



**HAL**  
open science

# Structure et propriétés physiques de films minces RENiO<sub>3</sub> (RE=Sm, Nd) élaborés par MOCVD

Cécile Girardot

► **To cite this version:**

Cécile Girardot. Structure et propriétés physiques de films minces RENiO<sub>3</sub> (RE=Sm, Nd) élaborés par MOCVD. Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009. Français. NNT : . tel-00413590

**HAL Id: tel-00413590**

**<https://theses.hal.science/tel-00413590>**

Submitted on 4 Sep 2009

**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.

INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

**THÈSE**

pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Institut Polytechnique de Grenoble**

*Spécialité : MATÉRIAUX MÉCANIQUE, GÉNIE CIVIL, ÉLECTROCHIMIE*

*préparée au LABORATOIRE DES MATÉRIAUX ET DU GÉNIE PHYSIQUE (LMGP)*

*en partenariat avec SCHNEIDER ELECTRIC*

*dans le cadre de l'École Doctorale : I-MEP<sup>2</sup>*

*“Ingénierie, Matériaux, Mécanique, Environnement, Énergétique, Procédés, Production”*

TITRE :

Structure et Propriétés Physiques  
de Films Minces  $RENiO_3$  ( $RE = Sm, Nd$ )  
élaborés par MOCVD

*Directeur de thèse : François Weiss - Co-directeur : Stéphane Pignard*

Thèse présentée et soutenue publiquement par

***Cécile Girardot***

Le 5 Juin 2009

---

JURY

Jean-Michel KIAT	Président
Patrick LAFFEZ	Rapporteur
Agnès BARTHÉLEMY	Rapporteur
Jens KREISEL	Examinateur
François WEISS	Directeur de thèse
Stéphane PIGNARD	Co-directeur de thèse
Nathalie CAILLAULT	Invitée



*Cette thèse s'est déroulée comme un concerto pour flûte et orchestre en trois mouvements. Le tempo inhabituel adopté dans le premier mouvement : presto, et même prestissimo, évoque une grande quantité de thèmes mélodiques que constituent les multiples échantillons que j'ai synthétisés. Le deuxième mouvement développe dans un tempo lent les thèmes les plus réussis et nous amène à comprendre la structure et la composition des principales mélodies. Le troisième mouvement est un adagio qui amène l'auditeur vers une cadence où le soliste peut mettre en valeur les airs principaux constituant le concerto, ce manuscrit en est la partition.*

*Ces quelques pages sont dédiées à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la composition de ce morceau.*

*La transposition du concerto en une sonate pour flûte seule a été donnée le 5 juin 2009 devant un public attentif, en particulier devant trois auditeurs qui se sont déplacés spécialement de la région parisienne et de Tours. Je remercie donc Jean-Michel Kiat d'avoir accepté de présider mon jury, également Agnès Barthélémy et Patrick Laffez ; je tiens à vous exprimer toute ma gratitude pour avoir accepté de rapporter cette thèse.*

*La musique fait généralement appel à un chef d'orchestre. Pour ma part, je n'en ai pas manqué. Ils m'ont tous permis d'améliorer mon son, ma technique et ma musicalité. Merci*

- à François Weiss et Nathalie Caillault pour avoir été à l'origine d'un travail qui a occupé ces quatre années.
- à Stéphane Pignard et Jens Kreisel qui se sont relayés le plus souvent chacun leur tour au pupitre de chef, merci d'avoir dégagé un peu de temps pour m'aiguiller lorsque les mesures devenaient trop compliquées à exécuter, mais également d'avoir su m'expliquer des accords qui apparaissaient inaudibles aux premières écoutes à mes oreilles profanes.

*Schneider Electric a dans ses effectifs plusieurs mélomanes qui ont pris part à la réalisation de ce concerto, les échanges et discussions que j'ai pu avoir avec chacun m'ont beaucoup apporté, j'ai vraiment apprécié le travail au sein de cette entreprise. Je tiens donc à remercier :*

- toute l'équipe du projet Botero : Nathalie, Laurent, Daniel, Elise, Jeremy et Cédric.
- les équipes Matériaux et Projet dans leur ensemble et en particulier les responsables de ces équipes Juan Aymami, Marie-Jo Francillon et Christian Petit pour m'avoir fait confiance du début à la fin.
- Marie pour ces quelques notes supplémentaires que j'ai pu ajouter à la partition grâce à ses mesures ATG sur mes précurseurs et Véronique dont le dynamisme m'a beaucoup impressionné.

*L'institut Néel compte également des musiciens qui ont apporté des airs supplémentaires non négligeable à la mélodie. Merci*

- à Jacques Marcus, Bartosh Zawilski et Philippe Plaidoux pour m'avoir permis d'utiliser seule les équipements de mesures électriques. Je reconnais que le "clac-clac" du banc de mesure haute température pouvait paraître un peu rébarbatif, mais les résultats obtenus valaient la peine de tenter ces expériences de musique contemporaine!
- à Éric Doryhee et Jean-Louis Hodeau qui ont montré un enthousiasme communicatif face à des analyses qui me laissaient plutôt perplexes.

*Une collaboration avec des instrumentistes de Limoges a permis d'approfondir nos analyses par diffractions aux rayons X. Les résultats obtenus avec le diffractomètre haute résolution du SPCTS couplés à ceux obtenus au synchrotron peuvent se comparer à la qualité du son émis par les orgues de Notre Dame, il fallait donc des oreilles averties telles que les leurs pour savoir apprécier cette musique à sa juste valeur.*

- Merci à Florine Conchon, Alexandre Boule et René Guinebretière.

*Certains passages ont nécessité l'intervention de spécialistes pour leur exécution, ainsi le CMTC a apporté une large contribution dans ce travail, je tiens donc à remercier :*

- Florence Robaut et Alexandre Crisci pour les analyses microsondes,
- Francine Roussel et Frédérique Charlot pour les après-midis passés à déchiffrer des partitions parfois illisibles aux microscopes électroniques à balayages,
- Hervé Roussel et Stéphane Coindeau pour les analyses par diffraction aux rayons X.

Je remercie également Olivier Renault et Valério Scagnoli pour les analyses exploratoires réalisées par XPS et par diffraction neutronique sur quelques-uns de mes échantillons.

Je n'oublie pas Claude Bernard, merci d'être venu écouter une répétition où les canards n'ont pourtant pas manqué!

*Cette thèse s'est essentiellement déroulée au sein du LMGP, véritable orchestre symphonique de grand talent. Chaque instrumentiste a donc joué un rôle pour permettre à la musique d'exprimer toute sa richesse. Leur intervention autour de la flûte a toujours permis de mettre en valeur sa mélodie. Merci*

- à Bernard de m'avoir accueilli dans le laboratoire durant toute la durée de cette thèse, et à Virginie, Josiane et Anne-Marie, vous nous sauvez quotidiennement des tracasseries administratives avec célérité et brio, bravo.
- à Laetitia pour ces fabuleuses images TEM, mais aussi à Patrick, Jean-Edouard, Arnaud, Carmen et Joseph.
- à Michel Boudard pour son enthousiasme et ses conseils vis à vis de mon travail, les cartographies du réseau réciproque et l'aide apportée pour la compréhension de certaines subtilités de l'espace réciproque, à Etienne pour son aide à l'AFM et celui, crucial, qu'il m'a apporté lors de mon déménagement, et à tous les autres membres permanents du laboratoire qui ont toujours répondu présent lorsque je sollicitais un conseil ou un moment d'écoute dans les moments de doutes.

*Un petit mot aussi pour les autres doctorants, les post-docs et les stagiaires que j'ai côtoyés tout au long de ces 4 années... J'ai passé de très bon moments avec vous et goûté de fabuleux gâteaux...*

- David, je te concède la victoire de bonne grâce pour tes souris, elles étaient si mignonnes et autrement plus jolies que mon gâteau à la carotte!
- Pour tout les échanges et moments sympas passés ensemble dans la salle de café, dans un restau, ou au bowling et parfois aussi dans les salles de manip, merci Guillaume, Erwan, Cyril, Claire, Thomas, Mouna, Manu, Rached, Alina, Samir, Nejib, Nabil, Axelle, mais également Virginie (la blonde), Vincent et Tristan, les quelques sorties ski que nous avons faites ensemble sont pour moi des moments inoubliables, bonne chance à Nicolas, Germain et les autres pour la suite.
- Une petite pensée également pour Olivier, Andreas, les deux Fred, Virginie (la brune) et Yann, mes différents colocataires de bureau, j'espère ne pas avoir été trop insupportable surtout lors de l'écriture du troisième mouvement.
- Merci Mathieu de m'avoir initié à lyx mais aussi pour ton amitié, ça a vraiment fait un vide quand toi et Amélie êtes partis de Grenoble.
- Merci enfin et surtout à Isabelle, ma colocataire permanente de bureau jusqu'à la fin. Tu as été un véritable soutien, nos discussions professionnelles et personnelles vont beaucoup me manquer et je doute de retrouver une collègue aussi sympa à l'avenir, tu as vraiment mis la barre haute!

*Comment exprimer toute ma gratitude à ceux qui me supportent depuis bien plus longtemps et qui ont assisté à mes premiers pas de musicienne...*

Merci

- à toutes les personnes qui se sont déplacées depuis la Franche-comté, et qui ont mis la main à la pâte pour faire découvrir les produits de notre belle région lors du concert final, mais aussi, j'ai vraiment été touchée de l'intérêt que vous avez témoigné pour mon travail.
- à mon papa pour sa patience et sa persévérance pour relire un manuscrit comportant des termes très abscons pour un novice. Je profite de ces quelques lignes pour le remercier de tout mon cœur ainsi que ma maman pour m'avoir permis d'étudier toutes ces années sans conditions et sans pressions, ce qui pour moi est d'une valeur inestimable.

*Il me reste une dernière personne sans qui la couleur du ciel serait sûrement beaucoup plus terne, et même s'il ne prend pas de gant quand il a une remarque à faire sur mon travail, (normal pour un guitariste!), il m'a vraiment beaucoup aidé tout au long de ces années d'études...*

Merci Seb, d'autres concerts avec "flûte-guitare et ... voix" nous attendent et ceux-là risquent dans un premier temps d'être souvent en nocturne!...



# Table des matières

Remerciements	3
Table des matière	7
Introduction générale	11
<b>I Les nickelates de terres rares</b>	<b>13</b>
1 Les matériaux pérovskites . . . . .	16
1.1 Propriétés structurales . . . . .	16
1.2 Propriétés physiques . . . . .	18
2 Synthèse des nickelates de terres rares . . . . .	20
2.1 Matériaux massifs . . . . .	20
2.2 Films minces . . . . .	20
3 Propriétés physiques . . . . .	25
3.1 Avant-propos . . . . .	25
3.2 La transition métal-isolant . . . . .	26
3.3 La transition magnétique . . . . .	31
3.4 Cas des solutions solides $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NiO}_3$ . . . . .	33
4 Objectifs de ce travail de thèse . . . . .	35
<b>II Élaboration par MOCVD</b>	<b>37</b>
1 Principe du dépôt MOCVD . . . . .	40
1.1 La technique CVD et ses variantes . . . . .	40
1.2 Processus d'une synthèse MOCVD . . . . .	41
2 Le dispositif expérimental . . . . .	45
2.1 L'enceinte de dépôt . . . . .	45
2.2 Contrôle et commande des paramètres d'élaboration . . . . .	48
2.3 Avantages du procédé MOCVD à injection "bande-flash" . . . . .	51
3 Réactifs et substrats . . . . .	52
3.1 Les précurseurs . . . . .	52
3.2 Le solvant . . . . .	54
3.3 Les substrats . . . . .	55
4 Étude des conditions de synthèse - Échantillons réalisés . . . . .	58
4.1 Influence de la température de dépôt . . . . .	58

4.2	Influence de la composition de la solution source . . . . .	63
4.3	Conditions expérimentales retenues . . . . .	64
4.4	récapitulatifs des échantillons étudiés . . . . .	64
<b>III Caractérisations structurales des films minces <math>RENiO_3</math></b>		<b>67</b>
1	Conditions d'épitaxie en fonction du substrat . . . . .	70
1.1	Diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano (mode $\theta/2\theta$ ) . . . . .	71
1.2	Diffraction des rayons X en géométrie de Schultz . . . . .	75
1.3	Cartographies du réseau réciproque des films $Sm_{0,6}Nd_{0,4}NiO_3$ . . . . .	78
2	Étude de la morphologie de surface . . . . .	85
2.1	Influence du substrat . . . . .	85
2.2	Influence de l'épaisseur . . . . .	87
3	Étude des contraintes en fonction de l'épaisseur . . . . .	90
3.1	Évolution du paramètre de maille $a_{\perp}$ avec l'épaisseur . . . . .	90
3.2	Études structurales hautes résolutions des films $SmNiO_3$ déposés sur $SrTiO_3$ . . . . .	94
4	Études locales par microscopie électronique à transmission . . . . .	100
4.1	Film mince de $SmNiO_3$ déposé sur $SrTiO_3$ . . . . .	100
4.2	Film mince de $SmNiO_3$ de faible épaisseur déposé sur $LaAlO_3$ . . . . .	104
4.3	Film $SmNiO_3$ de 550 nm d'épaisseur déposé sur $LaAlO_3$ . . . . .	113
<b>IV Propriétés de transport électronique</b>		<b>117</b>
1	Protocole de mesure . . . . .	120
1.1	Principe de la mesure . . . . .	120
1.2	Dispositif expérimental . . . . .	123
2	Propriétés de transport de films minces $NdNiO_3$ . . . . .	126
2.1	Analyse du film $NdNiO_3$ (25 nm) déposé sur $LaAlO_3$ . . . . .	126
2.2	Influence des contraintes à l'interface sur les propriétés de transport des films $NdNiO_3$ . . . . .	133
3	Propriétés de transport de films minces $SmNiO_3$ et $Sm_{0,6}Nd_{0,4}NiO_3$ . . . . .	140
3.1	Influence du substrat et de l'épaisseur sur les films $SmNiO_3$ . . . . .	140
3.2	Effet de l'épaisseur sur les films $Sm_{0,6}Nd_{0,4}NiO_3$ déposés sur $LaAlO_3$ . . . . .	142
3.3	Influence de la teneur en néodyme . . . . .	144
4	Effet de l'oxygène sur les propriétés de transport électronique . . . . .	148
4.1	Résultats expérimentaux . . . . .	148
4.2	Discussion . . . . .	151
<b>V Étude expérimentale par spectrométrie Raman</b>		<b>155</b>
1	La spectroscopie Raman . . . . .	158
1.1	Principe . . . . .	158
1.2	Dispositif expérimental . . . . .	159

1.3	Allure des Spectres Raman expérimentaux . . . . .	161
2	Effet de la terre rare . . . . .	164
2.1	Comparaison des spectres à 25°C . . . . .	164
2.2	Comparaison des spectres à -180°C . . . . .	165
3	Évolution des spectres avec la température . . . . .	167
3.1	Résultats expérimentaux . . . . .	167
3.2	Discussion . . . . .	170
<b>VI Étude prospective de multicouches</b>		<b>175</b>
1	Élaboration . . . . .	178
1.1	Protocole opératoire . . . . .	178
1.2	Description des échantillons . . . . .	180
2	Caractérisations structurales des multicouches . . . . .	182
2.1	Diffraction des rayons X (mode $\theta/2\theta$ ) . . . . .	182
2.2	Étude par spectrométrie Raman . . . . .	184
3	Propriétés électriques de multicouches déposées sur LaAlO <sub>3</sub> . . . . .	189
3.1	Cas des bicouches simples . . . . .	189
3.2	Cas des multicouches . . . . .	191
<b>Conclusion générale</b>		<b>193</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>209</b>
<b>Résumé</b>		<b>210</b>



---

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Cette thèse est née d'un partenariat entre le Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) de Grenoble, du réseau d'excellence européen FAME (*Functionnalised Advanced Materials and Engineering*) et Schneider Electric dans le cadre d'une convention CIFRE (*Convention Industrielle de Formation par la Recherche*). Schneider Electric est le leader mondial dans de nombreux domaines liés à la gestion de l'électricité et les automatismes. Les matériaux en couches minces correspondent à une problématique nouvelle, développée au sein du pôle recherche de l'entreprise en vue de leur intégration dans des produits industriels. Le LMGP possède un savoir-faire de longue date en synthèse d'oxydes en couches minces. L'intérêt pour les oxydes fonctionnels et multifonctionnels est en plein essor depuis une quinzaine d'années suite aux découvertes de propriétés ayant un fort potentiel applicatif (supraconducteurs haute température, matériaux magnétorésistifs, ferroélectriques, multiferroïques...). L'existence de couplages entre plusieurs de ces propriétés confère tout un panel d'applications potentielles en lien avec les métiers et savoirs-faire de Schneider Electric, motivant ainsi les travaux de cette thèse.

Un grand nombre de ces oxydes cristallisent dans une structure pérovskite ( $ABO_3$  où A et B sont deux cations). Cette structure présente l'avantage de permettre une grande variété de distorsions structurales et peut accueillir un grand nombre d'éléments chimiques. Notre étude s'est concentrée autour d'une famille de composés pérovskites : les nickelates de terre rare. Ces matériaux possèdent des propriétés électriques et magnétiques particulièrement attrayantes avec l'existence d'une transition métal-isolant variant entre 135 K et 597 K selon la terre rare. Dans le cas de  $SmNiO_3$ , cette température est au-delà de l'ambiante. En jouant sur la composition, cette température peut être ramenée au voisinage de l'ambiante, ce qui permet d'envisager des applications réalisables au niveau industriel. Une autre transition existe de type antiferro/paramagnétique avec la température. L'existence de ces deux transitions comporte un intérêt d'un point de vue fondamental car les mécanismes responsables de ces transitions et les liens existant entre elles font encore l'objet de débats scientifiques.

L'objectif de cette thèse est d'apporter une meilleure compréhension des liens entre la structure du matériau et les phénomènes responsables des propriétés de transport électronique de

ces matériaux. Nos travaux sont constitués de trois composantes principales : la synthèse des films minces, leurs caractérisations structurales et les mesures des propriétés de transports.

Ce mémoire s'articule en six chapitres.

Le chapitre I présente les différentes problématiques liées à cette thèse. Une description des principales propriétés structurales et physiques des matériaux pérovskites précède un état de l'art relatif aux nickelates de terres rares. Les différentes méthodes de synthèse de ces matériaux sous forme de céramiques massives et de couches minces sont rappelées ainsi que les propriétés physiques qui les caractérisent.

Le chapitre II est consacré à l'élaboration des films minces avec un descriptif des principes qui régissent la technique de synthèse employée : la MOCVD. Les différentes composantes du montage expérimental, des matières premières et du protocole opératoire mis en œuvre sont détaillées. Les différents échantillons élaborés au cours de ces travaux sont répertoriés à la fin de ce chapitre.

Le chapitre III présente les propriétés structurales et microstructurales à température ambiante. Nous avons regardé si les films sont purs et épitaxiés et étudié l'influence des contraintes en fonction de l'épaisseur et du substrat par différentes techniques de diffractions aux rayons X. La morphologie de surface a été observée par microscopie électronique à balayage. Une étude locale de la structure par microscopie électronique à transmission a permis de comprendre le détail de la microstructure.

Le chapitre IV est consacré aux mesures de résistivité en fonction de la température. Nos mesures réalisées sur des films  $\text{NdNiO}_3$  sont comparées avec les différents travaux sur films minces et en matériaux massifs reportés dans la littérature. Les mesures sur les films possédant d'autres compositions sont ensuite présentées. L'effet de l'atmosphère sur les propriétés de conduction est décrit à la fin de ce chapitre.

Le chapitre V décrit l'étude réalisée par spectrométrie Raman. Les spectres obtenus sur nos échantillons sont analysés à température ambiante où un effet de la composition est mis en évidence. Nous verrons l'évolution avec la température de ces spectres.

Le chapitre VI aborde une étude prospective réalisée sur des multicouches à base de différents nickelates de terres rares. La description du protocole de synthèse et des échantillons réalisés constitue le début de ce chapitre. Une analyse par diffraction aux rayons X et par spectrométrie Raman nous montre l'effet des épaisseurs des couches sur les propriétés structurales de ces systèmes. Des mesures de résistivité complètent cette approche.

---

---

# CHAPITRE I

---

## LES NICKELATES DE TERRES RARES

---

1	Les matériaux pérovskites . . . . .	<b>16</b>
1.1	Propriétés structurales . . . . .	16
1.2	Propriétés physiques . . . . .	18
2	Synthèse des nickelates de terres rares . . . . .	<b>20</b>
2.1	Matériaux massifs . . . . .	20
2.2	Films minces . . . . .	20
2.2.1	Procédés d'élaboration en films minces . . . . .	21
2.2.2	La stabilisation épitaxiale . . . . .	23
3	Propriétés physiques . . . . .	<b>25</b>
3.1	Avant-propos . . . . .	25
3.2	La transition métal-isolant . . . . .	26
3.2.1	Origine de la transition . . . . .	26
3.2.2	Évolution de la structure lors de la transition métal-isolant	28
3.2.3	Rôle de l'oxygène . . . . .	29
3.3	La transition magnétique . . . . .	31
3.4	Cas des solutions solides $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NiO}_3$ . . . . .	33
4	Objectifs de ce travail de thèse . . . . .	<b>35</b>

---



*Les nickelates de terres rares appartiennent à la famille des oxydes de type “pérovskite” de formule  $ABO_3$ , qui possèdent bien souvent des propriétés physiques et structurales hors du commun.*

*Nous verrons dans une première partie quelle est cette structure et quelles sont les propriétés principales pour lesquelles les matériaux pérovskites de type oxydes sont connus.*

*Nous nous attacherons dans une deuxième partie aux méthodes de synthèse qui ont été utilisées pour obtenir les nickelates de terres rares sous forme de céramiques massives et en couches minces.*

*Dans une troisième partie, nous verrons quelles sont les propriétés qui caractérisent les nickelates de terres rares au niveau de leur structure et de leurs propriétés magnétiques et électriques. Ce bref état de l’art aura mis en lumière un certain nombre de questions ouvertes qui a motivé ce travail de thèse.*

# 1 Les matériaux pérovskites

## 1.1 Propriétés structurales

Les matériaux configurés dans une structure pérovskite idéale ont pour formule générale  $ABX_3$ . Dans le cas des oxydes pérovskites, X correspond à l'oxygène O. Une de ces représentations est proposée dans la figure I.1(a) dans le cas du composé  $SrTiO_3$ , les ions le constituant étant représentés par des sphères de tailles proportionnelles à leurs rayons ioniques réels. Le site du cation A ( $Sr^{2+}$ ) est de taille similaire à celui de l'anion  $O^{2-}$  et est plus grand que celui du cation B ( $Ti^{4+}$ ). Les ions sont tous en contact. La structure adoptée est cubique suivant le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ . Pour des raisons de clarté visuelle, les anions sont généralement représentés avec une taille réduite comme sur la figure I.1(b).

