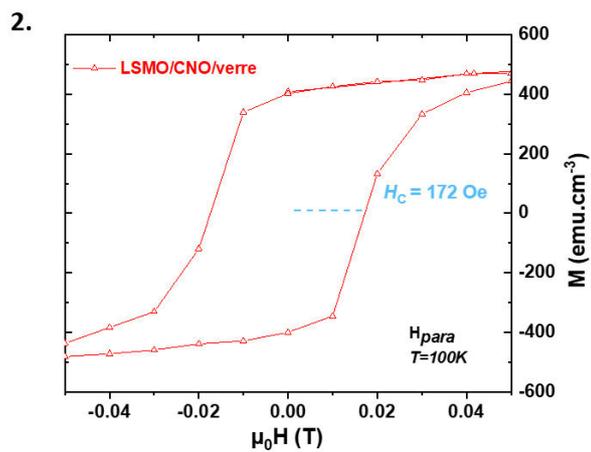
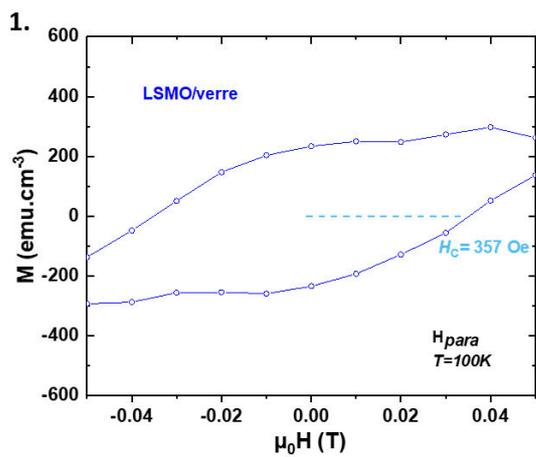
(a)



(b)



(c)



**Annexe 4.4 :** Tableaux récapitulatifs des caractérisations physiques réalisées sur (a) le film de LSMO/STO<sub>M</sub> (b) les films de LSMO/STO<sub>P</sub> et (c) LSMO/verre et LSMO/CNO/verre.

Tableau 4.a : Film de LSMO sur substrat monocristallin

Échantillon	Taille de grain (nm)	$T_C$ (K)	$T_{MR}$ (K)	$\Delta T = T_C - T_{MR}$ (emu.cm <sup>-3</sup> )	$M$ (0.005 T) (emu.cm <sup>-3</sup> )	$M_S$ (emu.cm <sup>-3</sup> )	$\pm H_C$ (x10 <sup>-4</sup> ) (Oe)	$\rho_{300K}$ (Ω.cm)	CMR (300 K) (%)	MR (10 K, de 1 à 9 T) (%)	LFMR (10 K et 1 T) (%)
LSMO/STO <sub>M</sub>	-	332	312	20	463	596;-600	52;-52	5,4x10 <sup>-3</sup>	- 47	-	-