L'agencement des atomes est le suivant : le cation A est situé au centre du cube, à l'intérieur d'une cavité cuboctaédrique formée par 12 anions  $O^{2-}$ , les cations B sont placés aux sommets du cube, les anions  $O^{2-}$  se trouvent au centre des arêtes du cube, ils forment un octaèdre autour de B. Un réseau tridimensionnel d'octaèdres  $BO_6$  reliés par leurs sommets se forme autour des cations A (cf. figure I.1(c)).

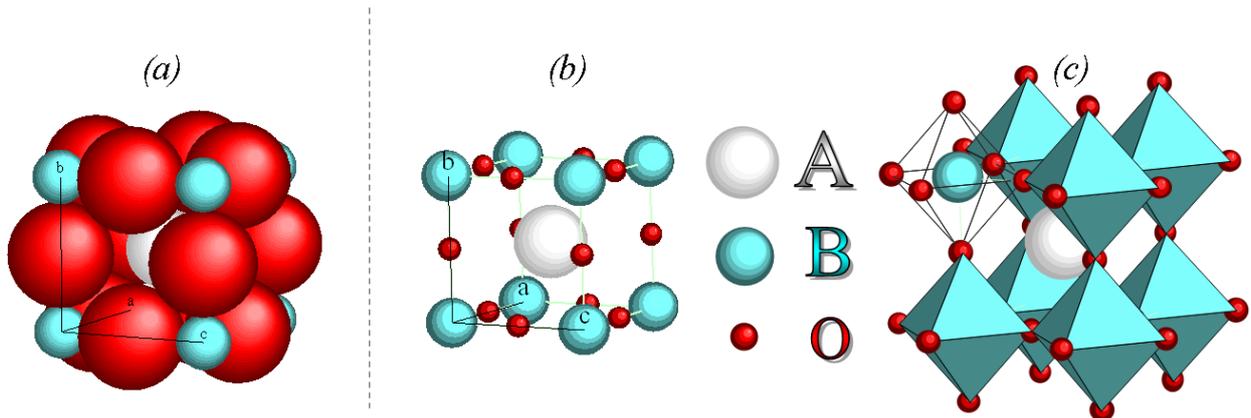


FIG. I.1 – Représentations d'une structure pérovskite  $ABO_3$  idéale (a) avec un rapport entre les rayons ioniques proche de la réalité, (b) en diminuant la taille des ions  $O^{2-}$  pour plus de clarté, (c) réseau tridimensionnel formé par les octaèdres  $BO_6$ .

Dans un grand nombre d'oxydes pérovskites, la taille des ions ne permet pas un emboîtement parfait des atomes suivant cette structure idéale. La structure réelle résultante s'adapte à la taille des ions formant le composé par des déformations telles que des rotations et des distorsions de la structure. Selon le rapport des rayons ioniques entre eux ( $R_A$ ,  $R_B$  et  $R_O$ ), les ions ont plus ou moins de degrés de liberté, et la structure du matériau se déforme par rapport à la structure idéale. Une inclinaison ("tilt") des octaèdres  $BO_6$  et/ou le déplacement des ions A et/ou B sont alors observés. La structure résultant de ces distorsions correspond à une maille plus grande que la structure cubique simple et sa symétrie est plus basse. Une structure pérovskite primitive (ou "petite" maille) déformée par rapport à la structure idéale est alors considérée (cf. figure I.2).

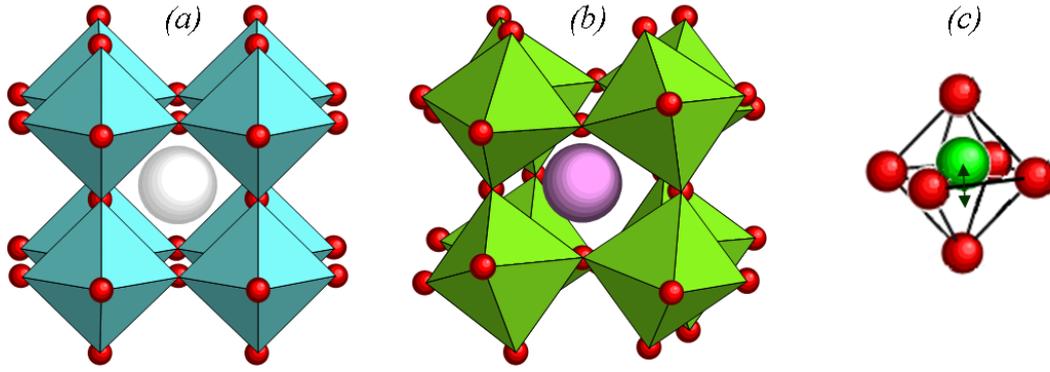


FIG. I.2 – (a) Maille pérovskite idéale ; (b) maille primitive ou “petite” maille de la structure résultant de déformations par rapport à la structure idéale dans le cas où des inclinaisons des octaèdres  $BO_6$  sont observées ; (c) illustration d’une distorsion par déplacement cationique (cation B déplacé selon la direction  $[001]$  dans un octaèdre  $BO_6$ ).

Les déformations peuvent être quantifiées avec le facteur de tolérance “t”, calculé à partir des distances de liaison entre les différents éléments ( $d_{A-O}$  et  $d_{B-O}$ ) constituant le composé :

$$t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} \cdot d_{B-O}} \quad (\text{I - i})$$

Un assemblage d’ions peut former une structure de type pérovskite à une pression et une température donnée lorsque t est compris entre  $\sim 0,8$  et  $\sim 1,2$  ; l’unité étant le cas de la structure idéale [1]. En-deçà de ses valeurs, la structure pérovskite n’est pas stable. Plusieurs diagrammes proposés dans la littérature (diagrammes de Roth [2], de Kassar-Ogly [3], ou de Giaquinta [4]) prédisent quelles déformations de la structure sont attendues pour un composé  $ABO_3$  donné. Ces prédictions se basent sur le rapport des rayons ioniques et la valeur de “t”, néanmoins ces modèles sont souvent incomplets.

Les matériaux sur lesquels nous avons réalisés nos travaux présentent des déformations par rapport à la structure idéale qui correspondent à des distorsions orthorhombiques suivant le groupe d’espace  $Pnma$  (équivalent à  $Pbnm$ , groupe d’espace #62). La figure I.3(a) montre les relations géométriques entre une maille orthorhombique  $Pnma$ , caractérisée dans un repère  $(\vec{a}_o, \vec{b}_o, \vec{c}_o)$  (où l’indice “o” se réfère à orthorhombique) et la “petite” maille pseudo-cubique, caractérisée dans un repère  $(\vec{a}_{pc}, \vec{b}_{pc}, \vec{c}_{pc})$  (où l’indice “pc” se réfère à une pérovskite pseudo-cubique) avec  $b_o \approx 2 \cdot a_{pc}$  et  $a_o \approx c_o \approx \sqrt{2} \cdot a_{pc}$  et  $a_{pc} = \sqrt[3]{\frac{a_o}{\sqrt{2}} \times \frac{b_o}{2} \times \frac{c_o}{\sqrt{2}}}$ .

Cette maille orthorhombique  $Pnma$  peut également se décrire dans une configuration pseudo-monoclinique. Les paramètres de la “petite” maille ne sont, dans ce cas, plus égaux :  $a_{pm} = c_{pm} > b_{pm}$  (l’indice “pm” se réfère à pseudo-monoclinique). Les relations d’orientation entre les paramètres de maille  $(\vec{a}_o, \vec{b}_o, \vec{c}_o)$  et ceux de la “petite” maille pérovskite pseudo-monoclinique  $(\vec{a}_{pm}, \vec{b}_{pm}, \vec{c}_{pm})$  sont indiquées équation (I - ii) et représentées figure I.3(b),  $\vec{a}_{pm}$  et  $\vec{c}_{pm}$  sont obtenus par une rotation des paramètres  $\vec{a}_o$  et  $\vec{c}_o$  d’un angle  $\theta$  proche de  $45^\circ$  dans le plan  $(\vec{a}_o, \vec{c}_o)$ .  $\vec{b}_{pm}$  correspond à la moitié du paramètre  $\vec{b}_o$ .

$$\begin{cases} \vec{a}_{pm} = \frac{\vec{a}_o + \vec{c}_o}{2} \\ \vec{b}_{pm} = \frac{\vec{b}_o}{2} \\ \vec{c}_{pm} = \frac{-\vec{a}_o + \vec{c}_o}{2} \end{cases} \quad (\text{I - ii})$$

Les normes des vecteurs  $\vec{a}_{pm}$ ,  $\vec{b}_{pm}$  et  $\vec{c}_{pm}$  de la maille pseudo-monoclinique se calculent à partir des paramètres de maille orthorhombique Pnma suivant les relations reportées dans l'équation (I - iii) :

$$\begin{aligned} a_{pm} = c_{pm} &= 1/2 \times c_o \sqrt{1 + \left(\frac{a_o}{c_o}\right)^2} \\ b_{pm} &= 1/2 \times b_o \end{aligned} \quad (\text{I - iii})$$

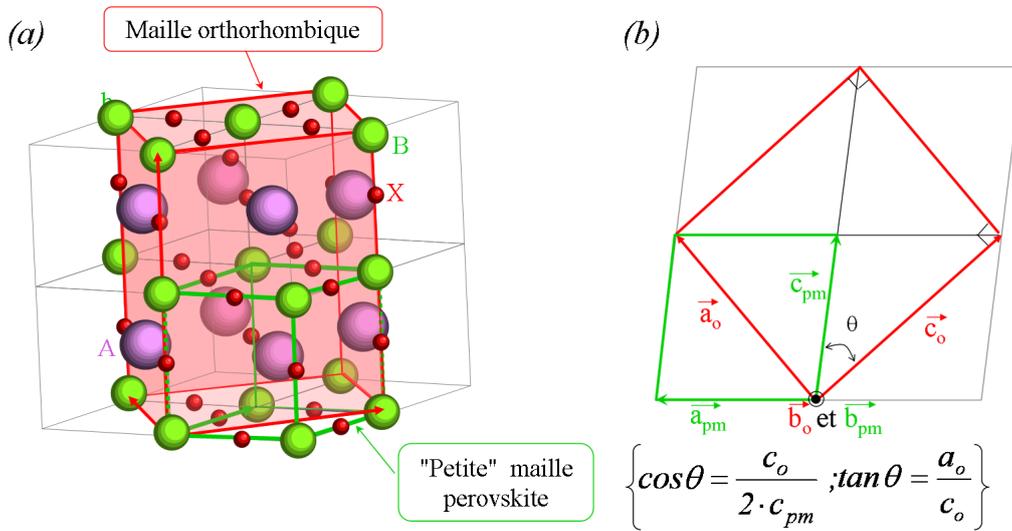


FIG. I.3 – (a) Relations d'orientation entre la maille orthorhombique et la "petite" maille pérovskite déformée pseudo-cubique (b) projection dans le plan  $(\vec{a}_o, \vec{c}_o)$  montrant les relations entre les paramètres de la maille pseudo-monoclinique  $\vec{a}_{pm}$ ,  $\vec{c}_{pm}$  et ceux de la maille orthorhombique  $\vec{a}_o$  et  $\vec{c}_o$ .

## 1.2 Propriétés physiques

La particularité des pérovskites est leur instabilité face à de multiples sollicitations\*. La structure pérovskite décrite jusqu'ici ne considère pas l'effet d'un paramètre externe. La structure connue d'un matériau  $ABO_3$  donné à température ambiante et sous pression atmosphérique peut évoluer vers une autre structure plus ou moins déformée sous l'effet d'un paramètre externe comme des variations de pression, de température, mais aussi avec l'application de contraintes, des substitutions chimiques, l'application de champ électrique ou magnétique, un environnement sous atmosphère réductrice ou oxydante etc... Même de légères distorsions de la structure pérovskite peuvent donner lieu à divers changements de propriétés physiques sous l'effet de ces variations.

La richesse des propriétés physiques des pérovskites découlent directement des multiples distorsions possibles de leur structure. Quelques exemples de propriétés sont rappelés dans le

\* Certains auteurs comparent ces matériaux à des "caméléons inorganiques" [5]

tableau I.1. Généralement, les déplacements des cations A et B sont associés à des caractéristiques ferroélectriques alors que les tilts des octaèdres  $\text{BO}_6$  jouent un rôle essentiel dans l'interaction magnétique entre des cations magnétiques. Cependant si de légères modifications structurales peuvent changer sensiblement leurs propriétés physiques, il est en générale difficile de caractériser précisément ces modifications structurales. Cette difficulté représente un des verrous majeurs dans la compréhension de ces oxydes.

Propriétés	Exemples de composés pérovskites
Di-électrique	$\text{CaTiO}_3$ , $\text{SrTiO}_3$
Ferro-électrique	$\text{BaTiO}_3$ , $\text{PbTiO}_3$
Piezo-électrique	$\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( <i>PZT</i> )
Semi-conductivité	$\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$
Supra-conductivité	$\text{Y}_{0,33}\text{Ba}_{0,66}\text{CuO}_{3-\delta}$ ( <i>YBaCuO</i> )
Conductivité mixte : électronique et ionique	$\text{LaCoO}_{3-\delta}$
Conducteur de proton	$\text{SrCeO}_3$
Conducteur lithium-ion	$\text{Li}_{0,5-3x}\text{La}_{0,5+x}\text{TiO}_3$
Propriétés électrochromes	$\text{Na}_x\text{WO}_3$
Magnétoresistance géante	$\text{LaMnO}_{3-\delta}$ , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$
Multiferroïcité	$\text{BiFeO}_3$
Ferroélectrique relaxeur	$\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$

TAB. I.1 – *Composés présentant une structure pérovskite (ou dérivée) et leur propriétés spécifiques, d'après [5].*

Les matériaux pérovskites présentent notamment différentes propriétés de conduction, qui les rendent particulièrement attractifs dans de nombreux domaines aussi divers et variés que la micro-électronique, les nouvelles énergies ou le bâtiment. Certains jouent actuellement un rôle majeur dans de multiples applications courantes (mémoires RAM, capteurs, etc....) de par leur propriétés uniques et originales. Cette famille présente donc de manière générale un fort potentiel pour des applications industrielles.

Outre les composés les plus connus (répertoriés dans le tableau I.1), les recherches sur certains de ces matériaux ne sont qu'à leurs débuts et leurs propriétés ne sont parfois que partiellement comprises ou connues. La substitution chimique sur le site A et/ou B d'une pérovskite donnée (dopage) ou l'existence d'une sous-stœchiométrie en un des éléments constituant le composé, notamment l'oxygène dans le cas d'oxydes, peut modifier de façon importante les propriétés physiques et structurales. De plus, la mise en forme en nano-particules, en couches minces ou en multicouches peut également modifier les propriétés observées par rapport aux matériaux massifs [6, 7, 8, 9].

Le travail de cette thèse concerne quelques-uns de ces matériaux pérovskites encore peu étudiés : les nickelates de terres rares, que nous allons décrire de façon plus détaillée dans les sections suivantes.

## 2 Synthèse des nickelates de terres rares

### 2.1 Matériaux massifs

Les nickelates de terres rares n'existent pas à l'état naturel car la valence +III du nickel est dans la plupart des conditions thermodynamiques moins stable que la valence +II.  $\text{LaNiO}_3$  est le premier composé de la série à avoir été synthétisé en 1957 par A. Wold et al. à partir d'un mélange  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiO}$  chauffé à  $800^\circ\text{C}$  après ajout de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [10]. Dans le cas des autres membres de la série, des conditions de très hautes pressions sont généralement nécessaires. La première synthèse a été réalisée à Bordeaux en 1971 par l'équipe de G. Demazeau [11] sous 60 kbar à  $950^\circ\text{C}$ . Pendant une vingtaine d'années ces travaux sont restés sans suite jusqu'au début des années 1990.

Les découvertes liées aux propriétés de magnéto-résistance géante en 1993, ont motivé de nouvelles études autour des pérovskites semi-conductrices et magnétiques. En effet, les matériaux regroupés généralement sous le terme générique de manganite (comme  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ) possèdent cette propriété. Ils présentent une structure de type pérovskite, suscitant un intérêt grandissant autour de composés à structure et propriétés semblables comme les nickelates de terres rares. Des techniques de synthèses sous conditions moins extrêmes ont été développées depuis avec des équipements moins coûteux. J. K. Vassiliou et al. ont ainsi réussi à synthétiser des poudres constituées de  $\text{NdNiO}_3$  à  $650^\circ\text{C}$  sous 1 bar d'oxygène, donc sans l'apport de hautes pressions [12] mais le composé n'est pas obtenu pur, des phases de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  et de  $\text{NiO}$  sont également détectées dans ces poudres. Par ailleurs, des poudres des composés  $\text{PrNiO}_3$ ,  $\text{NdNiO}_3$ ,  $\text{SmNiO}_3$  et  $\text{EuNiO}_3$  ont été obtenues à la même période par P. Lacorre et al. avec une méthode utilisant des pressions d'oxygène plus facilement accessibles que celles de l'équipe bordelaise : 150-200 bar à  $1000^\circ\text{C}$  [13, 14].

D'autres techniques sont apparues ensuite : méthode sol-gel [15], électrochimique [16], par voie citrate-nitrate [17], décomposition thermique de complexes organo-métalliques [18]. Les conditions d'élaboration sont donc devenues moins contraignantes et ont permis la production de plus grandes quantités de matériaux. Des études plus approfondies de ce type de composé ont ainsi pu être menées. La mise en forme des poudres en pastilles frittées ont permis en particulier des mesures de leurs propriétés de transport.

### 2.2 Films minces

Les couches minces constituent à elles seules tout un domaine des sciences des matériaux. On appelle communément "couches minces" ou "films minces" les matériaux constitués d'un film de moins de  $1\mu\text{m}$  d'épaisseur déposé sur un substrat. Leurs propriétés présentent des similitudes avec celles des mêmes composés massifs avec toutefois des différences liées au confinement à deux dimensions du matériau. Cette mise en forme implique des effets d'interfaces et/ou des contraintes avec le substrat.

### 2.2.1 Procédés d'élaboration en films minces

Du fait de la présence du nickel trivalent, la phase  $RENiO_3$  est thermodynamiquement moins stable que les oxydes binaires dissociés. L'une des principales difficultés de ces synthèses est donc d'éviter la formation de ceux-ci. Peu d'études ont été menées autour des films minces de nickelates de terres rares, et trois techniques de dépôt ont été utilisées : la pulvérisation cathodique (RF magnetron sputtering), l'ablation laser (PLD) et le dépôt chimique en phase gazeuse à partir de précurseurs métal-organiques (MOCVD). Le tableau I.2 (p : 22) regroupe les différentes techniques utilisées pour l'élaboration de films minces de ces composés et les différentes équipes auxquelles se réfèrent chacun des travaux.

La première synthèse en film mince de  $NdNiO_3$  a été réalisée en 1995 par J.F. DeNatale et P.H. Koblin par pulvérisation cathodique. Cette technique consiste à bombarder avec un plasma une cible céramique frittée constituée d'un mélange d'oxydes (par exemple  $Nd_2O_3$ ,  $NiO$  et  $Nd_2NiO_4$ ). Des particules se détachent de la cible et se condensent sur le substrat placé vis à vis de la cible. Le plasma est obtenu à partir d'un mélange gazeux  $Ar-O_2$  sous un vide secondaire (entre  $10^{-1}$  et  $10^{-3}$  mbar) par application d'un champ électrique entre la cathode sur laquelle est posée la cible et l'anode où se situe le substrat. La tension utilisée est une tension alternative de fréquence élevée (13,56 MHz). Une dernière étape de recuit sous haute pression d'oxygène est ensuite nécessaire pour terminer la stabilisation de la phase pérovskite. Un substrat monocristallin de  $LaAlO_3$  a été utilisé pour permettre une croissance épitaxiale de la phase  $NdNiO_3$ . Cette technique a été reprise par l'équipe de P. Laffez en 1999 pour la synthèse de  $NdNiO_3$  sur d'autres substrats monocristallins :  $SrTiO_3$  et  $NdGaO_3$  mais également sur des wafers de silicium afin de faciliter leur intégration dans des applications éventuelles. Ils ont ensuite appliqué le même procédé pour l'élaboration de solutions solides  $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$  et  $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$ .

L'ablation laser (PLD) a été utilisée avec succès en 2000 par G. Catalan et al. pour l'élaboration de films  $NdNiO_3$  sur les mêmes substrats monocristallins utilisés que précédemment mais également sur  $MgO$ . Cette technique consiste à irradier une cible constituée du matériau par un laser à impulsions (de fréquences comprises entre 2 et 10 Hz) et d'énergie élevée ( $\sim 800$  mJ). Un panache lumineux est ainsi créé, constitué de particules partiellement ionisées issues de la cible qui sont ensuite collectées sur le substrat. Dans cette méthode, la préparation de la cible nécessite des conditions de préparation équivalentes à celles des matériaux massifs. D'autres composés ont ensuite été synthétisés :  $PrNiO_3$ ,  $SmNiO_3$  et  $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$  par d'autres équipes à partir de 2002 (cf. tableau I.2)

La déposition chimique en phase vapeur à partir de précurseurs métal-organique (MOCVD) a également permis la synthèse de films minces de  $PrNiO_3$ ,  $NdNiO_3$ ,  $SmNiO_3$  et  $GdNiO_3$  sur des substrats monocristallins  $LaAlO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $MgO$  et  $ZrO_2(Y_2O_3)$  par une équipe russe en 2000. Seul un court recuit in-situ est utilisé dans cette technique. L'essentiel de cette méthode se déroule en phase gazeuse. Des complexes organo-métalliques se dégradent, réagissent et se stabilisent par épitaxie à la surface du substrat. N. Ihzaz a réussi à stabiliser des films  $SmNiO_3$

sur  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  par la même technique au cours de sa thèse au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) de Grenoble, nous avons poursuivi ces travaux au cours de cette thèse. Nous décrirons plus en détails les différents paramètres inhérents à cette technique de synthèse dans le chapitre II.

Chacune de ces trois méthodes de synthèse permet l'obtention de films sans impuretés. Des variations des propriétés sont observées par rapport aux propriétés des matériaux massifs dues à la mise en forme en couche mince et à leur réduction dans une structure en 2 dimensions.

Technique d'élaboration	Auteurs	Année de la 1 <sup>ère</sup> publication	$RE\text{NiO}_3$ $RE=$	Substrat	Références
RF magnetron sputtering	J.F. DeNatale et al.	1995	Nd	$\text{LaAlO}_3$	[19]
	P. Laffez et al.	1999	Nd	$\text{LaAlO}_3$ , $\text{SrTiO}_3$ , $\text{NdGaO}_3$ , Si	[20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30]
	F. Capon et al.	2002	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x$ , $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x$	Si	[31, 32, 33, 34]
PLD	G. Catalan et al.	2000	Nd	$\text{LaAlO}_3$ , $\text{SrTiO}_3$ , $\text{NdGaO}_3$ , MgO	[35, 36, 37]
	U. Staub et al.	2002	Nd	$\text{NdGaO}_3$	[38, 39, 40, 41]
	A. Venimahdavi et al.	2002	Pr	$\text{LaAlO}_3$ , $\text{SrTiO}_3$ , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	[42]
	A. Tiwari et al.	2002	Nd, Sm Nd	$\text{LaAlO}_3$ $\text{SiO}_2$ , $\text{SrTiO}_3$ , $\text{LaAlO}_3$ , MgO	[43]
	A. Ambrosini et al.	2003	$\text{Sm}_x\text{Nd}_{1-x}$	$\text{NdGaO}_3$	[44]
	A. Kumar et al.	2006	Pr Nd	$\text{SrTiO}_3$ , $\text{LaAlO}_3$ , Si $\text{LaAlO}_3$ , Si	[45]
MOCVD	M.A. Novojilov et al.	2000	Pr, Nd, Sm, Gd	$\text{LaAlO}_3$ , $\text{SrTiO}_3$ , $\text{NdGaO}_3$	[46, 47]
	N. Izhaz et al.	2004	Sm	$\text{LaAlO}_3$	[48, 49, 50]
	C. Girardot et al.	2007	Sm, $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x$ , Nd	$\text{LaAlO}_3$ , $\text{SrTiO}_3$	[51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58]

TAB. I.2 – Récapitulatif des différentes méthodes de synthèse, des compositions réalisées et des substrats utilisés pour élaborer des films minces de nickelates de terres rares.

Les travaux de la littérature réalisés sur couches minces ont été portés essentiellement autour de films à base de néodyme, nous avons par conséquent, plus d'éléments de comparaisons avec des films  $\text{NdNiO}_3$  qu'avec les autres composés de la série. D'autres composés à base des terres rares de taille voisine (Sm et Pr) ou des solutions solides à base de néodyme ont été réalisés par la suite.

### 2.2.2 La stabilisation épitaxiale

Généralement, les propriétés des films sont fortement corrélées au substrat. Celui-ci joue un rôle important lors de la stabilisation du film à la surface du substrat. Le principe de ce type de croissance se base sur l'alignement des positions d'atomes constituant le film avec ceux du substrat. La croissance cristalline est assurée par migration des atomes à la surface du substrat qui se déplacent vers les sites cristallographiques thermodynamiquement les plus favorables.

Une orientation préférentielle du film est souvent observée et dépend de la structure du substrat et de la valeur des paramètres de maille de chacun des composés constituant le système {film+substrat}, ce qui limite le nombre de substrats utilisables. Il doit être de préférence monocristallin et posséder un paramètre de maille proche du composé que nous souhaitons synthétiser. Une différence de quelques pourcents entre les paramètres de maille n'est pas rédhibitoire à l'obtention d'un film bien cristallisé sur un substrat donné grâce à des déformations élastiques qui permettent l'obtention d'interfaces cohérentes ou semi-cohérentes entre les deux matériaux.

Le film est sous contraintes soient compressives soient extensives dans le plan du substrat. Des contraintes à l'interface modifient la structure du matériaux plus ou moins fortement par rapport à sa structure observée en massif et peuvent donc modifier les propriétés physiques. Ces contraintes sont souvent accompagnées de défauts telles que des dislocations d'épitaxie pour compenser les déséquilibres énergétiques induits.

Les contraintes interfaciales se résorbent le plus souvent avec l'épaisseur par différents moyens (relaxation progressive, dislocations d'interfaces, apparition d'impuretés, etc...) pour revenir à une structure relaxée équivalente ou proche du composé massif. La structure du film évolue alors avec l'épaisseur, modifiant en même temps les propriétés structurales et physiques du matériau. En fonction du substrat et du désaccord paramétrique entre le film et le substrat, la relaxation des contraintes dans les films a lieu sur une épaisseur plus ou moins grande.

Dans le cas, par exemple, de la croissance d'une structure cubique (ou pseudo-cubique), le désaccord paramétrique entre le substrat lui aussi cubique (ou pseudo-cubique) et le film est quantifié par une valeur  $f$  sans dimension :

$$f = \frac{a_s - a_f}{a_f} \quad (\text{I - iv})$$

avec  $a_f$  et  $a_s$  les paramètres de maille pseudo-cubiques respectivement du film et du substrat.

L'agencement des éléments dans le cas d'un film épitaxié est schématisé figure I.4, dans le cas de la stabilisation d'un film de structure pérovskite sur un substrat de même structure.

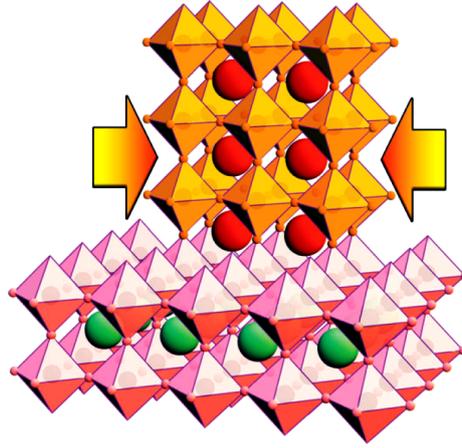


FIG. I.4 – Schéma d'un film épitaxié où s'exercent des contraintes biaxiales de manière à ce que le film s'accorde avec le substrat pour donner une interface cohérente. Dans cet exemple, le film et le substrat présentent une structure pérovskite  $ABO_3$ , avec un cation  $A$  volumineux situé au centre d'une cavité formée par les octaèdres  $BO_6$ , d'après [7].

La qualité de la surface sur laquelle est déposé le film, intervient dans les mécanismes de croissance épitaxiale car les défauts présents à l'interface se répercutent dans le film. Des dislocations ou des défauts d'empilement du substrat s'additionnent alors aux défauts apportés par les conditions expérimentales telles que des impuretés (pollutions issues des gaz utilisés dans le protocole opératoire ou des réactifs de départ). Lorsque le substrat est judicieusement choisi et les conditions opératoires optimisées, il est toutefois possible d'obtenir des films bien cristallisés avec peu de défauts structuraux.

On peut considérer les contraintes à l'interface comme une pression proche de celles utilisées pour la synthèse des céramiques massives. Par la présence de contraintes, on s'éloigne des conditions thermodynamiques défavorables. La formation de phases métastables telle que la phase pérovskite  $RENiO_3$  devient possible dans des conditions opératoires utilisant des pressions plus basses donc moins coûteuses que pour les matériaux massifs.

Les contraintes à l'interface film/substrat permettent la stabilisation des composés. Le désaccord paramétrique entre le composé et le substrat doit donc être le plus faible possible. En effet, dans le cas des synthèses réalisées sur des substrats qui ne présentent pas une structure pérovskite tels que  $MgO$ ,  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , ou  $Si$ , les conditions permettant une croissance épitaxiale de la phase ne sont pas favorables. Les films présentent alors beaucoup de défauts structuraux et d'impuretés ; les propriétés de conduction sont fortement dégradées par rapport à celles des matériaux massifs (absence de transition métal-isolant, résistivité plus importante) [46]. Les substrats les plus adaptés sont ceux qui présentent une structure pérovskite et dont le désaccord paramétrique avec les nickelates de terres rares est inférieur à 3%. Les résultats obtenus dans la littérature montre que les substrats  $LaAlO_3$ ,  $NdGaO_3$  et  $SrTiO_3$  sont les plus adaptés. Notons cependant les travaux réalisés dans l'équipe de P. Laffez où l'ajout de recuits sous haute pression d'oxygène ont permis l'obtention de films sur des substrats de silicium avec des propriétés équivalentes à ceux qui ont été stabilisés par épitaxie sur les substrats pérovskites [32].

### 3 Propriétés physiques

#### 3.1 Avant-propos

Outre son appartenance à la famille des pérovskites, les nickelates de terres rares s'inscrivent également dans une vaste famille de matériaux qui présentent un comportement métallique ou isolant et ce, en fonction de la température. Une transition antiferro/para-magnétique existe également. La température de transition magnétique ( $T_N$ ) est égale à la température de transition électrique ( $T_{MI}$ ) dans le cas de Pr- et NdNiO<sub>3</sub>, mais pas dans le cas de SmNiO<sub>3</sub>.

La figure I.5 regroupe les différentes phases magnétiques et électroniques observées à pression ambiante (1 bar) en fonction de la température et de la distorsion de la structure caractérisée par le facteur de tolérance  $t$  (cf. équation (I - i)) et donc par la taille de la terres rares.

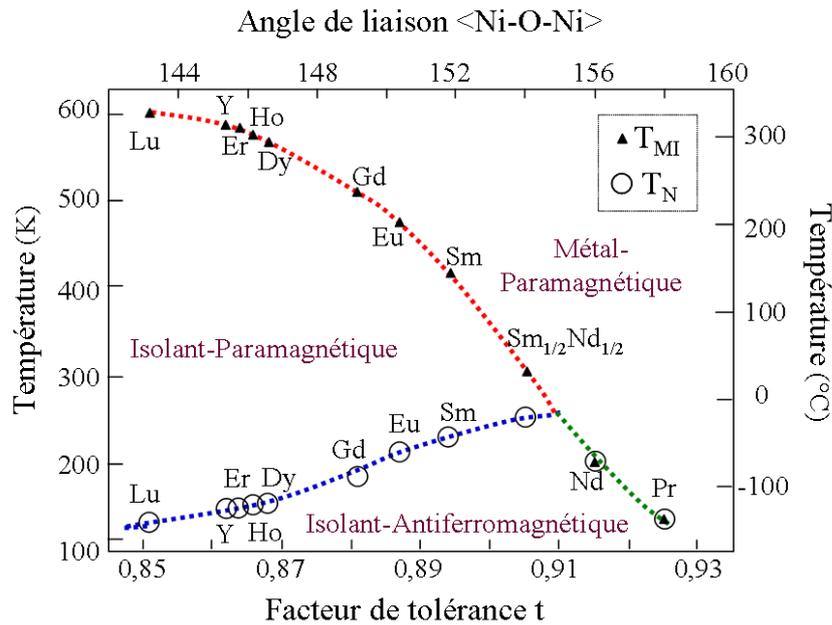


FIG. I.5 – Diagramme de phases des composés  $RENiO_3$  ( $RE =$  terre rare) en fonction de la température et du facteur de tolérance  $t$  qui est lié à l'angle de liaison  $\langle Ni-O-Ni \rangle$ , d'après [59, 60].

Nous distinguons deux cas :

- les composés à base des plus petites terres rares (du luthetium Lu au samarium Sm) dont la structure pérovskite est très déformée avec  $t$  compris entre 0,85 et 0,91. Ces composés possèdent une transition antiferro/para-magnétique à la température  $T_N$  qui augmente avec la taille de la terre rare. Une transition isolant/métal a lieu à une température  $T_{MI}$  qui diminue avec la taille de la terre rare et se situe à une température plus élevée que la  $T_N$ . Avec l'augmentation de la température, les composés passent d'abord par une phase antiferromagnétique/isolante, puis à  $T_N$  par une phase paramagnétique/isolante jusqu'à  $T_{MI}$  où ils deviennent paramagnétique/métallique.
- les composés à base de néodyme Nd et de praséodyme Pr où  $t$  est compris entre 0,91 et 0,93. Ils présentent une transition antiferro/para-magnétique et une transition métal-isolant à la même température ( $T_N=T_{MI}$ ).

## 3.2 La transition métal-isolant

### 3.2.1 Origine de la transition

Les premières mesures des propriétés électriques, magnétiques et structurales en fonction de la température ont été réalisées par Torrance et al [14] sur des céramiques massives. Les résultats de ces mesures sont présentés dans la figure I.6.

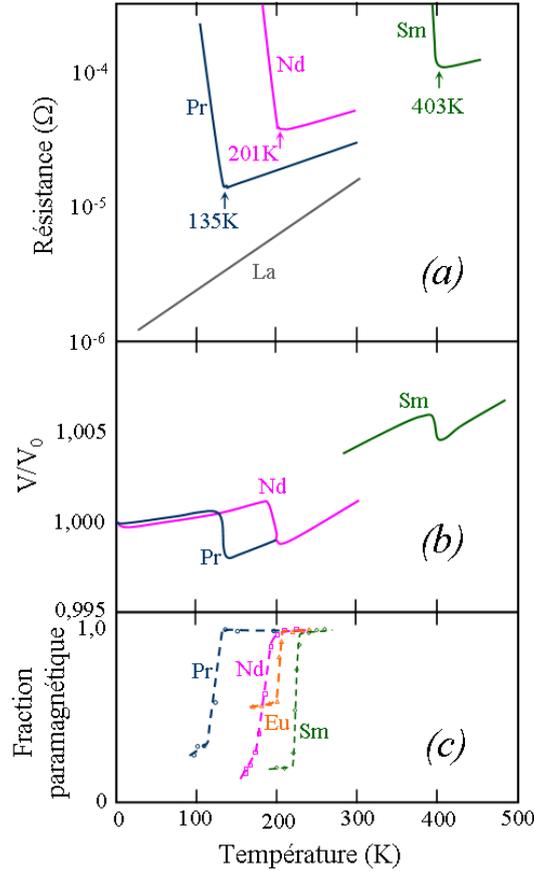


FIG. I.6 – Évolution avec la température (a) de la résistance, (b) du volume relatif de la maille, et (c) de la fraction paramagnétique des composés  $RENiO_3$  ( $RE=La, Pr, Nd, Sm$  et  $Eu$ ) d'après [14].

Notons que le cas du composé  $LaNiO_3$  est très différent des autres composés de la série. Aucune transition n'est observée, le composé est paramagnétique et présente un comportement métallique quelle que soit la température. Notre étude ne concerne pas ce composé. Dans la suite, toute la série des nickelates de terres rares excepté  $LaNiO_3$  sera désignée suivant la notation  $RENiO_3$  avec  $RE$  pour "Rare Earth", et donc  $RE = Pr, \dots, Lu$ .

À haute température, la résistivité devient une fonction croissante de la température, comportement caractéristique d'un comportement métallique. Dans ce régime, la résistivité est liée à la diffusion des électrons par les phonons dont le nombre croît proportionnellement avec la température. À basse température, les propriétés de conduction des nickelates montrent une décroissance rapide de leur résistivité électrique avec la température, comportement typique d'un semi-conducteur. Pour des raisons historiques et pour contraster avec l'état métallique, cet état est souvent appelé état "isolant". La transition métal-isolant correspond au basculement d'un régime basse température à haute température. Elle a lieu à une température ( $T_{MI}$ ) qui dépend

de la terre rare. Cette transition électrique s'accompagne d'une diminution abrupte du volume de la maille, suggérant l'existence d'un lien entre la structure et les propriétés de conduction de ces composés. Le passage de l'état isolant à l'état métallique est abrupt, ce qui nous permet d'envisager divers applications utilisant cette transition.

L'application du modèle développée par J. Zaanen et al. [61] aux composés  $RENiO_3$  propose une explication simple des propriétés de conduction dans les deux régimes (métal et isolant) en prenant en compte les effets structuraux observés [14, 62]. La figure I.7 schématise ce modèle pour la configuration (a) dans la phase isolante ( $T < T_{MI}$ ) et (b) dans la phase métallique ( $T > T_{MI}$ ). Les trois niveaux d'énergies les plus proches du niveau de Fermi ( $E_F$ ) sont considérées, soient l'orbitale 2p remplie de l'oxygène ( $O_{2p}$ ), l'orbitale 3d remplie du nickel d'énergie la plus haute (bande de valence : BV) et son orbitale 3d vide de plus basse énergie (bande de conduction : BC). La BV se situe à une énergie  $U$  au dessus de la BC.  $W$  est la largeur de la bande  $O_{2p}$ .  $\Delta$  correspond à l'écart entre la bande  $O_{2p}$  et la BC.

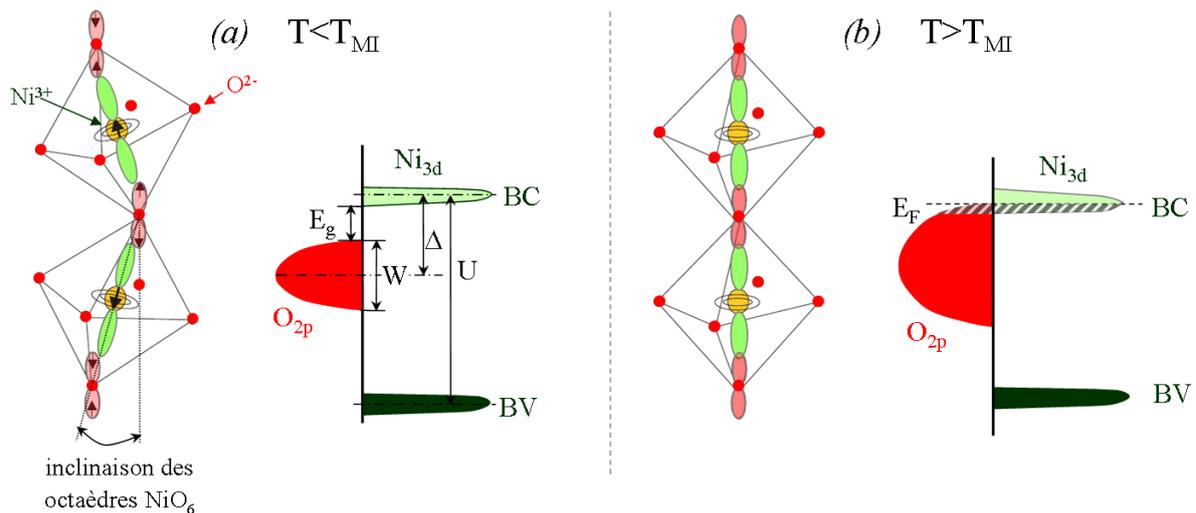


FIG. I.7 – Évolution de la disposition relative de deux octaèdres  $NiO_6$  voisins et de la structure de bande électronique en relation avec la distorsion structurale (a) dans la phase isolante et (b) dans la phase métallique d'après [37, 59].

Dans la phase isolante, ce schéma de bande est caractéristique des semi-conducteurs avec l'existence d'un gap d'énergie  $E_g$  entre la BC et la bande  $O_{2p}$ .

La structure se déforme sous l'effet de la température, avec un allongement des liaisons entre les différents atomes de la structure. À la transition isolant/métal, un transfert de charge de type  $d_i^{3+} p_j^{2-} \longleftrightarrow d_i^{2+} p_j^{1-}$  a lieu. Les bandes  $O_{2p}$  et BC se recouvrent dans la phase métallique.

Les déplacements ioniques occasionnés par un changement de taille de la terre rare n'influent que très légèrement sur les paramètres  $U$  et  $\Delta$ . Par ailleurs, le paramètre  $W$  dépend fortement de deux paramètres clefs : d'une part de la distance Ni-O et d'autre part de l'angle d'inclinaison des octaèdres  $\langle Ni-O-Ni \rangle$  qui contrôlent le recouvrement des orbitales de l'oxygène et du nickel et donc le gap entre les bandes  $O_{2p}$  et BC. Les études cristallographiques réalisées sous hautes pressions hydrostatiques ont confirmé le rôle important de ces deux paramètres sur la température de la transition [63, 64, 65, 66]. En effet, une diminution de la distance Ni-O et

une augmentation de l'angle  $\langle \text{Ni-O-Ni} \rangle$  ont été observées avec la pression, conduisant à la diminution du gap  $E_g$  mais également de la température de transition.

Dans le cas des couches minces, un abaissement de la température de transition métal-isolant a été observé, il est de l'ordre de 10 K à 65 K selon la méthode de synthèse et le substrat. Ces mesures concordent avec le comportement de ces matériaux observés sous hautes pressions hydrostatiques, preuve de l'influence non négligeable des contraintes à l'interface. Néanmoins, il n'est toujours pas clairement établi quel est le rôle précis de ces contraintes car la diminution de la température de transition métal-isolant est observée quel que soit le type de contrainte dans le plan (extensive ou compressive). De plus, les effets de l'épaisseur sur les propriétés de conduction des films  $\text{NdNiO}_3$  sont parfois contradictoires dans la littérature selon la méthode d'élaboration et le substrat utilisé. Nous y reviendrons dans le chapitre IV.

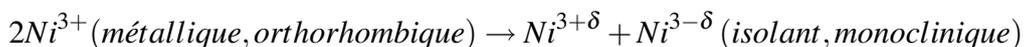
### 3.2.2 Évolution de la structure lors de la transition métal-isolant

Les études structurales permettent d'avancer dans la compréhension des mécanismes inhérents à cette transition métal-isolant. Rappelons qu'une anomalie est observée à la transition (cf. figure I.6(b)) avec une brusque diminution du volume de la maille. Il est généralement admis que ces distorsions sont liées aux mécanismes à l'origine de cette transition ce qui motive une analyse détaillée de la structure.

Les premières caractérisations structurales réalisées par P. Lacorre et al. considèrent une stabilisation de la phase dans une symétrie orthorhombique suivant le groupe d'espace  $\text{Pnma}$  et ce quelle que soit la température [13]. Jusqu'en 1999, tous les auteurs s'accordent sur ce modèle.

Contrairement à ces premières observations, et grâce aux études en haute résolution de diffraction aux rayonnements synchrotron et aux neutrons, il a été mis en évidence l'existence d'une transition structurale au cours de la transition métal-isolant dans le cas des composés massifs à base des plus petites terres rares (de Lu à Dy) [67] et de la plus grande terre rare (Pr) [68]. Les analyses sur couches minces par spectroscopie Raman et diffraction électronique réalisées par M. Zaghrioui et al. en fonction de la température ont également mis en évidence l'existence d'une transition structurale à la  $T_{MI}$  pour  $\text{NdNiO}_3$  [25]. La figure I.8 illustre les évidences expérimentales de cette étude.