Tableau 4.b : Films de LSMO sur substrats polycristallins

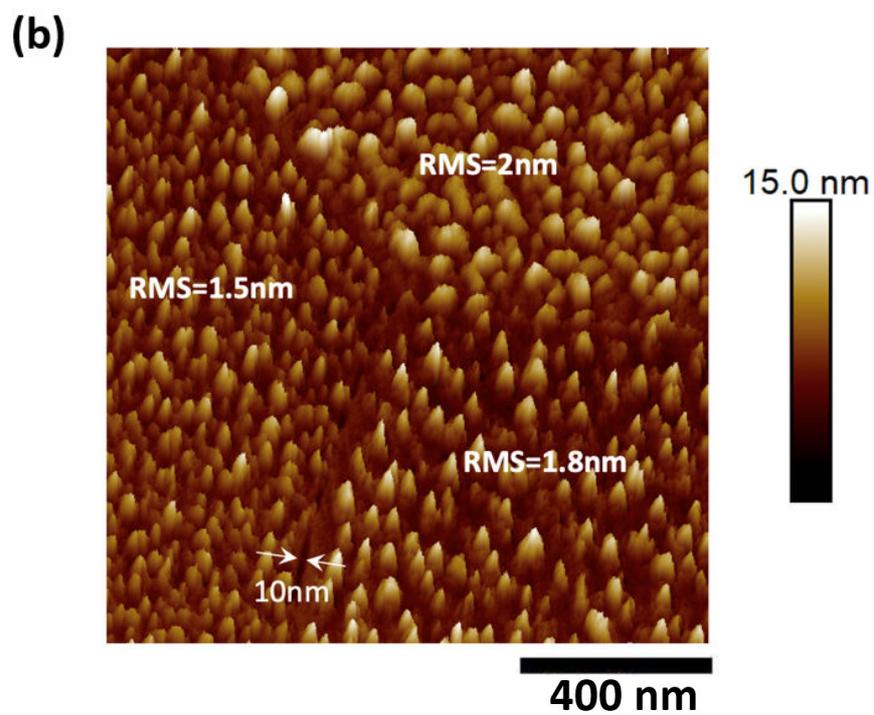
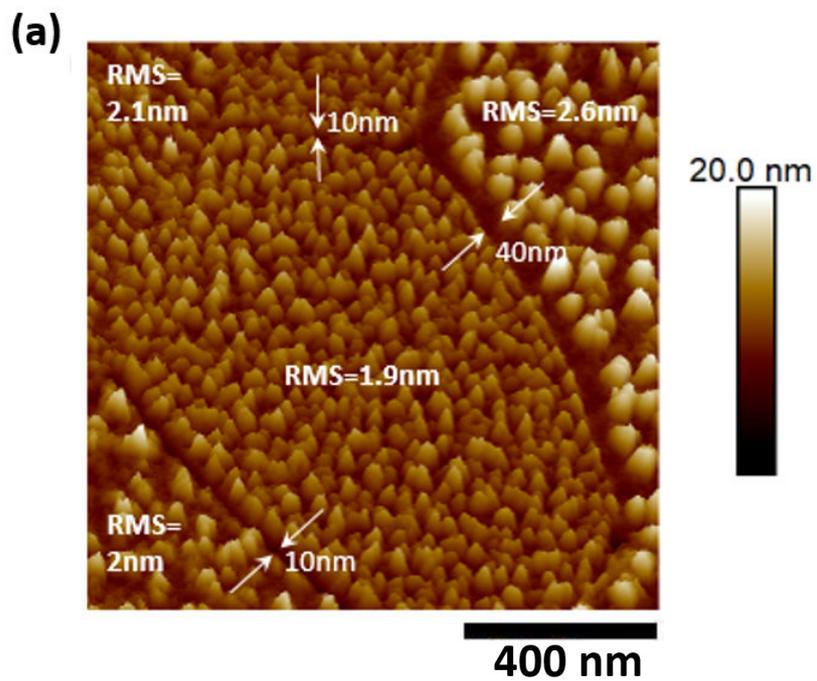
Échantillon LSMO/STO <sub>P</sub>	Taille de grain (nm)	$T_C$ (K)	$T_{MR}$ (K)	$\Delta T = T_C - T_{MR}$ (emu.cm <sup>-3</sup> )	$M$ (0.005 T) (emu.cm <sup>-3</sup> )	$M_S$ (emu.cm <sup>-3</sup> )	$\pm H_C$ (x10 <sup>-4</sup> ) (Oe)	$\rho_{300K}$ (Ω.cm)	CMR (300 K) (%)	MR (10 K, de 1 à 9 T) (%)	LFMR (10 K et 1 T) (%)
P-2 μm	2	355	269	86	420	637;-634	135;-136	1,3x10 <sup>-2</sup>	- 31	- 19	- 24
P-7 μm	7	353	255 +337	98	352	618;-614	142;-146	2,2x10 <sup>-2</sup>	- 31	- 18	- 13
P-25 μm	25	353	335	19	344	612;-611	143;-137	7,2x10 <sup>-3</sup>	- 30	- 13	- 20
P-45 μm	45	354	338	16	464	619;-618	137;-138	5,1x10 <sup>-3</sup>	- 28	- 11	- 16