D'après ces nouvelles investigations structurales, la structure à basse température est monoclinique de groupe d'espace  $\text{P2}_1/\text{n}$  (groupe d'espace #14) et à haute température orthorhombique suivant le groupe d'espace  $\text{Pnma}$ . Une des principales caractéristiques de la phase monoclinique est la présence de deux sites non-équivalents des cations  $\text{Ni}^{3+}$ . Cependant l'origine et la nature exacte de ces deux sites non-équivalents sont toujours discutées dans la littérature. La plupart des auteurs favorise un modèle de mise en ordre des charges sur le sous-réseau de nickel du type [60, 38, 25] :



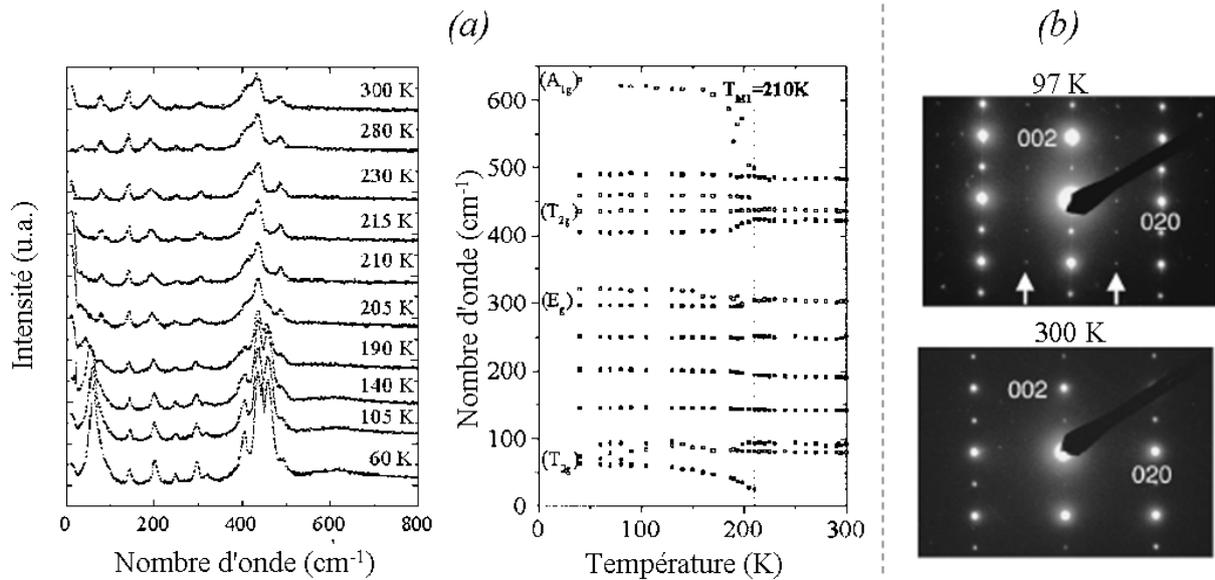


FIG. I.8 – Spectroscopie Raman et diffraction électronique réalisée sur des films minces  $\text{NdNiO}_3$ , figures provenant de [25], (a) évolution des modes de vibrations Raman avec la température, (b) clichés de diffraction réalisés à 97 K et à 300 K. Les flèches mettent en évidence l'existence de taches de diffraction supplémentaires par rapport au cliché réalisé à 300 K.

La délocalisation d'une fraction de charge d'un nickel vers l'autre augmente la taille de l'octaèdre d'oxygène  $\text{NiO}_6$  entourant l'ion  $\text{Ni}^{3-\delta}$  "accepteur" et diminue celui entourant l'ion  $\text{Ni}^{3+\delta}$  "donneur". La configuration se caractérise alors par une succession d'octaèdres de tailles différentes avec alternance de liaisons longues et courtes dans les trois directions de l'espace.

D'autres modèles sont également évoqués où d'autres interactions de type ioniques/covalentes sont considérées [69]. Il existe donc encore des incertitudes et controverses concernant les mécanismes régissant cette transition, d'où une activité toujours vivace autour de ces composés.

Afin de souligner l'interaction de la structure avec la structure électronique, notons également la mise en évidence d'un fort couplage électron-phonon par des mesures de photoadsorption [70, 71]. Des mesures de réflectivité infra-rouges entre 30 et  $5000 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de la température sur des nickelates de terres rares  $RE\text{NiO}_3$  ( $RE = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) ont par ailleurs révélées un changement brusque de la structure électronique dans le domaine du visible et infra-rouge aux alentours de la transition métal-isolant [72, 71, 73, 74].

Dans le cas des terres rares de taille intermédiaire (Gd, Eu et Sm), aucune transition structurale n'a été observée expérimentalement jusqu'à maintenant [75, 76].

### 3.2.3 Rôle de l'oxygène

D'une manière générale, la stœchiométrie en oxygène peut jouer un rôle important dans la détermination des propriétés de conduction. Le cas des composés  $\text{NdNiO}_{3-\delta}$  et  $\text{SmNiO}_{3-\delta}$  a été étudié par I. V. Nikulin et al. [77]. Les mesures de résistivité qu'ils ont réalisées sont présentées dans la figure I.9. La stœchiométrie en oxygène a été déterminée par titration iodométrique.

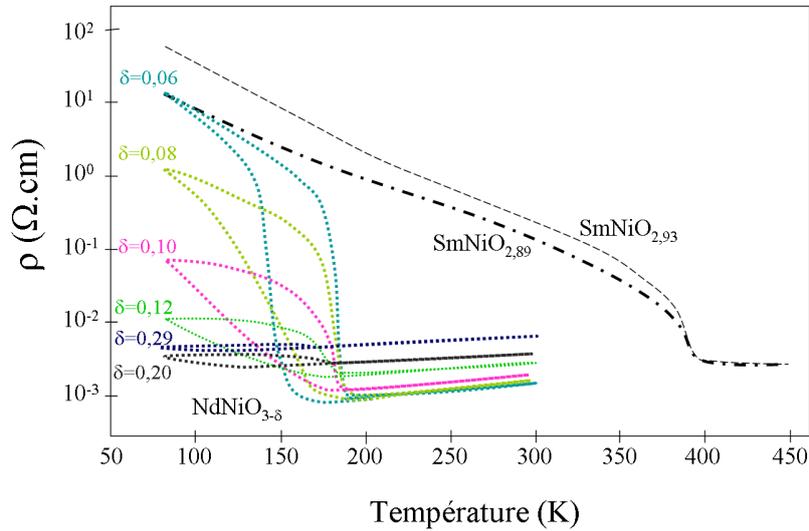


FIG. I.9 – Influence de la stœchiométrie en oxygène sur les propriétés de transport de  $NdNiO_{3-\delta}$  et de  $SmNiO_{3-\delta}$ , d'après [77].

Nous remarquons que même des changements faibles de la stœchiométrie en oxygène affectent fortement les propriétés électriques de  $NdNiO_{3-\delta}$ . Il a été observé un amollissement de la transition avec l'augmentation de  $\delta$  jusqu'à la disparition de la transition pour une valeur critique située aux alentours de 0,2.

D'un point de vue structural, une augmentation des paramètres de maille avec la diminution de la quantité d'oxygène est observée. L'apparition d'une phase NiO dans les diagrammes de diffraction aux rayons X avec l'augmentation de  $\delta$  révèle une proportion non négligeable de nickel dans leur degré d'oxydation +II dans le matériau, créant un déséquilibre en charge qui favorise une réduction de l'ion  $Ni^{3+}$ . Lorsque la sous-stœchiométrie en oxygène est la plus importante ( $\delta > 0,29$ ), le composé ne se stabilise pas dans une structure pérovskite, mais un mélange  $Nd_4Ni_3O_{10}$  et NiO est observé. Le déséquilibre créé par la sous-stœchiométrie en oxygène semble favoriser l'existence de phases de type Ruddlesden-Popper  $Nd_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$  dont fait partie le composé  $Nd_4Ni_3O_{10}$ . Les phases de ce type ont une structure dérivée de la pérovskite. Elles peuvent être décrites comme l'empilement de n couches pérovskites consécutives  $(NdNiO_3)_n$  alternant avec un feuillet (NiO), de structure type-NaCl. Une diminution de n correspond à une diminution de l'état oxydé du nickel  $Ni^{m+}$  avec  $m = \frac{3n-1}{n}$  à partir de  $Ni^{3+}$  (quand  $n = \infty$ , ce qui équivaut à la phase  $NdNiO_3$ ) jusqu'à  $Ni^{2+}$  (quand  $n = 1$ , ce qui équivaut à la phase  $Nd_2NiO_4$ ). La coordination de Ni passe alors d'une coordination octaédrique dans  $NdNiO_3$  à une coordination planaire-carré ("square planaire") dans  $Nd_2NiO_4$ . Dans cette configuration, la possibilité de transférer l'intégralité des électrons d'un site à un autre diminue car  $Ni^{2+}$  prend une configuration en deux dimensions au lieu de celle en trois dimensions initiale dans le cas de  $NdNiO_3$ .

En dessous de la température de transition lorsque les composés sont dans un régime semi-conducteur, l'effet de la proportion en oxygène sur les propriétés de transport est beaucoup plus fort qu'à haute température : le caractère abrupte de la transition métal-isolant s'affaiblit considérablement avec la diminution de la quantité d'oxygène dans le composé. L'effet des

lacunes d'oxygène sur les propriétés de transport peut s'expliquer par la création de niveaux d'énergie dans la bande interdite. En effet, on peut imaginer que la formation d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans le sous-réseau de  $\text{Ni}^{3+}$  agit comme un dopage hétérovalent d'un semi-conducteur intrinsèque qui diminue la résistivité du composé. À haute température, une augmentation de  $\delta$  mène à une augmentation de la résistivité de l'état métallique qui peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de sites de diffusion qui gênent la mobilité des électrons dans le matériau (augmentation du nombre de lacunes d'oxygène).

Les valeurs des température de transition  $T_{MI}$  des composés  $\text{NdNiO}_{3-\delta}$  avec  $\delta = 0,06; 0,08; 0,1$  et  $0,12$  sont presque constantes ( $\simeq 191$  K). Dans le cas où  $\delta = 0,2$  et  $0,29$ ; la transition métal-isolant est quasi inexistante.

L'effet de la sous-stœchiométrie en oxygène sur les propriétés de transport de  $\text{SmNiO}_{3-\delta}$  est semblable; la transition s'adoucit lorsque  $\delta$  augmente et la  $T_{MI}$  demeure constante.

L'effet des joints de grains fait débat selon les auteurs, d'après I. V. Nikulin et al. [77], une contribution des joints de grain dans la résistivité globale de l'échantillon est à considérer également, car ce paramètre peut non seulement augmenter la résistivité, mais également diminuer le caractère abrupte de la transition.

### 3.3 La transition magnétique

La structure magnétique de  $\text{PrNiO}_3$  et de  $\text{NdNiO}_3$  a été résolue par J.L. Garcia-Munoz et al. par diffraction neutronique [78]. L'arrangement magnétique de ces composés est inhabituel car il suppose l'existence d'un nombre égal de couplage ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) entre les plus proches voisins. En d'autres termes, chaque moment magnétique d'un ion  $\text{Ni}^{3+}$  est couplé à trois de ses six plus proches voisins par l'intermédiaire d'une interaction AFM, tandis que le couplage avec les trois autres est FM. À notre connaissance, cet arrangement magnétique est sans précédent dans un oxyde de structure pérovskite. Une structure magnétique semblable a été observée plus tard pour  $\text{SmNiO}_3$  et  $\text{EuNiO}_3$  [79].

La figure I.10 montre l'évolution des moments magnétiques des sous-réseaux de nickel dans le cas de  $\text{PrNiO}_3$ ,  $\text{NdNiO}_3$ ,  $\text{SmNiO}_3$  et  $\text{EuNiO}_3$ .

Dans le cas de  $\text{SmNiO}_3$  et de  $\text{EuNiO}_3$ , la magnétisation du sous-réseau de nickel en fonction de la température montre une dépendance de type Brillouin (cf figure I.10(a)), donc sans perturbation. Dans les deux autres composés, le comportement magnétique ne présente pas la même dépendance, une chute abrupte de la valeur de moment magnétique apparaît à la  $T_{MI}$  (cf figure I.10(b)). Cette anomalie montre que la transition de Néel a lieu à une température plus basse que celle attendue et concorde avec la  $T_{MI}$ , indiquant une certaine corrélation entre les deux propriétés.

La figure I.10(c) montre la corrélation existante entre l'angle  $\langle \text{Ni-O-Ni} \rangle$  et la température de transition magnétique ( $T_N$ ) entre La et Lu. Pour les nickelates où la transition magnétique a lieu à plus basse température que la transition métal-isolant ( $T_N < T_{MI}$ ), la température de Néel  $T_N$  mesurée de  $\text{LuNiO}_3$ ,  $\text{YNiO}_3$ ,  $\text{EuNiO}_3$  et  $\text{SmNiO}_3$ , c'est à dire dans le cas des composés à base des plus petites terres rares, nous observons une progression linéaire de la  $T_N$  avec le carré du cosinus de l'angle  $\langle \text{Ni-O-Ni} \rangle$ . L'extrapolation de cette droite dans le cas des plus grandes terres rares ( $\text{NdNiO}_3$  et  $\text{PrNiO}_3$ ) donne une valeur de la température de Néel attendue ( $T_n^*$ ) de 250 K pour  $\text{NdNiO}_3$  et 257 K pour  $\text{PrNiO}_3$  alors que l'expérimentation montre que la transition magnétique est à la même température que les transitions métal-isolant (respectivement 200K et 130 K). Une anomalie dans le cas de ces deux composés est donc ainsi mise en évidence par rapport aux composés à base des plus petites terres rares. Ces deux nickelates sont les seuls où la localisation électronique et l'état de Néel se produisent à la même température. Ainsi, la disparition soudaine de l'ordre magnétique dans les trois dimensions, laisse supposer que le moment magnétique est corrélé au changement brusque de l'état électronique du matériau.

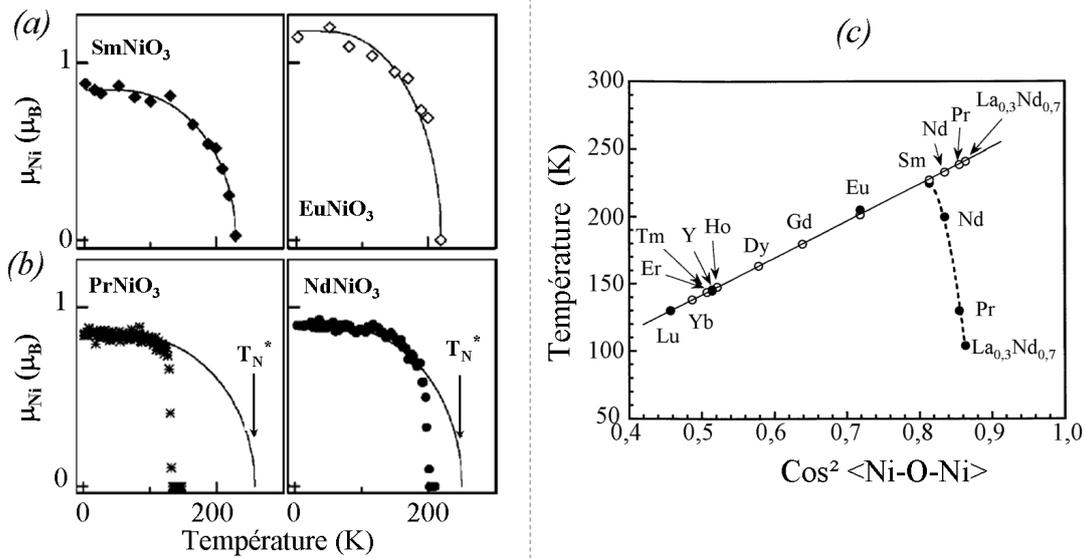


FIG. I.10 – Propriétés magnétiques des nickelates de terres rares, (a) et (b) Évolution du moment magnétique avec la température pour différents nickelates  $RENiO_3$  ( $RE = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  et  $\text{Eu}$ ) d'après [72],  $T_N^*$  correspond à la température de Néel attendue lorsque le comportement magnétique présente une dépendance de type Brillouin; (c) évolution de la température de Néel des composés  $RENiO_3$  en fonction de l'angle moyen  $\langle \text{Ni-O-Ni} \rangle$ , les ronds noirs correspondent à des résultats expérimentaux, les cercles à des valeurs extrapolées, d'après [59].

Dans le cas des films minces, la présence du substrat le plus souvent paramagnétique et le faible volume de la phase du film en surface ne permettent pas des mesures magnétiques directes. Les propriétés magnétiques des films minces de nickelates de terres rares n'ont donc jamais été mesurées à notre connaissance.

### 3.4 Cas des solutions solides $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NiO}_3$

Plusieurs équipes ont étudié ce type de composé en céramique [80, 81, 82, 83, 84, 85] mais également en couches minces [33, 44]. D'une manière générale, la substitution d'une terre rare dans les pérovskites permet de modifier continûment la distorsion de la structure et donc également leurs propriétés électriques et magnétiques.

Dans le cas de la solution solide  $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NiO}_3$ , la structure se déforme de façon continue avec  $x$ . La figure I.11 présente à titre d'illustration, l'évolution des paramètres de maille. Le facteur de tolérance  $t$  augmente de façon proportionnelle avec la quantité de néodyme. La  $T_{MI}$  diminue progressivement avec  $x$ , confirmant le lien entre la distorsion de la structure et la transition métal-isolant. Celle-ci a lieu autour de l'ambiante pour  $x \simeq 0,5$ . Une hystérésis est observée pour  $x \leq 0,5$ , mais pas au-delà. I.V. Nikulin et al. attribue ce fait à un effet thermique sur la cinétique de la transition métal-isolant [85]. Selon eux, une coexistence de phase aurait bien lieu, mais la variation de la phase métallique à la phase isolante serait extrêmement rapide et donc non observable.

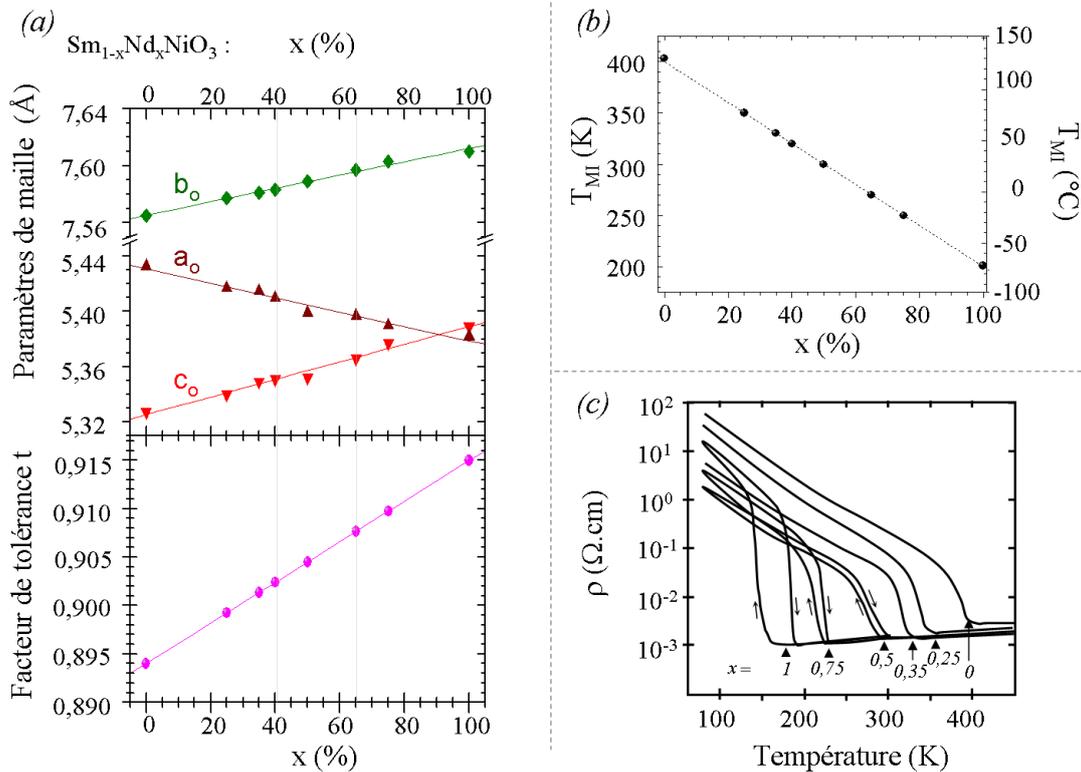


FIG. I.11 – Évolution en fonction de la proportion de néodyme dans des solutions solides  $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NiO}_3$  (a) des paramètres de la maille orthorhombique  $Pnma$  et du facteur de tolérance  $t$ , (b) de la  $T_{MI}$ ; (c) mesures de la résistivité en fonction de la température de différentes solutions solides  $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NiO}_3$  (avec  $x=0; 0,25; 0,35; 0,5; 0,75$  et  $1$ ), d'après [85].

En ce qui concerne les propriétés magnétiques, il existe une composition limite  $\sim 0,6$  à partir de laquelle la transition magnétique a lieu à la même température que la transition métal-isolant comme dans le cas des films  $\text{NdNiO}_3$ . En dessous de cette composition limite, les deux transitions sont décorréélées [86].

Le tableau I.3 regroupe les propriétés structurales et les températures de transition magnétiques et électriques des composés  $RENiO_3$  en fonction de la terre rare ( $RE$ ).

Terre Rare ( $RE$ )	$T_{MI}$ (K)	$T_N$ (K)	Structure $T < T_{MI}$ $T > T_{MI}$
La	métallique	paramagnétique	$R\bar{3}c$
Pr		135	$P2_1/n$ $Pnma$
Nd		201	$P2_1/n$ $Pnma$
$Sm_xNd_{1-x}$	$x \cdot 403 + (1-x) \cdot 201$		$Pnma$
$x=0,35$	272	( $x < 0,4$ ) $T_N = T_{MI}$	$Pnma$
$x=0,5$	302	240	$Pnma$
$x=0,60$	322	( $x > 0,4$ ) $T_N < T_{MI}$	$Pnma$
Sm	403	225	$Pnma$
Eu	462	205	$Pnma$
Gd	511	180	$Pnma$
Dy	564	163	$P2_1/n$ $Pnma$
Ho	573	148	$P2_1/n$ $Pnma$
Y	582	145	$P2_1/n$ $Pnma$
Er	583	144	$P2_1/n$ $Pnma$
Lu	597	130	$P2_1/n$ $Pnma$

TAB. I.3 – Température de transitions métal-isolant ( $T_{MI}$ ) et magnétique ( $T_N$ ) et structure des composés  $RENiO_3$  d'après [14, 59, 60, 87] pour les composés à base d'une seule terre rare et d'après [80, 81, 82, 83, 84, 85] dans le cas des solutions solides.

## 4 Objectifs de ce travail de thèse

Nous avons vu lors de ce premier chapitre que les nickelates de terres rares  $RENiO_3$  constituent une classe de matériaux intéressante, notamment pour l'existence d'une transition métal-isolant (MI) abrupte. La température critique de la transition MI peut être notablement modifiée en fonction de la composition chimique, d'une pression hydrostatique, de la stœchiométrie en oxygène, d'une contrainte épitaxiale etc.. Un des grands défis dans la compréhension de ces matériaux est l'observation expérimentale des évolutions structurales associées à la transition MI, lien qui est encore inconnu ou sujet à discussion pour la plupart des nickelates de terres rares. En plus de la transition MI, les nickelates de terres rares possèdent à la température de Néel  $T_N$  une transition paramagnétique-antiferromagnétique ; la nature de sa corrélation avec la transition MI n'est toujours pas entièrement comprise [37]. Notons également que de récents travaux théoriques évoquent la possibilité de propriétés multiferroïques, avec une ferroélectricité qui serait induite par une mise en ordre de charge à la transition MI [37, 88, 89]. Notre recherche s'inscrit dans cette problématique, avec l'objectif de contribuer à la compréhension de la transition métal-isolant des nickelates de terres rares et en particulier, son lien avec la structure et la microstructure des échantillons.

Concernant les matériaux, nous avons choisi d'étudier  $SmNiO_3$  (SNO) et  $NdNiO_3$  (NNO) ainsi que les solutions solides  $Sm_{1-x}Nd_xNiO_3$  (SNNO) pour les raisons suivantes : premièrement, SNO et NNO présentent des transitions MI pour des températures qui encadrent la température ambiante ( $T_{MI-NdNiO_3} = 201$  K et  $T_{MI-SmNiO_3} = 403$  K). La valeur de  $T_{MI}$  peut être continûment pilotée par le taux de substitution  $x$  dans SNNO ce qui permet d'envisager leur utilisation dans des applications à condition ambiante. Deuxièmement, SNO et NNO constituent deux systèmes différents et particulièrement intéressants à comparer du point de vue des transitions magnétiques et électriques : elles se manifestent à la même température pour  $NdNiO_3$  ( $T_{MI} = T_N$ ) alors qu'elles se distinguent pour SNO ( $T_{MI} \neq T_N$ ).

La synthèse de nickelates de terres rares n'est pas aisée notamment à cause de la difficulté de stabiliser la valence III+ du Ni dans  $RE^{III+}Ni^{III+}O_3$ . Une façon élégante de stabiliser les nickelates de terres rares est de les déposer sous forme de couches minces sur un substrat qui impose des contraintes d'interface permettant de favoriser la formation de la valence III+ du Ni. Compte tenu de la longue l'expérience du laboratoire dans les dépôts de couches minces d'oxydes par voie chimique par MOCVD à injection, et des premiers essais prometteurs réalisés dans le cadre de la thèse de Nejib Ihzaz, nous avons choisi cette technique pour l'élaboration de nos matériaux d'étude. Dans une démarche de sciences des matériaux, l'optimisation des conditions de synthèse (cf. Chapitre II) ainsi que la caractérisation morphologique et structurale (cf. Chapitre III) des films constitueront un point central de notre étude.

Parmi les questions scientifiques toujours largement ouvertes, nous avons concrètement cherché à répondre aux points suivants :

1. Quel est l'effet de la mise en forme, notamment la nature du substrat et l'épaisseur du film, sur la transitions MI ? (cf. Chapitre IV, sections 2 et 3).

2. Quel est l'effet de la stœchiométrie et de l'atmosphère de travail sur la transition MI ? (cf. Chapitre IV, section 4).
3. Est-ce que  $\text{NdNiO}_3$  ( $T_{MI} = T_N$ ) et  $\text{SmNiO}_3$  ( $T_{MI} \neq T_N$ ) présentent les mêmes mécanismes à la transition MI, et notamment, est-ce que la transition MI est pour tous les  $R\text{ENiO}_3$  accompagnée d'une transition structurale ? (cf. Chapitre V).
4. Qu'advient-il des propriétés de transport électroniques dans des multicouches  $\text{NdNiO}_3/\text{SmNiO}_3$  ? (cf. Chapitre VI).

---

---

# CHAPITRE II

---

## ÉLABORATION PAR MOCVD

---

1	Principe du dépôt MOCVD . . . . .	40
1.1	La technique CVD et ses variantes . . . . .	40
1.2	Processus d'une synthèse MOCVD . . . . .	41
1.2.1	Introduction / transport des précurseurs . . . . .	41
1.2.2	Adsorption / Désorption / Réaction des précurseurs . . . . .	42
2	Le dispositif expérimental . . . . .	45
2.1	L'enceinte de dépôt . . . . .	45
2.1.1	La source MOCVD d'injection . . . . .	46
2.1.2	Évaporation des précurseurs . . . . .	46
2.1.3	Dépôt sur le substrat . . . . .	48
2.2	Contrôle et commande des paramètres d'élaboration . . . . .	48
2.2.1	L'armoire de commande . . . . .	48
2.2.2	Gestion des gaz . . . . .	49
2.2.3	Gestion de la pression . . . . .	50
2.2.4	Gestion de la température de dépôt . . . . .	50
2.3	Avantages du procédé MOCVD à injection "bande-flash" . . . . .	51
3	Réactifs et substrats . . . . .	52
3.1	Les précurseurs . . . . .	52
3.2	Le solvant . . . . .	54
3.3	Les substrats . . . . .	55
4	Étude des conditions de synthèse - Échantillons réalisés . . . . .	58
4.1	Influence de la température de dépôt . . . . .	58
4.1.1	Conditions opératoires de synthèse . . . . .	58
4.1.2	Protocoles expérimentales de caractérisations . . . . .	59
4.1.3	Pureté et cristallisation des films . . . . .	59

4.1.4	Composition . . . . .	62
4.2	Influence de la composition de la solution source . . . . .	63
4.3	Conditions expérimentales retenues . . . . .	64
4.4	récapitulatifs des échantillons étudiés . . . . .	64

---

*Ce chapitre relate les travaux qui concernent la préparation des films minces sur lesquels s'est concentrée notre étude et la méthode employée : la MOCVD. La méthode de synthèse a une influence considérable sur les propriétés des matériaux étudiés, il est donc important de bien comprendre les principaux paramètres qui la régissent. Nous détaillerons dans un premier temps les principes de base inhérents à cette technique et, dans un second temps les moyens mis en œuvre expérimentalement au laboratoire.*

*Les matières premières utilisées (solvants, précurseurs chimiques, substrats) dans ce type de processus tiennent également une part importante dans la réussite des expérimentations, une troisième partie leur est consacrée.*

*Par ailleurs, les nickelates de terres rares sont des composés peu étudiés et le protocole opératoire a nécessité quelques travaux d'optimisation du procédé afin d'assurer une bonne cristallisation et une bonne homogénéité des films. En particulier, la température de dépôt et les proportions initiales de réactifs ont fait l'objet d'une étude préliminaire afin de déterminer les conditions opératoires optimales.*

*Les différents paramètres utilisés pour l'élaboration de nos échantillons sont récapitulés en fin de ce chapitre ainsi que les principales caractéristiques (composition, substrat, épaisseur) des films minces que nous caractériserons dans les chapitres suivants.*

# 1 Principe du dépôt MOCVD

## 1.1 La technique CVD et ses variantes

La déposition chimique en phase vapeur est usuellement désignée sous l'acronyme CVD pour "*Chemical Vapor Deposition*". L'usage d'une méthode de type CVD a été breveté en 1880 par Sawier et Mann pour le dépôt d'une couche de tungstène autour du filament de carbone souvent cassant et trop fragile des lampes à incandescence afin d'augmenter leur durée de vie [90]. Cette technique a connu depuis un essor important et s'est surtout développée depuis les années 1970 pour des applications aussi diverses que l'élaboration de dispositifs pour la micro-électronique ou la fabrication d'outils de coupe dans l'industrie métallurgique mais également dans l'industrie nucléaire avec la production de composants utilisés dans les réacteurs [91].

L'essentiel du procédé CVD se passe, comme son nom l'indique, en phase gazeuse. Il consiste à mettre un ou plusieurs précurseurs volatils en contact avec d'autres gaz de façon à provoquer une réaction chimique donnant au moins un produit solide non volatil. En se déposant, il va former sur la surface d'un substrat une couche plus ou moins mince (de quelques nanomètres à plusieurs micromètres d'épaisseur) en fonction de la durée de la synthèse.

Les matériaux déposés et les techniques de dépôt se sont progressivement améliorés pour répondre aux exigences et problématiques soulevées par les industries utilisant la CVD avec, en particulier, la nécessité d'abaisser les températures inhérentes au procédé.

La plupart des réactions sont endothermiques, il est donc nécessaire de fournir de l'énergie pour activer les réactions chimiques. Les techniques de CVD les plus classiques sont basées sur une énergie thermique à pression atmosphérique : l'APCVD (*Atmospheric Pressure CVD*), ou à basse pression : la LPCVD (*Low Pressure CVD*).

Outre les systèmes d'activation thermique, d'autres sources d'énergie ont également donné lieu à différentes variantes de la CVD appelées PECVD (*Plasma-Enhanced CVD*), ou encore LECVD (*Laser-Enhanced CVD*); des plasmas radio fréquences (r.f.) ou micro-ondes ou encore un laser sont alors utilisés. Ces modifications sur des bases physiques ont permis l'abaissement des températures et l'adaptation du procédé aux traitements de surfaces de matériaux trop sensibles aux hautes températures tels que les aciers.

Des améliorations ont également été apportées autour de la nature chimique des précurseurs afin d'utiliser des composés moins stables donc plus réactifs. Des précurseurs métal-organiques ou organométalliques sont de plus en plus adoptés, ils donnent lieu à tout un pan de la CVD regroupé sous l'appellation MOCVD (*Metal-Organic CVD*). Cette technique a connu depuis son apparition un fort développement dans divers domaines industriels sous l'impulsion de plusieurs entreprises tels que les sociétés Aixtron [92] ou MPA Industrie [93] qui fournissent aux industriels des réacteurs fonctionnant suivant le principe de la MOCVD.

Les films minces étudiés au cours de cette thèse ont été élaborés avec ce type de CVD. Une bonne connaissance des différents phénomènes de transferts et de réactivités mis en jeu en MOCVD permet un meilleur contrôle des synthèses des films. Nous nous attachons donc

dans le paragraphe suivant à décrire les phénomènes physico-chimiques intervenant dans un tel procédé.

## 1.2 Processus d'une synthèse MOCVD

Le procédé de synthèse par MOCVD rassemble des phénomènes physiques propres à la mécanique des fluides, aux transports thermiques et aux équilibres thermodynamiques entre les espèces qui possèdent différentes cinétiques chimiques. La compréhension et l'optimisation de ces divers phénomènes va favoriser la synthèse de films homogènes.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la plupart des réactions sont endothermiques, aussi est-il nécessaire de fournir de l'énergie au substrat. Seuls les procédés faisant appel à une activation thermique des réactions chimiques (et non une activation assistée par plasma ou par laser) seront traités.

Le procédé est illustrés par la figure II.1. Il se déroule en plusieurs étapes : l'introduction des précurseurs dans le réacteur et leur transport vers la zone réactionnelle, puis leur adsorption en surface du substrat où ils vont réagir pour former le film. Les résidus de la réaction chimique sont ensuite évacués.

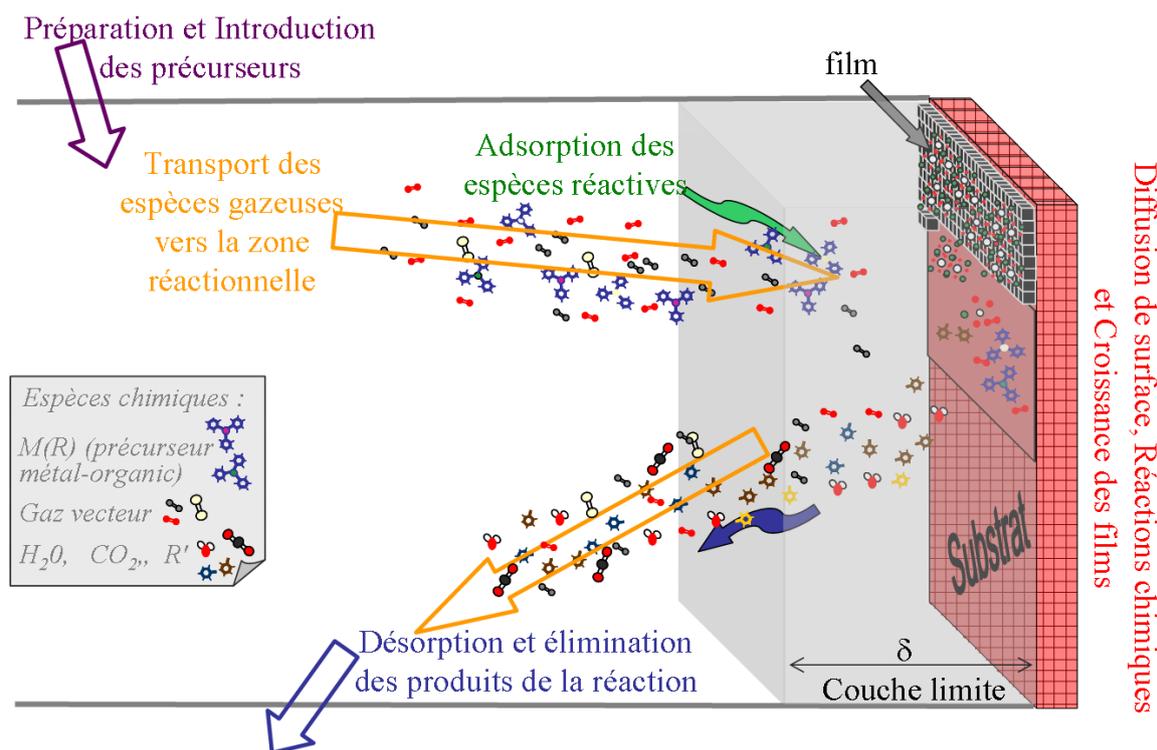


FIG. II.1 – Schéma des différentes étapes conduisant à la croissance des films à partir des précurseurs.

### 1.2.1 Introduction / transport des précurseurs

Les précurseurs utilisés en CVD sont généralement des fluides (liquides ou gaz) à température ambiante et plus rarement des solides. Ils doivent présenter une pression de vapeur suffisamment élevée à une température relativement basse. Le mélange gazeux peut être réalisé

de diverses façons suivant la nature du composé. Dans le cas de précurseurs gazeux, cas le plus général en CVD classique, l'introduction dans le réacteur est contrôlée par des systèmes de réglage fin des débits et de purification de ces gaz.

En MOCVD, les précurseurs sont le plus souvent des molécules organo-métalliques à l'état liquide ou solide à l'ambiante ; une étape d'évaporation ou de sublimation des composés est donc nécessaire. Dans le cas où les précurseurs sont sous forme de poudre solide, une solubilisation dans un solvant adéquate est nécessaire pour former la source liquide qui est ensuite introduite dans le réacteur. La transformation de cette source liquide en une phase gazeuse peut être réalisée suivant différentes techniques, parmi lesquelles deux sont utilisées au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) :

1. un aérosol de fines gouttelettes est créé par un système micro-ondes puis évaporé sous l'effet de la température dans la zone où ont lieu les réactions chimiques (technique pyro-sol). Le transport des réactifs se déroule en phase liquide, la sublimation des précurseurs a lieu à l'approche du substrat.
2. une quantité bien contrôlée de solution est directement pulvérisée sous forme liquide dans le réacteur via un injecteur électromagnétique à commande électronique (technique d'injection MOCVD). Le solvant s'évapore dès son introduction dans le réacteur. La sublimation du précurseur a lieu en entrée du réacteur, les réactifs sont transportés en phase gazeuse suite à leur dilution dans un gaz vecteur généralement constitué d'un gaz neutre (Argon ou Azote) vers la zone réactionnelle.

A l'approche du substrat, les mécanismes chimiques se produisant au niveau du précurseur sont relativement complexes. Les processus de CVD implique l'existence d'interactions de type solide-gaz entre la surface du substrat et les précurseurs gazeux. Le concept de "couche limite" est utilisé pour décrire le comportement du mélange gazeux au voisinage de l'interface. Il s'agit de la zone dans laquelle le gaz passe d'une vitesse moyenne imposée par le flux gazeux dans le réacteur pour faciliter le transport des réactifs à une vitesse nécessairement nulle au niveau du substrat. Un gradient de température et de concentration des espèce réactives existe dans cette zone (représentée en gris claire sur la figure II.1). En cours de dépôt, les gaz réactifs et les gaz produits diffusent en sens inverse à travers cette couche limite ; l'apport de matière à la surface du substrat dépend donc des coefficients de diffusion des espèces à travers cette zone et des caractéristiques de la couches limite, en particulier, son épaisseur  $\delta$ .

### 1.2.2 Adsorption / Désorption / Réaction des précurseurs

Les phénomènes physico-chimiques qui se déroulent à l'intérieur de la couche limite sont des phénomènes d'adsorption et de désorption qui conditionnent la vitesse de recouvrement de la surface. Ils dépendent des conditions thermodynamiques (pression, température), et de l'affinité chimique des éléments en présence.

Les espèces se fixent sur la surface et s'accommodent thermiquement avec le substrat pour former des adsorbats, appelés adatoms, qui diffusent sur la surface et interagissent avec d'autres

adatoms, ou se ré-évalent. Deux processus d'adsorption se distinguent : la physisorption et la chimisorption qui se différencient par le type de force qui retient les molécules gazeuses à la surface du substrat. Ces forces dépendent de la distance entre la surface et les molécules.

- dans le cas du processus de physisorption, les particules gardent leur identité initiale, elles sont liées à la surface par des forces dites de Van der Waals qui dérivent de la somme de potentiels d'attraction et de répulsion.
- dans le cas du processus de chimisorption, les particules changent leur configuration chimique initiale suite à la création de liaisons chimiques de type ioniques ou covalentes avec les atomes présents en surface (soient ceux du substrat, soit ceux du film déjà formé).

Les courbes de la figure II.2 représentent les potentiels d'interactions en fonction de la distance par rapport à la surface dans le cas de la physisorption ( $\Phi_P = f(r)$ ) et de la chimisorption ( $\Phi_C = f(r)$ ).

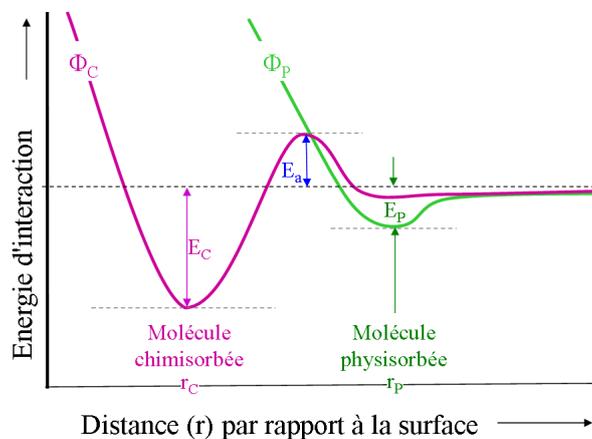
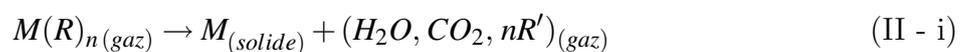


FIG. II.2 – Modélisation des processus de physisorption et de chimisorption à partir des énergies potentielles d'interactions (respectivement  $\Phi_P$  et  $\Phi_C$ ) en fonction de la distance ( $r$ ) entre le substrat et la molécule adsorbée.

Les deux courbes passent par un minimum défini respectivement par  $\{E_P, r_P\}$  et  $\{E_C, r_C\}$  où  $E_P$  est très inférieure à  $E_C$  (d'un ordre de grandeur), et où la distance  $r_P$  est supérieure à  $r_C$ . L'adsorption chimique est un phénomène activé du fait que le transfert d'électrons, depuis le gaz ou depuis la surface, nécessite un apport d'énergie qui se traduit sur la courbe  $\Phi_C$  par un maximum repéré par une énergie d'activation  $E_a$  [94, 95].

La particularité d'un procédé CVD par rapport à des techniques physiques de dépôt de couches minces se situe à ce niveau du procédé : le processus d'adsorption en surface s'accompagne d'une réaction chimique d'où est issu au moins un produit solide qui constituera le dépôt. Dans le cas de précurseurs organométalliques, la réaction chimique est une réaction de décomposition thermique du complexe [96] telle que la réaction présentée par l'équation II - i



où  $R$  et  $R'$  correspondent à des chaînes carbonées.

Les adatoms diffusent sur la surface. Leur capacité à se déplacer vers les zones de basses énergies à l'interface conditionne leur incorporation en surface du film et leur diffusion au sein du matériau déjà déposé et la formation de petits groupes d'atomes (appelés "clusters") par nucléation. Des phénomènes de désorption et d'évaporation de ces adatoms ont également lieu en parallèle.

La probabilité de rencontre entre les adatoms et les sites d'accrochage est fortement dépendante de plusieurs paramètres :

- la température et la pression régnant dans la zone de réaction
- la vitesse et la concentration en précurseur du flux de réactifs arrivant au niveau du substrat
- la compatibilité du substrat avec le matériau déposé et son état de surface
- l'épaisseur du film déjà déposé

Les propriétés structurales des films sont liées à la mobilité des atomes à sa surface au cours de la synthèse. Lorsque la température de dépôt est trop basse ou lorsque le flux des réactifs est trop important pour permettre une diffusion suffisamment rapide des adatoms en surface, le film obtenu risque d'être amorphe. L'optimisation de ces deux paramètres est donc nécessaire pour chaque nouveau matériau élaboré par CVD. La structure finale des films est donc intimement liée au protocole opératoire.

Les produits indésirables de la réaction (comme les résidus carbonés par exemple) doivent être volatils pour faciliter leur désorption et leur évacuation et éviter la pollution du dépôt. Cette désorption des produits volatils se déroule suivant un processus similaire à celui de l'adsorption.

Lors d'une stabilisation épitaxiale, d'autres paramètres sont à considérer tels que la stabilité de la phase, sa compatibilité avec le substrat et les contraintes d'interfaces. L'influence de l'interface diminue lorsque l'épaisseur des films augmente modifiant ses propriétés au fur et à mesure que le film croît.

Les paragraphes suivants détaillent les paramètres expérimentaux de synthèses mis en œuvre suivant les principes décrits jusqu'ici. Les nickelates de terres rares étudiés au cours de ces travaux de thèse ont été synthétisés par le dispositif décrit dans le paragraphe suivant.

## 2 Le dispositif expérimental

Un montage de CVD comprend traditionnellement trois parties [96], la première est dédiée à la préparation et la distribution des précurseurs, la seconde à la formation du mélange gazeux constitué des réactifs et la troisième à la zone réactionnelle. cette dernière est située au niveau du substrat et se compose du porte-substrat et du dispositif de chauffage. Le dispositif expérimental utilisé lors de l'élaboration des couches minces de  $RENiO_3$  est un réacteur MOCVD à injection "band flash". Il a été conçu et réalisé au LMGP en respectant les caractéristiques énumérées ici, avec toutefois quelques composantes supplémentaires.

### 2.1 L'enceinte de dépôt

L'enceinte de dépôt est représentée sur la figure II.3. Elle est constituée d'un tube en quartz horizontal pouvant supporter les hautes températures et les basses pressions nécessaires au procédé. Ses extrémités sont fermées par des montages "Wilson", dispositifs qui assurent une jonction étanche entre les pièces métalliques et le tube en quartz.