Tableau 4.c : Films de LSMO sur substrats amorphes, avec ou sans nanofeuillets

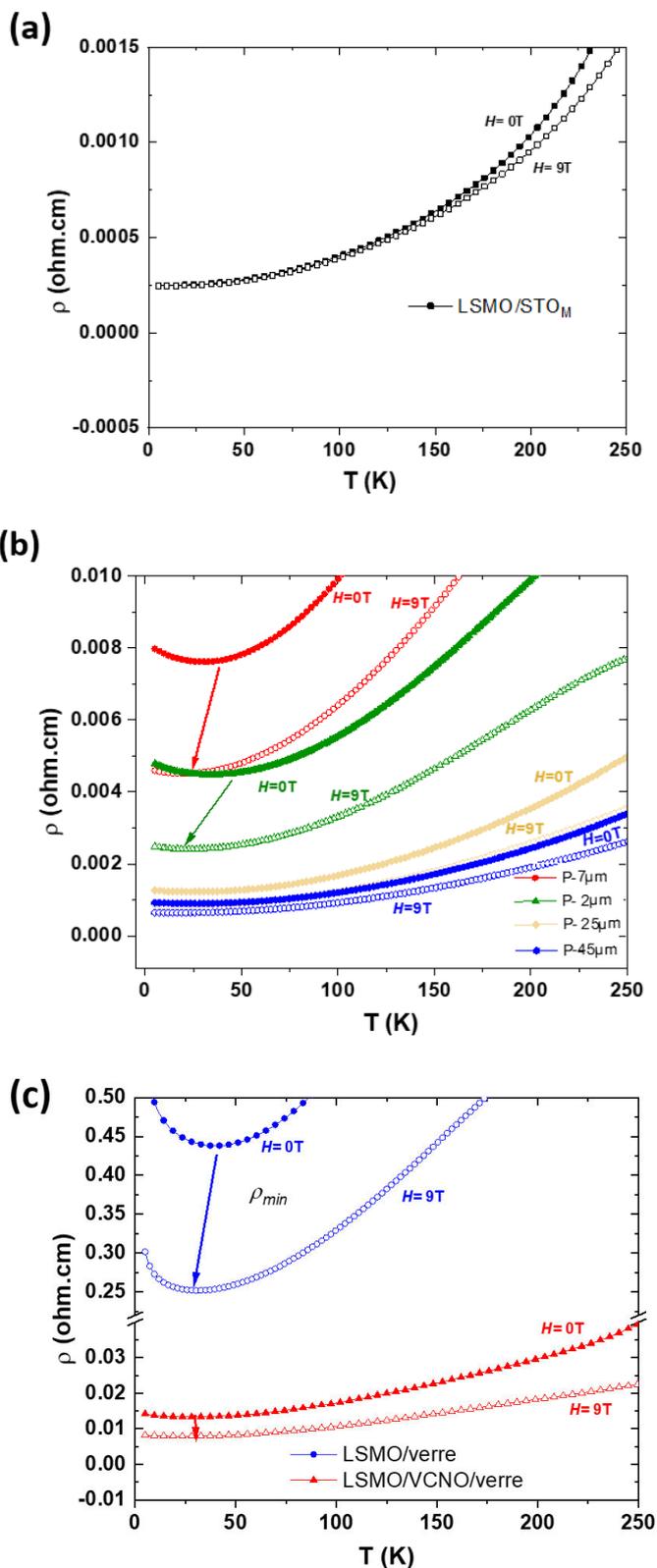
Échantillon	Taille de grain (nm)	$T_C$ (K)	$T_{MR}$ (K)	$\Delta T = T_C - T_{MR}$ (emu.cm <sup>-3</sup> )	$M$ (0.005 T) (emu.cm <sup>-3</sup> )	$M_S$ (emu.cm <sup>-3</sup> )	$\pm H_C$ (x10 <sup>-4</sup> ) (Oe)	$\rho_{300K}$ (Ω.cm)	CMR (300 K) (%)	MR (10 K, de 1 à 9 T) (%)	LFMR (10 K et 1 T) (%)
LSMO/verre	34	348	257	91	271	329;-331	357;-357	5,7x10 <sup>-1</sup>	- 37	- 23	- 30
LSMO/CNO/verre	40	337	300	37	443	581;-575	172;-173	2,8x10 <sup>-2</sup>	- 50	-	-

**Légende :** Température de Curie ( $T_C$ ), Température de transition métal-isolant ( $T_{MI}$ ), différence entre la température de Curie et la température de transition métal-isolant ( $\Delta T = T_C - T_{MI}$ ), Aimantation ( $M$ ), Aimantation à saturation ( $M_S$ ), champ coercitif ( $H_C$ ), champ coercitif à 300 K ( $\rho_{300K}$ ), magnéto-résistance colossale (CMR) à 300 K, magnéto-résistance de 1 à 9 T (MR) à 10 K et magnéto-résistance à faible champ, à 1 T et 10 K (LFMR).