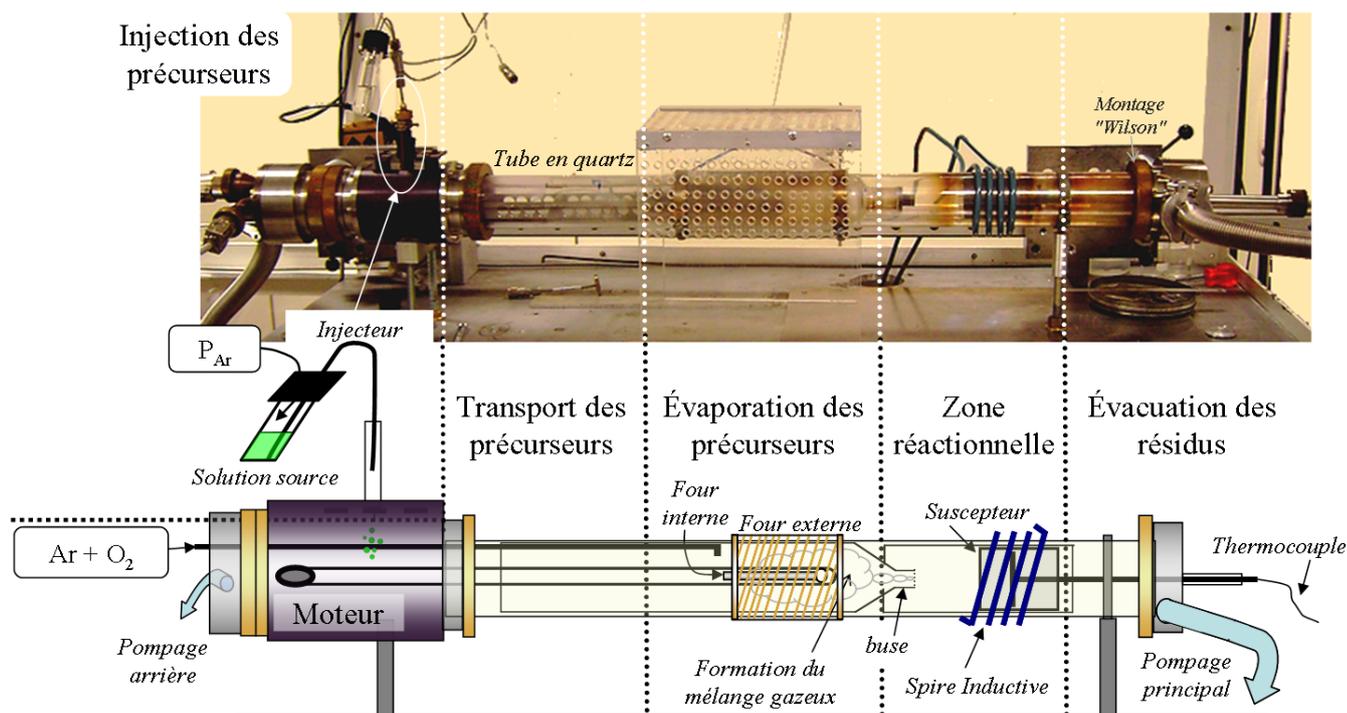


FIG. II.3 – Schéma détaillé de l'enceinte de dépôt.

Le processus d'un dépôt peut se découper en cinq étapes séparées par des pointillés sur la figure II.3. Ce découpage suit le déroulement chronologique d'une synthèse complète qui part de la préparation des précurseurs à l'évacuation des déchets issus des diverses transformations chimiques en passant par leur transport, leur évaporation et la croissance des films.

Ce dispositif reprend les 3 parties d'un montage CVD usuel, nous les détaillons dans les trois sections suivantes.

### 2.1.1 La source MOCVD d'injection

L'introduction des précurseurs dans l'enceinte de dépôt est réalisée par le biais d'un injecteur électromagnétique représenté figure II.4. La température à ce niveau du réacteur est de 25°C.

L'utilisation de ce type d'injecteur a été breveté par le laboratoire en 1993 [97]. Il a été exploité dans un premier temps par l'entreprise française JI-PELEC, puis par l'entreprise allemande Aixtron AG qui développe des réacteurs MOCVD pour l'industrie. Il est du même type que ceux utilisés pour le dosage du carburant dans le moteur d'une voiture. Le système est constitué de micro-vannes à temps d'ouverture et de fermeture très brefs (de l'ordre de la milliseconde). Un circuit magnétique et une aiguille mobile permettent l'obstruction ou l'ouverture d'un orifice de sortie. Un ressort maintient l'aiguille en position fermée lorsqu'aucun courant ne circule dans l'enroulement magnétique.

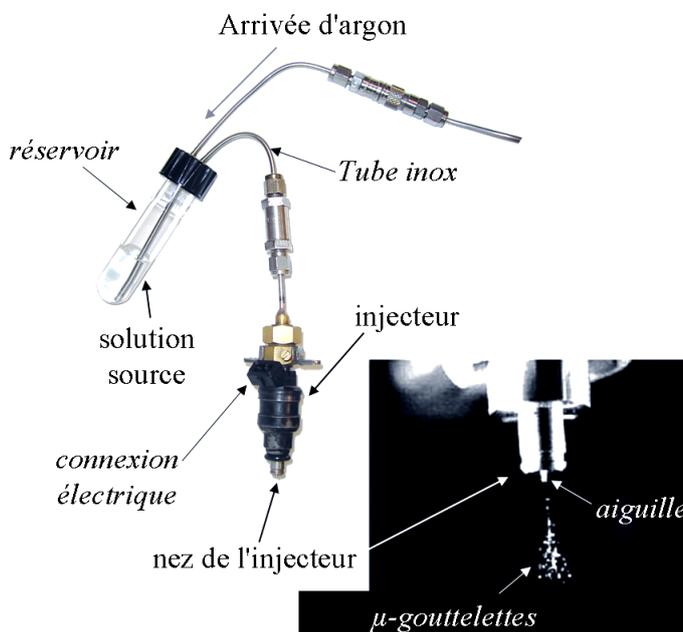


FIG. II.4 – Système d'injection des précurseurs dans le réacteur.

Les précurseurs solides sont pesés et solubilisés séparément dans le solvant adéquate puis mélangés dans les proportions souhaitées. La solution résultant de ce mélange est placée dans un réservoir maintenu à la température ambiante et mis sous une pression d'argon de 1,5 bar sous le contrôle d'un manomètre. Un petit tube en inox plonge dans la solution et relie le réservoir à l'injecteur qui se remplit de solution sous l'effet de la pression d'argon. Une alimentation en tension continue de 12V commandée par informatique détermine la durée et la fréquence d'ouverture de l'injecteur (2ms, 1Hz). Un contrôle strict de la taille des gouttes introduites dans le réacteur est ainsi assuré.

Lorsque les précurseurs ne peuvent pas se solubiliser dans le même solvant, ou lorsque nous souhaitons synthétiser des multicouches composées de matériaux différents, l'utilisation de plusieurs injecteurs est nécessaire. Trois emplacements sont donc prévus pour permettre l'utilisation de trois injecteurs en parallèle.

### 2.1.2 Évaporation des précurseurs

L'enceinte de dépôt est maintenue sous un vide primaire (10 mbar) qui provoque l'évaporation du solvant dès son entrée dans le réacteur. Un faible pompage en amont évacue le solvant évaporé.

Le transport des précurseurs jusqu'à la zone d'évaporation est assuré par un banc de transport, représenté figure II.5. Il est constitué d'une bande poreuse en acier inoxydable située juste en dessous de l'injecteur. Celle-ci est entraînée par un moteur de petite dimension, alimenté sous une tension continue de 4V. Les micro-quantités de précurseurs piégées sur la bande à chaque injection sont transportées jusqu'à la zone d'évaporation des précurseurs par pas d'une longueur choisie à chaque ouverture de l'injecteur (dans notre cas : 1 cm/pas).

La gamme de température de cette zone d'évaporation est comprise entre 40°C et 300°C, le choix de cette température dépend des précurseurs utilisés. Elle doit être supérieure à la température d'évaporation de tous les précurseurs intervenant dans le procédé.

Deux fours maintiennent la zone à la température de consigne : un four interne et un four externe situé à l'extérieur du tube en quartz pour homogénéiser la température entre le centre du tube et sa paroi :

- une plaque d'acier inoxydable chauffée résistivement constitue le four à l'intérieur de l'enceinte. Il est placé en dessous de la bande poreuse à l'extrémité opposé de la zone d'injection.
- le four extérieur est composé d'un enroulement résistif qui entoure le tube en quartz pour éviter le dépôt des précurseurs évaporés sur les parois du réacteur. Il est alimenté en 220V et régulé depuis l'armoire de commandes.

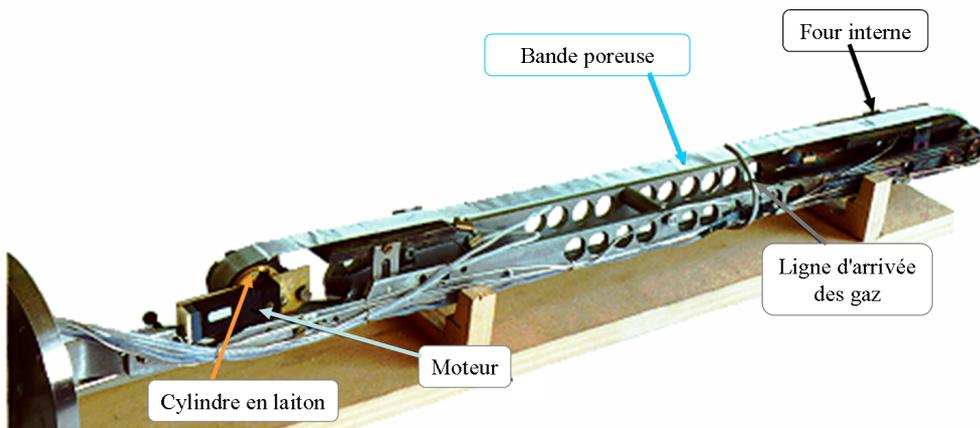


FIG. II.5 – Banc de transport des précurseurs vers leur zone d'évaporation.

Un flux gazeux constitué d'un mélange d'argon et d'oxygène est introduit dans le réacteur juste en amont de cette zone. Les gaz balayent la zone d'évaporation et forment le mélange gazeux constitué des espèces réactives et des gaz vecteurs. Le gradient de température existant entre la zone d'évaporation et la zone réactionnelle entraîne les précurseurs évaporés jusqu'à la surface du substrat avec l'aide du flux gazeux et du pompage principal situé en amont du réacteur. Une buse en quartz (représentée figure II.3) est disposée à l'extrémité de la zone d'évaporation afin d'accélérer le flux gazeux.

### 2.1.3 Dépôt sur le substrat

Le substrat est chauffé par induction grâce au système schématisé sur la figure II.6 couplé à une spire en cuivre.

Le substrat est collé sur un porte-substrat avec une colle d'argent thermiquement conductrice. Le porte-substrat, placé perpendiculairement au flux gazeux, est formé d'une rondelle d'acier inoxydable de 25 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur, soudée à une tige d'acier à l'intérieur du quelle est introduit un thermocouple dont la jonction est placée juste derrière la rondelle. Ce porte-substrat est placé au centre d'un cylindre creux de 45 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. L'ensemble constitue le suscepteur de type "mur chaud".

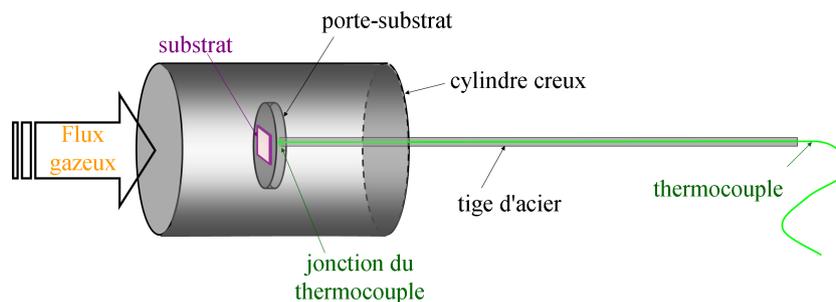


FIG. II.6 – Schéma du suscepteur.

Le solénoïde est réalisé avec une spire inductive, refroidie par une circulation d'eau continue et parcourue par un courant alternatif haute fréquence (100 kHz) qui crée un champ magnétique variable. Le substrat est donc chauffé indirectement par rayonnement du mur chaud, chauffé lui-même par induction.

## 2.2 Contrôle et commande des paramètres d'élaboration

La figure II.7 est une vision globale du dispositif expérimental d'où sont gérés les différents paramètres opératoires. On distingue cinq dispositifs séparés par des pointillés sur la figure.

- l'enceinte de dépôt où se déroule le procédé (décrite dans la section précédente)
- l'armoire de commande
- l'ensemble de distribution des gaz
- le groupe de pompage qui gère les pressions à l'intérieur du réacteur
- le générateur haute fréquence pour chauffer le substrat

### 2.2.1 L'armoire de commande

Cet ensemble (en jaune sur la figure II.7) est constitué de plusieurs appareils de régulation. La régulation des gaz ( $\gamma$ ), de la pression ( $\delta$ ) et des températures des fours d'évaporation ( $\epsilon$ ) est gérée manuellement depuis l'armoire de commande.

La vitesse de rotation de la bande, la fréquence d'injection et le temps d'ouverture des trois injecteurs sont automatisés et pilotés par le biais d'une carte d'acquisition ( $\beta$ ) reliée à un logiciel de commande et un ordinateur ( $\alpha$ ).

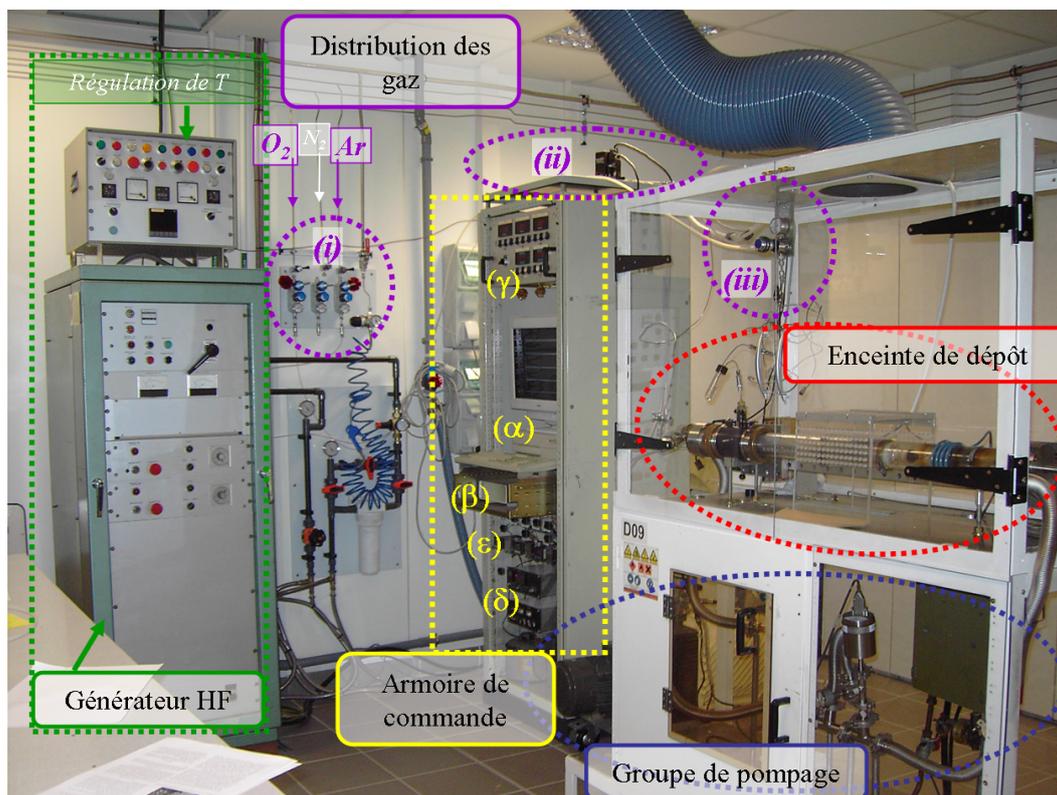


FIG. II.7 – Photographie du réacteur MOCVD à injection.

### 2.2.2 Gestion des gaz

Les espèces réactives sont transportées vers la zone de dépôt par un mélange de gaz dont nous contrôlons la composition et le débit.

L'ensemble d'alimentation et de distribution des gaz est commun au laboratoire. Des bouteilles d'argon, d'azote et d'oxygène situées à l'extérieur des bâtiments sont reliées à chaque réacteur par des canalisations en inox de 6 mm de diamètre. Le débit et la pression sont réglés en sortie (i) (cf. figure II.7).

Dans notre cas, le gaz vecteur est un mélange d'argon et d'oxygène. Les deux lignes de gaz utilisées passent par un tableau de contrôle constitué d'un régulateur de débits (ii). La gamme d'utilisation de ces débitmètres est comprise entre 0 et 2000 cm<sup>3</sup>/min.

Une dérivation sur la ligne d'argon est placée avant le débitmètre. Il est connecté à un manomètre 0-5 bar (iii) d'où sont connectées à sa sortie des lignes de gaz en inox dédiées au système d'injection. Trois sorties sont prévues pour permettre l'utilisation de trois injecteurs en parallèles.

De nombreuses sources de fuites existent dans ce montage tels que les nombreux colliers de serrages (contenant des joints toriques graissés), les montages "Wilson" aux extrémités de l'enceinte, et les ouvertures dédiées aux injecteurs (étanchéité obtenue grâce à un joint torique adapté). L'importance de ces fuites est vérifiée lors de chaque synthèse. Le flux d'air entrant dans notre réacteur est estimé autour de 3 à 4 cm<sup>3</sup>/min. L'injection du flux gazeux Ar/O<sub>2</sub> est

de  $1000 \text{ cm}^3/\text{min}$ . L'impact de ces fuites sur la composition du mélange gazeux est donc limité (autour de 0,3 %).

### 2.2.3 Gestion de la pression

Les synthèses ont lieu dans des conditions de basses pressions (entre 5 et 12 mbar). Les pressions sont gérées par un dispositif de pompage représenté sur la figure II.8. Une pompe primaire à palette à deux étages (a) est reliée à une régulation de pression assistée par une vanne papillon située en entrée de pompe (b) qui permet de maintenir une pression constante pendant le dépôt.

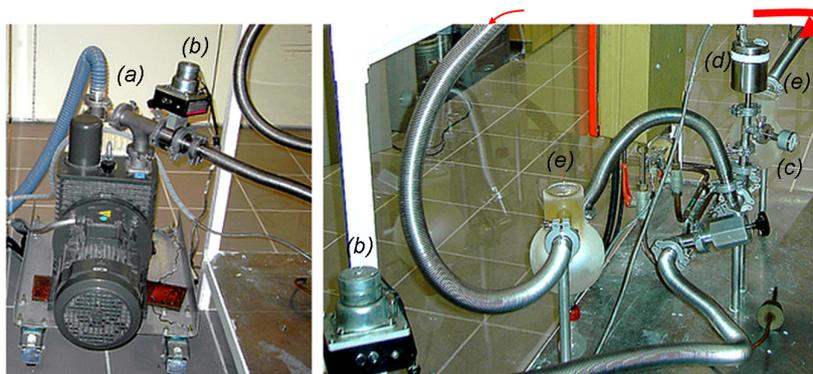


FIG. II.8 – *Système de pompage*

Les différentes pressions intervenant dans le dispositif sont mesurées par :

- un manomètre à lame d'acier 0-1500 mbar pour surveiller les remontées à la pression ambiante en fin de dépôt (c).
- et un capteur 0-10 Torr (0-15 mbar) de type Baratron pour l'asservissement en pression au cours du dépôt (d).

Un piège froid (e) à azote liquide est situé en sortie de l'enceinte et récupère le solvant évaporé au moment de l'injection des précurseurs à l'entrée du réacteur. Le pompage en amont de l'enceinte (ou pompage secondaire) est limité en intensité par la réduction de l'orifice de passage des gaz à un diamètre de 2 mm, le pompage en aval (ou pompage principal) se faisant par un orifice de diamètre 25 mm. Ce dernier entraîne les produits volatils des réactions hors de la zone de dépôt vers les évacuations situées en sortie de pompe.

### 2.2.4 Gestion de la température de dépôt

Le système de chauffage inductif présente l'avantage d'atteindre très rapidement des températures élevées (2 minutes pour passer de l'ambiante à  $800^\circ\text{C}$ ). La température du suscepteur est donc contrôlée au degré près tout au long du dépôt par le régulateur relié au générateur HF (hautes fréquences).

La gamme de température de notre système est comprise entre  $300^\circ\text{C}$  et  $950^\circ\text{C}$ . Au-delà, il existe un risque élevé de faire fondre le quartz au cours de la synthèse.

### 2.3 Avantages du procédé MOCVD à injection "bande-flash"

Ce procédé présente plusieurs avantages par rapport à la CVD classique :

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

### 3 Réactifs et substrats

Seuls quelques réactifs et quelques solvants possèdent les propriétés adaptées pour permettre une bonne croissance des films dans les conditions expérimentales choisies. Nous détaillons dans cette partie les précurseurs, le solvant et les substrats qui ont été utilisés au cours de notre étude.

#### 3.1 Les précurseurs

Les précurseurs doivent posséder les caractéristiques suivantes :

- une stabilité chimique suffisante à l'air pour faciliter leur conservation et la reproductibilité des expériences lors d'une campagne d'élaboration (entre 3 et 6 mois dans une atmosphère sèche tel que l'intérieur d'un dessiccateur ou d'une boîte à gant)
- soluble dans le solvant organique utilisé
- grande pureté
- leur évaporation doit avoir lieu dans la gamme de températures (entre 40 et 300°C sous une pression inférieure à 15 mbar)
- l'écart entre leur température d'évaporation et celle de leur décomposition doit être suffisamment grand pour bien dissocier les deux processus.

Les composés métal-organiques qui appartiennent à la famille des  $\beta$ -dicétones de type -tmhd (2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedionate) satisfont à ces conditions. Leur formule chimique est  $M^{n+}(tmhd)_n$  ( $= M^{n+}(C_{11}H_{19}O_2)_n$ ) avec  $M^{n+}$  le cation métallique (dans notre cas :  $Ni^{2+}$ ,  $Nd^{3+}$  et  $Sm^{3+}$ ). Leur formule semi-développée est représentée figure II.9.

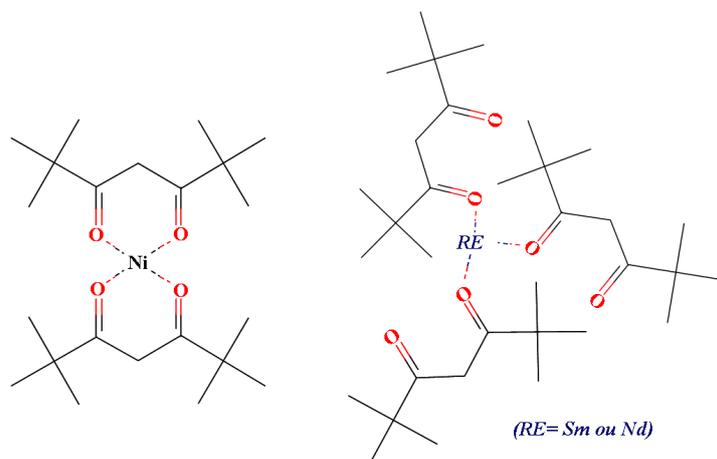


FIG. II.9 – Formule semi-développée des précurseurs métal-organiques :  $M^{n+}(tmhd)_n$ .

La société Strem Chemicals possède dans son catalogue ces composés sous forme de poudres (violette pour les composés de nickel et de néodyme et blanche légèrement beige pour le composé de samarium), avec une pureté supérieure ou égale à 99,9 %.