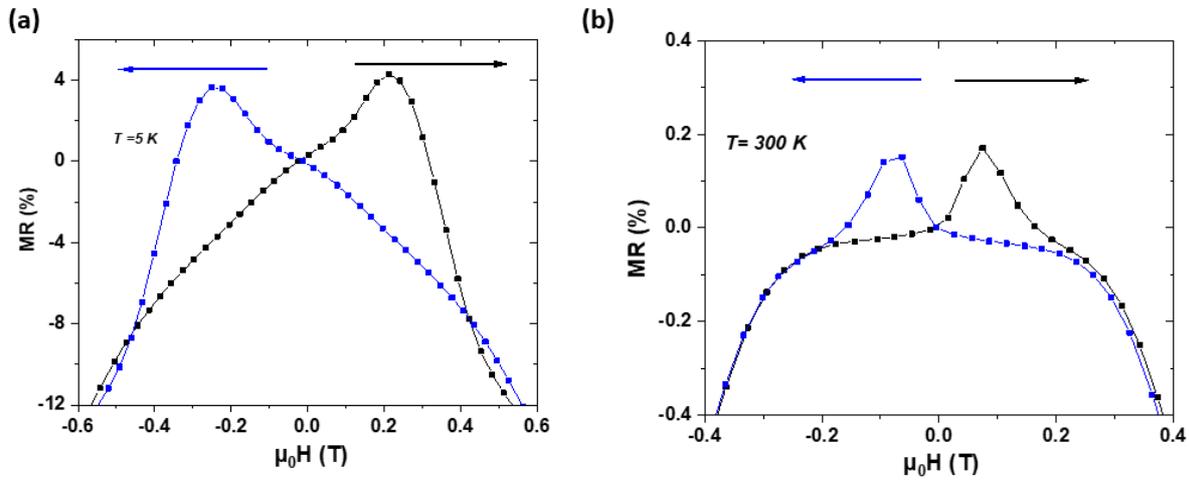
**Annexe 4.5 :** Images AFM (et RMS) des films de LSMO polycristallins avec une taille de grain de (a) 2  $\mu\text{m}$  et (b) 45  $\mu\text{m}$ .



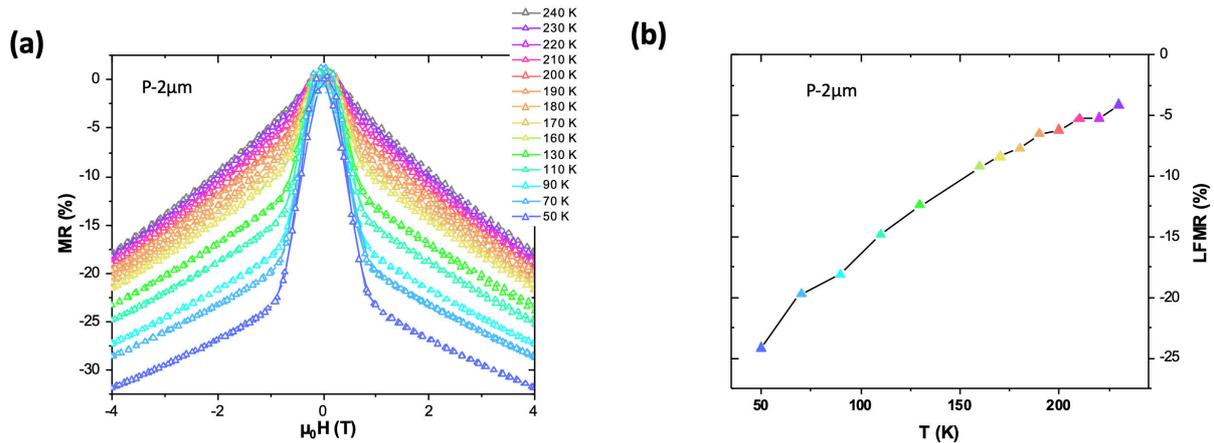
**Annexe 4.6 :** Courbes de résistivité avec un champ magnétique appliqué perpendiculairement à la surface du film pour (a) le film de LSMO/ $STO_M$  (b) les films de LSMO/ $STO_P$  : 1.  $P=2\mu m$ , 2.  $P=7\mu m$ , 3.  $P=25\mu m$ , et 4.  $P=45\mu m$  et (c) pour 1. LSMO/verre et 2. LSMO/CNO/verre.



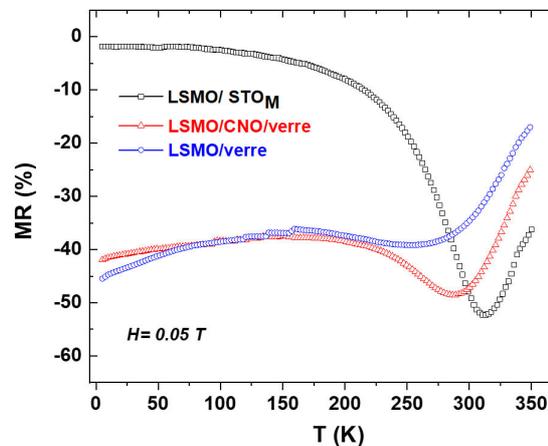
**Annexe 4.7 :** Hystérésis de MR à très faible champ ( $<0.5 T$ ) appliqué perpendiculairement à la surface du film de LSMO/STO<sub>P</sub> P-2 $\mu$ m, à (a) 5 K et (b) 300 K.



**Annexe 4.8 :** (a) MR en fonction d'un champ appliqué perpendiculairement à la surface du film LSMO sur un substrat STO polycristallins (P-2 $\mu$ m) pour différentes températures et (b) LFMR en fonction de la température à champ fixe (1 T).



**Annexe 4.9 :** Courbe de MR en fonction de la température pour les films de LSMO/STO<sub>M</sub> (noir), LSMO/CNO/verre (rouge) et LSMO/verre (bleu).





## Croissance de films minces d'oxydes fonctionnels sur substrats bas coûts, substrats polycristallins et nanofeuillets de germination

### RÉSUMÉ :

Les films d'oxydes fonctionnels de  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (LSMO) et  $\text{SrVO}_3$  (SVO) ont été déposés par ablation laser pulsé sur des substrats bas coût.

Une première approche, l'épitaxie combinatoire du substrat (CSE) a été utilisée sur substrat polycristallin de  $\text{SrTiO}_3$  (STO). Une modélisation de la croissance granulométrique, entre 2 et 45  $\mu\text{m}$  a été établie pour la synthèse des substrats de STO. Nous avons mis en évidence les remarquables propriétés de magnéto-transport des films de LSMO polycristallins, rendant l'approche CSE compétitive envers des procédés de synthèse plus complexes, pour l'obtention de propriétés similaires. Pour le SVO, nous avons développé une bibliothèque complète des relations existantes entre les formes des nanostructures et les orientations du film.

La seconde approche est basée sur l'utilisation des nanofeuillets de germination de  $[\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$  (CNO), pour permettre la croissance des films d'oxydes fonctionnels sur substrats amorphes. Un taux de recouvrement élevé (90 %) des substrats verre par les nanofeuillets CNO déposés par la technique de Langmuir-Blodgett a été atteint. Les nanofeuillets ont permis d'obtenir pour les films de LSMO une bonne épitaxie locale, une texturation globale selon l'orientation hors du plan [001] et d'acquies de meilleures propriétés magnétiques et de transports, comparativement aux films déposés directement sur verre. Pour le SVO, nous montrons que ses propriétés fonctionnelles rivalisent avec les meilleurs oxydes conducteurs transparents connus à ce jour.

Ces deux approches ouvrent un peu plus largement la voie à l'intégration d'oxydes fonctionnels sur substrats bas coût.

**Mots clés :** céramique, chimie des surfaces, couches minces, dépôt par laser pulsé, épitaxie, microscopes électroniques balayages, microstructure (physique), oxydes fonctionnels.

## Functional oxide thin films growth on low-cost substrates, polycrystalline substrates and nanosheets seed layer

### ABSTRACT :

Functional oxide films of  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (LSMO) and  $\text{SrVO}_3$  (SVO) were grown by pulsed laser deposition technique on low-cost substrates.

A first approach, the combinatorial substrate epitaxy (CSE) was used on  $\text{SrTiO}_3$  polycrystalline substrates. Grain size growth model, between 2 and 45  $\mu\text{m}$  has been established for the synthesis of STO polycrystalline substrates. We have highlighted the remarkable magnetotransport properties of LSMO polycrystalline films, making the CSE approach competitive towards more complex synthesis processes, for obtaining similar properties. Regarding SVO thin film, we have developed a complete library of the existing relationships between the shapes of nanostructures and film orientations.

The second approach is based on  $[\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$  nanosheets as seed layer, to allow the growth of functional oxide films on amorphous substrates. A high coverage rate (90 %) of glass substrates by the CNO nanosheets deposited by the Langmuir-Blodgett method was achieved. Nanosheets make possible to obtain LSMO films with good local epitaxy, global texture according to the out-of-plane [001] orientation and acquiring better magnetic and transport properties, compared to films directly deposited on glass. Regarding SVO thin films, we show that its functional properties compete with the best transparent conductive oxides known to date.

These two approaches open the way for the integration of functional oxides on low-cost substrates.

**Keywords :** ceramics, surface chemistry, thin films, pulsed laser deposition, epitaxy, scanning electron microscopes, microstructure (physics), functional oxides.