Des Analyses Thermo-Gravimétrique (ATG) ont été réalisées au laboratoire des matériaux de Schneider Electric sur les trois poudres de précurseurs utilisées afin de déterminer leur température de début d'évaporation. Une rampe de 10°C/min a été appliquée entre 40°C et 850°C. Les résultats de ces mesures sont présentés figure II.10.

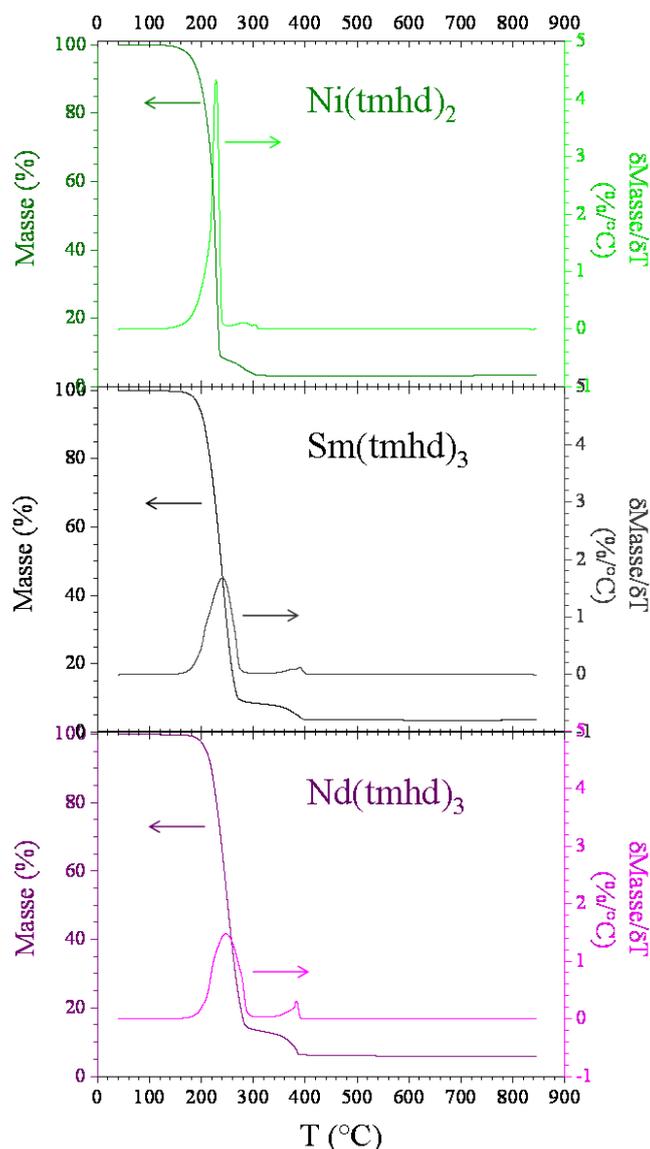


FIG. II.10 – Analyses Thermo-Gravimétriques (ATG) réalisées sur les poudres de précurseurs utilisées, l'échelle de gauche correspond à la perte de masse en fonction de la température et celle de droite à la dérivée de la courbe.

Le comportement des trois courbes est similaire, avec un léger décalage des phénomènes de l'ordre de 20°C vers des températures plus élevées pour les composés à base de terre rare. Nous observons une première perte de masse de l'ordre de 90%. Une seconde perte se produit à plus haute température pour arriver à un résidu stable avec la température de l'ordre de 5% massique aux plus hautes températures. Toutes les poudres ne sont donc pas entièrement évaporées à 850°C.

L'évaporation des poudres débute aux alentours de 200°C. La température d'évaporation lors des dépôts devra donc être supérieure à 200°C pour que tous les précurseurs s'évaporent correctement.

Le point d'inflexion des courbes correspond au maximum de la courbe de la dérivée. Ce point correspond à la température à partir de laquelle environ 50% en masse des poudre se sont dégradés. Les températures mesurées sont répertoriés dans le tableau II.1.

Températures de	début de l'évaporation	évaporation de 50% en masse	évaporation de ~90% en masse	fin de l'évaporation
Ni(tmhd) <sub>2</sub>	180°C	228°C	236°C	308°C
Sm(tmhd) <sub>3</sub>	200°C	240°C	271°C	400°C
Nd(tmhd) <sub>3</sub>	205°C	246°C	290°C	386°C

TAB. II.1 – Températures de dégradation des poudres de précurseurs mesurées par ATG.

Un soin particulier a été apporté pour leur conservation avec l'utilisation d'une enceinte hermétique contenant un absorbeur d'humidité (de type sillicagel). Les précurseurs de terre rare ont fait preuve dans ces conditions d'une plus grande stabilité dans le temps que le composé de nickel plus sensible à l'humidité.

### 3.2 Le solvant

Le solvant doit posséder les caractéristiques suivantes :

- une forte volatilité à température ambiante et sous un vide primaire (il est nécessaire qu'il s'évapore dès son entrée dans l'enceinte de dépôt)
- une viscosité adaptée au principe d'injection ; si elle est trop élevée, l'écoulement du solvant à travers l'injecteur n'est pas optimal
- une inertie chimique vis à vis des précurseurs et des éléments composant le réacteur
- une bonne aptitude à dissoudre les précurseurs organométalliques.

Une petite proportion de précurseur injecté a tendance à se condenser sur le nez de l'injecteur lors des dépôts provoquant l'obstruction progressive de l'orifice de sortie. Une concentration trop grande de précurseurs va accentuer ce phénomène ; elle a été évaluée par expérience à 0,04 mol.l<sup>-1</sup> au maximum.

Un solvant présentant une compatibilité optimale est le 1,2-diméthoxyéthane, appelé usuellement "monoglyme". Sa formule semi-développée est présentée sur la figure II.11.



FIG. II.11 – Formule semi-développée du solvant : le 1,2-diméthoxyéthane.

Les précurseurs se solubilisent sans problème pour des concentrations de 0,02 mol.l<sup>-1</sup>. Les poudres de précurseurs sont solubilisées dans le même solvant avec les mêmes concentrations (0,02 mol.l<sup>-1</sup>) ; cette concentration est largement inférieure à la limite de solubilité qui se situe entre 0,05 et 0,1 mol.l<sup>-1</sup>. Les solutions obtenues sont ensuite mélangées dans les proportions adéquates

pour former l'unique source liquide utilisée pour le synthèse. Les précurseurs étant constitués des mêmes ligands organiques, aucune réaction entre précurseurs n'est à craindre lors de leur mélange. Un court passage de quelques minutes aux ultra-sons assure une meilleure solubilisation des composés.

La société Fluka fournit des solutions pures à 99,5% et contenant moins de 0,005% d'eau. Le conditionnement est un flacon hermétiquement fermé de 250 ml pour éviter l'absorption d'eau. La solution contient des billes hydrophiles piégeant l'eau ; le flacon est légèrement pressurisée sous argon, ce qui permet de limiter le contact avec l'air pendant son prélèvement.

### 3.3 Les substrats

Nous avons vu dans le chapitre I (section 2.2), le rôle essentiel du substrat sur la croissance des films. Pour favoriser une croissance épitaxiale, il doit présenter une compatibilité chimique et structurale avec la phase que nous souhaitons synthétiser.

Les études autour des supraconducteurs à hautes températures critiques ont stimulé la production à grande échelle de tout un panel de mono-cristaux pérovskites ou de type pérovskite. Certains sont produits avec une très haute qualité structurale [98, 99]. Il existe également un ensemble de traitement mécanique et chimique à base d'acide fluorhydrique qui peut même déterminer le type d'atomes en surface (par exemple la surface du substrat présente un plan constitué de SrO ou de TiO<sub>2</sub> dans le cas de SrTiO<sub>3</sub>) [7].

La figure II.12 montre toute la gamme de substrats monocristallins proposée par les fournisseurs dont le paramètre de maille pseudo-tetragonal ou pseudo-cubique est compris entre 3,70 Å et 4,10 Å. Les substrats sont en générale découpés puis polis suivant un plan cristallographique de coupe (110), (100) ou (111).

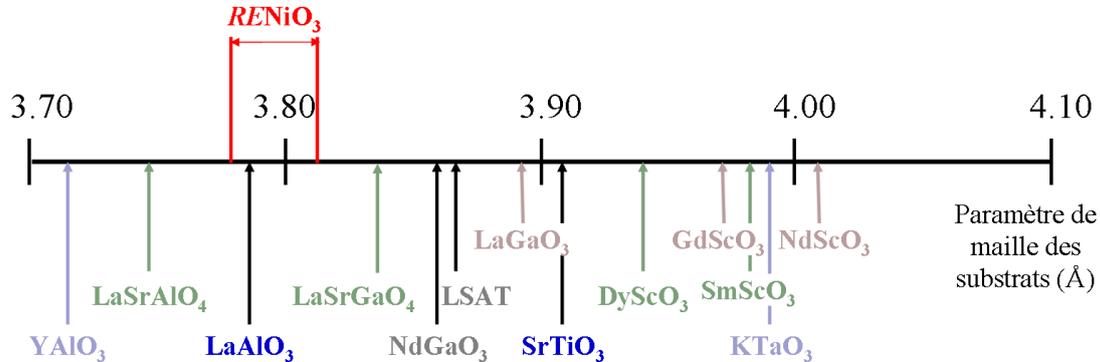


FIG. II.12 – *Substrats monocristallins de type pérovskite disponibles dans le commerce, d'après [7].*

Les nickelates de terres rares cristallisent dans une structure pérovskite déformée, les paramètres de maille de SmNiO<sub>3</sub> et de NdNiO<sub>3</sub> décrits dans une structure pseudo-cubique se situe autour de 3,8 Å donc dans une configuration proche de celle de LaAlO<sub>3</sub> (LAO).

Les films réalisés au cours de cette étude ont été déposés sur ce substrat et sur SrTiO<sub>3</sub> (STO) de paramètre de maille plus éloigné. Les substrats utilisés sont coupés et polis suivant les plans du réseau cubique des pérovskites 001. Le désaccord paramétrique avec SmNiO<sub>3</sub> et NdNiO<sub>3</sub> ont été calculé à l'aide de l'équation (II - ii) à partir des paramètres de la "petite" maille pseudo-monoclinique des phases SmNiO<sub>3</sub> et NdNiO<sub>3</sub>, calculés d'après les paramètres de la maille orthorhombique déterminés par J.A. Alonso et al. pour SmNiO<sub>3</sub> (SNO) [60] et par M.L. Medarde pour NdNiO<sub>3</sub> (NNO) [59].

f quantifie le désaccord paramétrique, c'est une valeur sans dimension (exprimé en %) :

$$f = \frac{a_{\text{substrat}} - a_{\text{RENiO}_3}}{a_{\text{RENiO}_3}} \quad (\text{II} - \text{ii})$$

Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau II.2.

Substrat	Structure	Paramètre de maille pseudo- cubique	Désaccords paramétriques			
			avec SmNiO <sub>3</sub>		Avec NdNiO <sub>3</sub>	
			$a_{pm} = c_{pm}$	$b_{pm}$	$a_{pm} = c_{pm}$	$b_{pm}$
			3,804 Å	3,782 Å	3,808 Å	3,805 Å
SrTiO <sub>3</sub>	<i>pérovskite cubique</i>	3,905 Å	+ 2,65 %	+ 3,25 %	+ 2,54 %	+ 2,63 %
LaAlO <sub>3</sub>	<i>pérovskite rhomboédrique</i>	3,790 Å	- 0,37 %	+ 0,21 %	- 0,47 %	- 0,39 %

TAB. II.2 – Désaccords paramétriques entre les substrats utilisés (STO et LAO) et les composés SmNiO<sub>3</sub> et NdNiO<sub>3</sub> massifs.

### SrTiO<sub>3</sub>

Il cristallise dans une symétrie cubique de groupe d'espace Pm $\bar{3}$ m et ne présente pas de transition structurale dans la gamme de température du protocole opératoire. Son plan de coupe est le plan (001) du cristal et son paramètre de maille est égale à  $a_{STO} = 3,905 \text{ \AA}$ . Il possède un paramètre de maille supérieur et présente un désaccord paramétrique de l'ordre de 2 à 3 % avec RENiO<sub>3</sub>. Les contraintes interfaciales entre la phase RENiO<sub>3</sub> épitaxiée et le substrat SrTiO<sub>3</sub> devraient être des contraintes extensives dans le plan. On s'attend donc à un agrandissement des paramètres de maille dans le plan du film ( $a_{\parallel}$ ) compensé par une compression du paramètres de maille perpendiculaire à l'interface ( $a_{\perp}$ ).

### LaAlO<sub>3</sub>

Sa symétrie est cubique à haute température suivant le groupe d'espace Pm $\bar{3}$ m. Une transition cristallographique a lieu à 813 K (soit 540°C). Il devient rhomboédrique suivant le groupe d'espace R $\bar{3}$ c [100]. Cette transition est du second ordre. Elle ne provoque donc pas de changement discontinu du volume [99] mais s'accompagne d'un mûclage qui diminue sa qualité cristalline pouvant nuire à certaines analyses pointues en diffraction aux rayons X ou en diffraction neutronique. La température de la zone de dépôt dans le protocole de synthèse est au-delà de la transition. La croissance des films RENiO<sub>3</sub> se déroule donc sur le substrat dans sa phase cubique où le paramètre de maille vaut  $\sim 3,81 \text{ \AA}$ . Au cours du refroidissement dans le protocole d'élaboration, l'échantillon traverse donc cette transition structurale. La figure II.13 représente la structure rhomboédrique à température ambiante de LaAlO<sub>3</sub> (en rouge) et le rapport entre cette symétrie et la petite maille pseudo-cubique (en bleu). Le repère relatif à chaque symétrie

est précisé sur la figure,  $(\vec{a}_r, \vec{b}_r, \vec{c}_r)$  correspondent aux paramètres de la maille rhomboédrique,  $(\vec{a}_{pc}, \vec{b}_{pc}, \vec{c}_{pc})$  aux paramètres de la maille pseudo-cubique.

Le plan de coupe du substrat est le plan (011) du système rhomboédrique et donc (001) de la maille pseudo-cubique. La valeur de son paramètre de maille pseudo-cubique ( $a_{LAO}$ ) est égale à 3,790 Å à température ambiante. Le désaccord paramétrique avec la phase  $RENiO_3$  est très faible. Contrairement à  $SrTiO_3$ , les contraintes exercées par ce substrat sur nos films sont compressives dans le plan pour  $NdNiO_3$  quel que soit le paramètre  $a_{pm}$ ,  $b_{pm}$  ou  $c_{pm}$  considéré. On s'attend donc à une diminution des paramètres de maille dans le plan ( $a_{\parallel}$ ), compensée par une augmentation du paramètre de maille perpendiculaire à l'interface ( $a_{\perp}$ ). Les contraintes exercées sur  $SmNiO_3$  dépendent du paramètre que nous considérons : les paramètres pseudo-monocliniques  $a_{pm}$  et  $c_{pm}$  sont légèrement supérieurs à ceux de  $LaAlO_3$ , et le paramètre  $b_{pm}$ , légèrement inférieur. Cette différence entre les paramètres  $a_{pm}$ ,  $c_{pm}$  et  $b_{pm}$  peut jouer un rôle sur l'orientation de la phase et sa stabilisation.

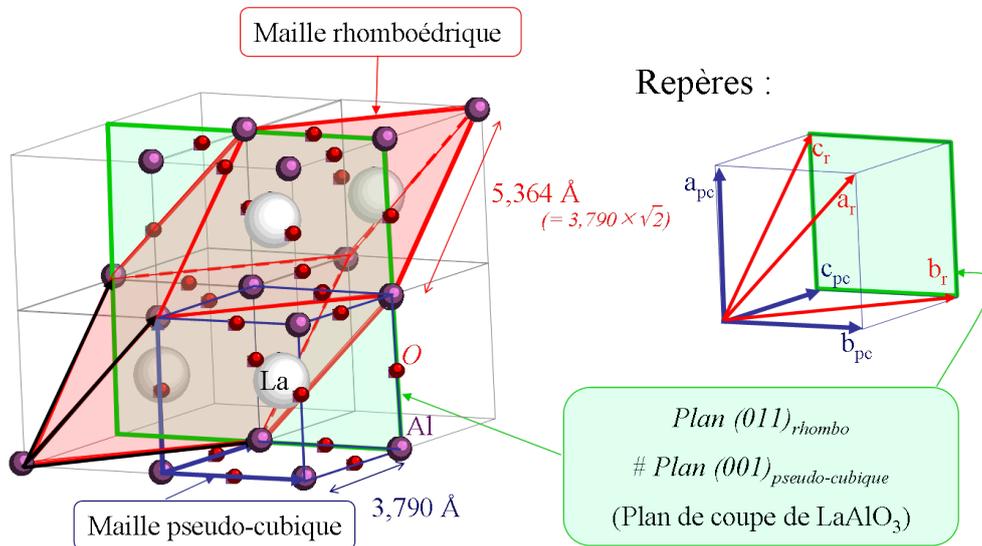


FIG. II.13 – Structure cristalline de  $LaAlO_3$  dans une représentation rhomboédrique et pseudo-cubique, rapport géométrique entre les deux représentations.

D'après la figure II.12 et le tableau II.2, il apparaît clairement que  $LaAlO_3$  est le substrat le mieux adapté avec un paramètre de maille proche de celui des nickelates de terres rares étudiés.

La société Crystec propose des substrats monocristallins présentant une surface polie de dimension 10x10 mm avec une épaisseur de 0,5 mm pour  $SrTiO_3$  et  $LaAlO_3$ .

Les contraintes exercées par ces deux substrats sur les nickelates sont antagonistes, nous pourrions ainsi comparer l'effet sur les propriétés lorsque le film se trouve sous contraintes extensives par rapport au cas où il est sous contraintes compressives.

## 4 Étude des conditions de synthèse - Échantillons réalisés

Nous présentons dans cette section les conditions d'élaboration des films  $RENiO_3$  qui seront étudiés dans les chapitres suivants. Devant le très grand nombre de paramètres expérimentaux inhérents à la technique MOCVD à injection, nous avons choisi d'étudier plus particulièrement l'influence de la température de dépôt.

### 4.1 Influence de la température de dépôt

#### 4.1.1 Conditions opératoires de synthèse

Plusieurs films  $SmNiO_3$  sur le substrat  $LaAlO_3$  ont été réalisés avec des températures de dépôt variables entre  $500^\circ C$  à  $800^\circ C$ . L'objectif de cette étude est de déterminer la température de dépôt assurant une cristallisation optimale.

Nous avons observé une différence de températures de dégradation des poudres de précurseurs par ATG. Le précurseur  $Ni(tmhd)_2$  se dégrade à plus basse température. Il s'évapore donc logiquement plus vite que le samarium à  $230^\circ C$ . Nous avons donc réalisé ces essais en ajoutant une quantité supérieure de samarium par rapport à la quantité de nickel. La composition de la source est identique pour chaque dépôt :

- $Sm(tmhd)_3$  : 4.0 ml à  $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$
- $Ni(tmhd)_2$  : 3.0 ml à  $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$

Ce qui correspond à un rapport atomique dans la source  $(\frac{Sm}{Ni})_i = 1,33$ .

La série étudiée comprend 9 échantillons.

Le substrat utilisé pour ces dépôts est  $LaAlO_3$ . Les synthèses ont été réalisées sur la base de 1000 gouttes. La constance du volume des gouttes permet une réelle comparaison des épaisseurs des échantillons dans la mesure où la quantité de matière injectée reste invariable (masse de solution injectée =  $2,1 \pm 0,1 \text{ mg}$ ).

Les températures étudiées sont :  $500^\circ C$ ,  $550^\circ C$ ,  $600^\circ C$ ,  $650^\circ C$ ,  $680^\circ C$ ,  $700^\circ C$ ,  $725^\circ C$ ,  $750^\circ C$ ,  $800^\circ C$ . Les autres conditions de synthèse sont répertoriées dans le tableau II.3 et correspondent aux paramètres utilisés par N. Ihzaz dans ses travaux de thèse [49].

$T_{evap}$	Pression	$O_2$	Ar	$t_{inj}$	$f_{inj}$	$\{Sm/Ni\}_i$	$[M(tmhd)_n]$	Recuit in-situ
$230^\circ C$	10 mbar	600 $cm^3/min$	600 $cm^3/min$	2,0 ms	1 Hz	1,33	0,02 $mol \cdot l^{-1}$	30 min $P_{ambiante} (\sim 1bar)$ sous $O_2$ pur

TAB. II.3 – Récapitulatif des conditions de dépôt.

### 4.1.2 Protocoles expérimentales de caractérisations

Les échantillons ont été caractérisés par diffraction aux rayons X avec un diffractomètre Siemens  $\theta/2\theta$  constitué d'une anode de cuivre ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ).

Nous réalisons généralement un premier balayage pour un angle  $2\theta$  compris entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$  avec un pas de  $0,04^\circ$  et un temps de comptage de 6 secondes par pas avec un léger tilt sur l'angle  $\omega (= \frac{2\theta}{2} - 0,5^\circ)$  pour réduire le signal très intense issu du substrat monocristallin. Cette analyse nous renseigne sur l'état de cristallisation de nos films et leur texturation par rapport au substrat. Elle nous renseigne également sur la présence d'éventuelles impuretés, généralement constituées des oxydes dissociés des cations de la phase  $RENiO_3$  (soit  $Sm_2O_3$  et  $NiO$ ). Dans cette gamme angulaire, nous pouvons observer les raies  $001$ ,  $002$  et  $003$  du substrat.

Dans le cas d'un échantillon stabilisé par épitaxie, la phase "épitaxiée" diffracte à des angles  $2\theta$  très proches de ceux du substrat monocristallin. Ces angles sont tellement proches que la résolution de l'appareillage ne permet pas toujours de dissocier le signal issu du film de celui du substrat ; dans ce cas, nous réalisons un diffractogramme aux grands angles. La raie  $004$  du substrat et ses équivalentes pour le film sont alors mises en évidence. Un deuxième balayage est donc réalisé sur nos films pour  $2\theta$  compris entre  $100^\circ$  et  $115^\circ$  avec un temps de comptage plus long de 10 secondes par pas et aucun tilt sur l'angle  $\omega (= \frac{2\theta}{2})$ .

Cette série d'échantillon a également été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage muni d'un canon à effet de champ (MEB-FEG). L'appareil utilisé est un microscope Zeiss Ultra 55 à cathode chaude ("Schottky") qui nous permet d'obtenir un très fort grandissement (jusqu'à 200 000 fois). Les images sont réalisées à partir des électrons secondaires émis par les échantillons.

### 4.1.3 Pureté et cristallisation des films

Les résultats de cette étude en fonction de la température de dépôt sont présentés figure II.14. Les raies relatives au substrat (LAO) et à la phase  $SmNiO_3$  (SNO) sont indexées sur les diffractogrammes. Des pics qui ne correspondent ni à la phase, ni au substrat sont signalés sur la figure, il s'agit de phases d'impuretés :  $NiO$ ,  $Sm_2O_3$  et d'une autre orientation de la phase  $SmNiO_3$ .

Trois types de diffractogrammes se distinguent en fonction de la température de dépôt :

1. pour les températures de dépôts les plus élevées ( $750^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ ), le film est essentiellement constitué d'impuretés que nous associons aux oxydes dissociés  $Sm_2O_3$  et  $NiO$ . La phase pérovskite ne cristallise pas suivant la même orientation que le substrat car la raie  $004$  située vers  $108^\circ$  est quasi-inexistante, par contre les raies relatives à une orientation  $0\ell\ell$  de la phase sont observées
2. dans le cas de la plus basse température de dépôt ( $T_{dépôt} = 500^\circ\text{C}$ ), Nous n'observons aucune raie de diffraction en dehors de celles du substrats, le film est mal cristallisé à la limite de l'amorphe.

- pour les températures intermédiaires, la phase pérovskite est bien texturée par rapport au substrat ; seules les raies  $00l$  apparaissent. Un pic d'impureté de faible intensité est observé pour  $2\theta = 63^\circ$ . Ce pic de diffraction correspond à la raie  $220$  de NiO

La température optimale de dépôt pour obtenir la phase pérovskite bien cristallisée avec peu d'impuretés se situe donc dans une gamme comprise entre  $600^\circ\text{C}$  et  $725^\circ\text{C}$ .

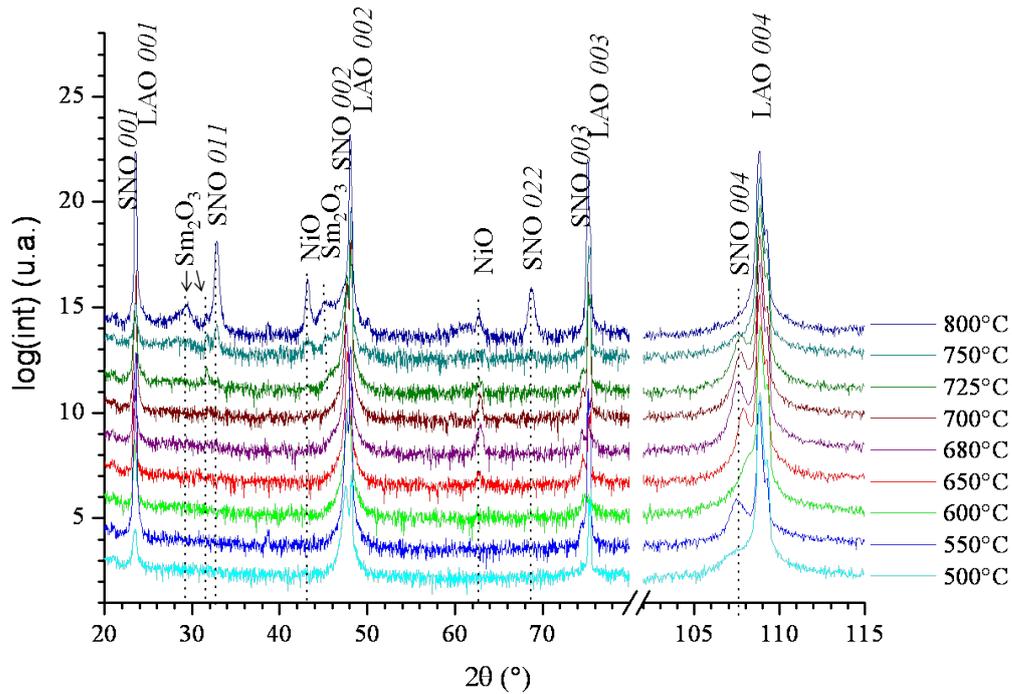


FIG. II.14 – Influence de la température de dépôt sur la cristallisation de la phase  $RENiO_3$ .

Nous remarquons que dans le diagramme réalisé sur l'échantillon élaboré à  $600^\circ\text{C}$ , la raie relative au plan 004 du film est collée à celle du substrat. La raison de cette différence sur ce pic par rapport aux autres échantillons n'est pas élucidée, un effet de stœchiométrie entre le samarium et le nickel est exclue, cette donnée ayant été mesurée (cf paragraphe 4.1.4) et ne présentant pas de différence significative avec les films réalisés à  $550^\circ\text{C}$  et à  $650^\circ\text{C}$ . Une différence sur la stœchiométrie en oxygène pourrait expliquer cet écart.

Les observations réalisées au MEB sont présentées sur la figure II.15. Les températures de dépôt sont précisées en dessous de chaque image. Le grossissement utilisé pour ces images est de  $\times 100\,000$  avec une tension d'accélération de 3 kV.

Nous observons une évolution de la morphologie des films avec la température du dépôt :

- pour la plus basse température ( $500^\circ\text{C}$ ), le film est constitué de grains nano-cristallisés non jointifs qui ne coalescent pas.
- entre  $550^\circ\text{C}$  et  $650^\circ\text{C}$ , la phase apparaît plus dense, elle est constituée de petits grains sans cohérence apparente.

3. entre 680°C et 725°C, quelques grains rectangulaires émergent (en blanc sur les images) au-dessus d'une phase cohérente et lisse où les grains ont coalescé. La densité des grains émergeant à la surface augmente avec la température de dépôt.
4. Pour les plus hautes températures, la phase cohérente et lisse a disparu, la surface est dominée par les impuretés qui apparaissent sous forme de grains de  $\sim 70$  nm de diamètre. La surface apparaît plus rugueuse que les films élaborés à plus basse température.

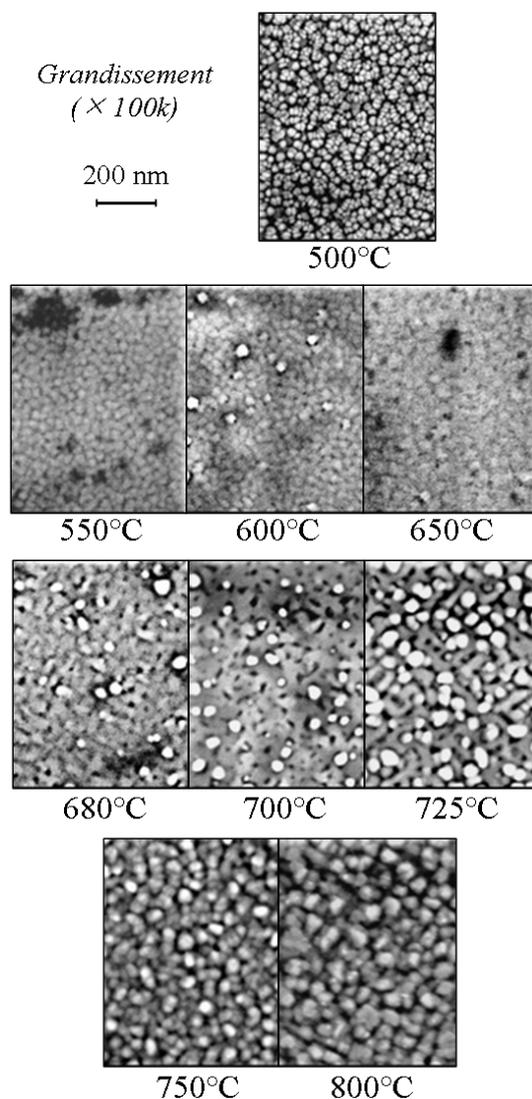


FIG. II.15 – Observations au MEB-FEG de la série d'échantillons réalisés à différentes températures de dépôt.

En conclusion, les températures de dépôt les plus adaptées sont comprises entre 650°C et 700°C.

- En dessous de ces températures, les films sont moins bien cristallisés et même amorphes à 500°C.
- Pour les plus hautes températures, les films ne cristallisent pas dans la phase pérovskite. les conditions de dépôt favorisent la formation des oxydes dissociés  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiO}$ .

- Autour de 680°C, les films présentent une morphologie homogène composée d'un réseau carré dense d'où émergent en surface quelques grains : c'est la température qui sera utilisée pour toute notre étude.

#### 4.1.4 Composition

La composition des films est également un paramètre clé pour les propriétés physiques des films.

La composition des films est mesurée par spectrométrie X à dispersion de longueur d'onde : WDS (*pour Wavelength Dispersive Spectroscopy*). Le principe de ces mesures consiste à bombarder un échantillon avec un faisceau d'électrons. Les photons X émis par l'échantillon suite à cette excitation sont collectés par un détecteur après diffraction sur un mono-cristal analyseur.

La profondeur d'analyse est de l'ordre du  $\mu\text{m}$  ; dans le cas de couches très minces d'épaisseur inférieure à 500 nm, les photons émis proviennent majoritairement du substrat et non du film. Le signal issu du film est alors très faible par rapport au substrat imposant de travailler à des tensions d'accélération plutôt faibles pour réduire la profondeur d'analyse. Lorsque l'échantillon est constitué d'éléments lourds tels que les terres rares, la tension d'accélération doit être suffisamment élevée pour s'assurer une ionisation maximale de l'élément lourd recherché : un compromis est donc nécessaire.

Nous avons établi le protocole d'analyse optimal pour limiter l'erreur de mesure dans le cas de nos échantillons :

- une métallisation préliminaire au carbone améliore la mesure et diminue les phénomènes de charges en surface
- quatre tensions d'accélération différentes (12 keV, 15 keV, 20 keV et 25 keV) sont nécessaires pour varier l'épaisseur sondée
- l'échantillon est analysé sur 3 points différents pour s'assurer de l'homogénéité des échantillons. Nous réalisons donc 12 mesures par échantillon.
- l'ensemble des données obtenues est ensuite analysé par le logiciel STRATAgem<sup>®</sup> qui calcule par itération les valeurs relatives de chaque élément présent dans l'échantillon. Ce logiciel se base sur le modèle analytique de  $\phi(\rho.z)$  développé par J.L. Pouchou et F. Pichoir [101].

Nous pouvons également connaître par cette technique l'épaisseur des films à l'aide d'une simulation utilisant une valeur théorique de la masse volumique du matériau. Cette valeur correspond à un matériau de référence pur et sans défaut. L'épaisseur obtenue par cette technique est légèrement sous-estimée, car les films ne sont pas parfaitement denses. Nous estimons une erreur sur les quantités relatives entre les éléments de l'échantillon de l'ordre de 5%. La quantité d'oxygène présente dans nos films ne peut pas être mesurée par cette technique car l'élément est trop léger.

L'évolution de la composition a été étudiée en fonction de la température de dépôt. Les résultats de ces analyses sont regroupés sur la figure II.16. Le ratio atomique  $(\frac{Sm}{Ni})_i$  dans la solution source est égale à 1,33 pour toute la série étudiée.

Une première remarque importante concerne l'existence d'une sur-stœchiométrie en samarium pour toute la série. On constate une légère décroissance du ratio  $(\frac{Sm}{Ni})_{film}$  avec l'augmentation de la température de dépôt traduisant un comportement différent des deux précurseurs avec la température de dépôt.

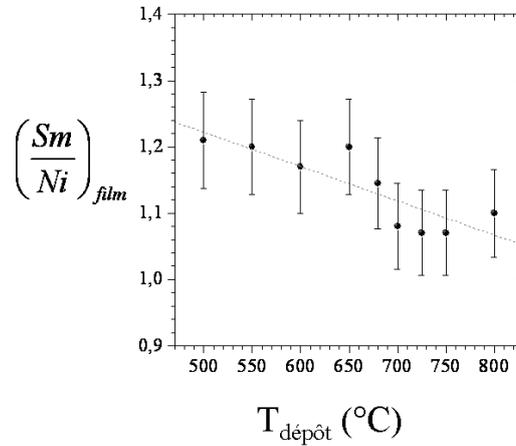


FIG. II.16 – Composition des films en fonction de la température de dépôt

## 4.2 Influence de la composition de la solution source

Une série de films a été élaborée avec différents mélanges des solutions mères de précurseurs pour déterminer le ratio initial optimal pour que les films soient stœchiométriques à la température de dépôt de 680°C. Six mélanges initiaux ont été testés avec  $(\frac{Sm}{Ni})_i$  compris entre 1,00 et 1,66. Les résultats de ces synthèses sont regroupés sur la figure II.17. Nous remarquons une évolution linéaire dans le rapport entre les quantités initiales injectées et celles obtenues au final. Cependant, la quantité initiale de samarium doit être plus importante que celle de nickel, avec une rapport  $(\frac{Sm}{Ni})_i$  de 1,25 pour obtenir un film stœchiométrique, ( $(\frac{Sm}{Ni})_{film} = 1$ ) dans les conditions opératoires utilisées.

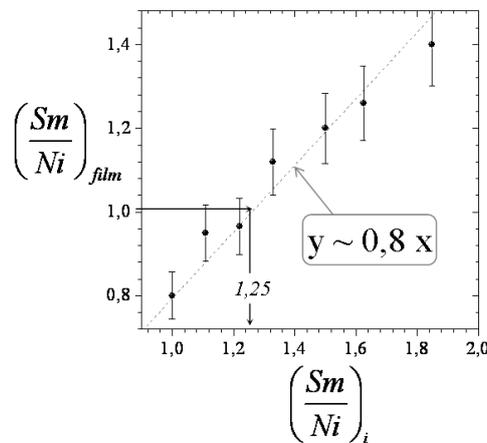


FIG. II.17 – Rapport atomique Sm/Ni en fonction du mélange des deux éléments dans la solution source

### 4.3 Conditions expérimentales retenues

Le tableau II.4 rassemble les conditions de synthèses des nickelates de terres rares que nous avons élaborés.

Températures	Zone d'évaporation	230°C
	Zone de dépôt	680°C
Flux et pression	Pression totale	10 mbar
	Débit d'O <sub>2</sub>	600 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
	Débit d'Ar	600 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
Solution source	Solvant	1,2 dimethoxyéthane
	Précurseurs	Ni(tmhd) <sub>2</sub>
		Sm(tmhd) <sub>3</sub>
		Nd(tmhd) <sub>3</sub>
Concentration des solutions-mères	0,02 mol.l <sup>-1</sup>	
Paramètres d'injection	Fréquences des pulses	1 Hz
	Temps d'ouverture de l'injecteur	2 ms
	Déplacement de la bande	1 cm.s <sup>-1</sup>
Recuit in-situ	Température	680°C
	Pression	Ambiante (~ 1bar)
	Flux d'oxygène pure	600 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
	Durée	30 min

TAB. II.4 – Conditions de synthèses des films RENiO<sub>3</sub>

### 4.4 récapitulatifs des échantillons étudiés

Dans le but d'observer l'influence des contraintes créées aux interfaces par le substrat sur les propriétés des nickelates de terres rares. Plusieurs séries d'échantillons ont été synthétisées avec des épaisseurs et des compositions variables.

La composition a été mesurée par microsonde et l'épaisseur est déduite de la simulation des mesures.

Quatre compositions Sm<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> ont été étudiées : x=0; 0,4; 0,65 et 1. Le rapport  $\frac{RE}{Ni}$  dans la solution source n'est pas le même lorsque nous remplaçons le samarium par le néodyme. Le précurseur de Nd ne réagit pas de manière identique à celui de Sm dans les conditions opératoires utilisées. Nous avons vu par ATG, que l'évaporation du précurseur à base de néodyme a lieu à une température légèrement supérieure à celle à base de samarium, ce qui explique en partie cette différence de comportement. Les ratios initiaux utilisés pour les films réalisées sont regroupés dans le tableau II.5. Les films ont été synthétisés sur les deux substrats décrit dans le paragraphe 3.3 : LaAlO<sub>3</sub> (LAO) et SrTiO<sub>3</sub> (STO) .

Composition visée	Appellations	Ratios initiaux	Composition mesurée	Épaisseurs (en nm)
SmNiO <sub>3</sub>	SNO*	Sm :Ni 1,86 :1	Sm <sub>1,4</sub> Ni <sub>1,0</sub> O <sub>3</sub>	{25, 40, 100, 175} <sup>(i)</sup> {5, 25, 40, 100, 175, 230} <sup>(ii)</sup>
	SNO	Sm :Ni 1,23 :1	Sm <sub>1,0</sub> Ni <sub>1,0</sub> O <sub>3</sub>	17, 24 et 550
Sm <sub>0,6</sub> Nd <sub>0,4</sub> NiO <sub>3</sub>	SNNO	Sm :Nd :Ni 0,75 :0,75 :1	Sm <sub>0,6</sub> Nd <sub>0,4</sub> Ni <sub>1,0</sub> O <sub>3</sub>	25, 50, 170, 240
Sm <sub>0,35</sub> Nd <sub>0,65</sub> NiO <sub>3</sub>	NSNO	Sm :Nd :Ni 0,38 :0,78 :1	Sm <sub>0,35</sub> Nd <sub>0,65</sub> Ni <sub>1,0</sub> O <sub>3</sub>	50
NdNiO <sub>3</sub>	NNO	Nd :Ni 1,86 :1	Nd <sub>1,0</sub> Ni <sub>1,0</sub> O <sub>3</sub>	25, 90, 180

TAB. II.5 – Récapitulatifs des différents échantillons élaborés et étudiés au cours de ces travaux, (i) films déposés sur LAO, (ii) films déposés sur STO.

La série d'échantillon (SNO\*) sur-stœchiométrique en Sm a été élaborée en début de thèse avant le déménagement du laboratoire. Plusieurs travaux ont été réalisés sur ces échantillons, en particulier, une étude par diffraction aux rayons X haute résolution, menée en collaborations avec l'équipe de R. Guinebretière du SPCTS de Limoges. Elle est présentée dans le chapitre III (section 3.2). Des mesures de résistivité, présentées dans le chapitre IV (section 3), ont également été réalisées et montrent l'importance de la stœchiométrie entre les cations sur les propriétés électriques.

Les propriétés structurales et électriques ont été étudiées sur tous les films répertoriés dans ce tableau. Les résultats de ces études sont présentés dans les chapitres suivants.



---

---

# CHAPITRE III

---

## CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES DES FILMS MINCES $RENiO_3$

---

1	Conditions d'épitaxie en fonction du substrat . . . . .	70
1.1	Diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano (mode $\theta/2\theta$ )	71
1.1.1	Films déposés sur Silicium . . . . .	71
1.1.2	Films déposés sur des substrats de type pérovskite . . . . .	72
1.2	Diffraction des rayons X en géométrie de Schultz . . . . .	75
1.3	Cartographies du réseau réciproque des films $Sm_{0,6}Nd_{0,4}NiO_3$ . . . . .	78
1.3.1	Principe de la mesure . . . . .	78
1.3.2	Cartographies réalisées sur le film déposé sur $SrTiO_3$ . . . . .	79
1.3.3	Cartographies réalisées sur le film déposé sur $LaAlO_3$ . . . . .	81
1.3.4	Caractérisation de la phase NiO présente dans les deux films	83
2	Étude de la morphologie de surface . . . . .	85
2.1	Influence du substrat . . . . .	85
2.1.1	Étude par microscopie électronique à balayage . . . . .	85
2.1.2	Observations par microscopie à force atomique . . . . .	86
2.2	Influence de l'épaisseur . . . . .	87
2.2.1	Observations MEB en mode secondaire . . . . .	87
2.2.2	Observations MEB en mode rétrodiffusé . . . . .	88
3	Étude des contraintes en fonction de l'épaisseur . . . . .	90
3.1	Évolution du paramètre de maille $a_{\perp}$ avec l'épaisseur . . . . .	90
3.2	Études structurales hautes résolutions des films $SmNiO_3$ déposés sur $SrTiO_3$ . . . . .	94
3.2.1	Montage expérimental . . . . .	94
3.2.2	Cartographies, contraintes et relaxations . . . . .	95

	3.2.3	Résultats expérimentaux . . . . .	97
4		Études locales par microscopie électronique à transmission . . . . .	<b>100</b>
	4.1	Film mince de SmNiO <sub>3</sub> déposé sur SrTiO <sub>3</sub> . . . . .	100
	4.2	Film mince de SmNiO <sub>3</sub> de faible épaisseur déposé sur LaAlO <sub>3</sub> . . . . .	104
		4.2.1 Identification des cristallites du film . . . . .	105
		4.2.2 Observation en vue plane de la surface du film . . . . .	108
		4.2.3 Étude des zones $\gamma$ . . . . .	110
	4.3	Film SmNiO <sub>3</sub> de 550 nm d'épaisseur déposé sur LaAlO <sub>3</sub> . . . . .	113

---

*Nous verrons dans ce chapitre l'influence du substrat et de l'épaisseur des films sur leur structure et leur microstructure. Les propriétés physiques sont intimement liées à ces aspects de nos films, il est donc important de bien les connaître.*

*L'identification des phases, la qualité de la croissance épitaxiale de nos films sur les substrats et l'orientation des cristallites font l'objet d'une première étude dans ce chapitre. Celle-ci a été menée par différentes techniques de diffraction aux rayons X.*

*Dans une seconde partie, nous nous intéressons à l'état de surface des films observé par microscopies électroniques à balayage et à force atomique.*

*La troisième partie de ce chapitre sera consacrée aux évolutions de la structure des films avec l'épaisseur et en particulier sur les effets des contraintes interfaciales sur cette structure .*

*Une étude locale par microscopie électronique à transmission nous a permis de répondre à quelques interrogations soulevées par les résultats obtenus dans les parties précédentes, elle est présentée dans une quatrième partie de ce chapitre.*

# 1 Conditions d'épitaxie en fonction du substrat

La diffraction des rayons X nous permet d'obtenir des informations sur la qualité cristalline des films. L'utilisation d'un diffractomètre configuré dans une géométrie  $\theta/2\theta$ , dite géométrie de "Bragg-Brentano", nous permet de vérifier l'identité de la phase déposée ainsi que l'existence d'une potentielle orientation préférentielle des cristallites. Toutes les couches minces élaborées ont été analysées par diffraction aux rayons X dans cette configuration pour vérifier la présence de la phase pérovskite  $RENiO_3$  et également la présence d'éventuelles impuretés. Lors des acquisitions, les raies très intenses aux petits angles ( $<60^\circ$ ) du substrat monocristallin saturent le détecteur ; un tilt de  $0,5^\circ$  est alors ajouté sur l'angle  $\theta$  afin de diminuer l'intensité des raies du substrat ; les diffractogrammes sont donc réalisés en  $(\theta-0,5^\circ)/2\theta$  au lieu de  $\theta/2\theta$ . L'appareil utilisé est un Siemens D500 muni d'une anode de cuivre et d'un monochromateur avant courbe en germanium (longueur d'onde  $\lambda = 1,5406\text{\AA}$ ). La figure III.1 représente la configuration du montage :

- le repère  $(x,y,z)$  est un repère fixe.
- le repère  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  est un repère mobile lié au substrat, par convention, le vecteur  $\vec{c}$  est choisi perpendiculaire à la surface des échantillons, les vecteurs  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  sont dans le plan.
- au cours d'une analyse en  $\theta/2\theta$ , le détecteur et l'échantillon pivotent de manière couplée autour de l'axe y et la source est fixe dans le plan  $(x,z)$ .

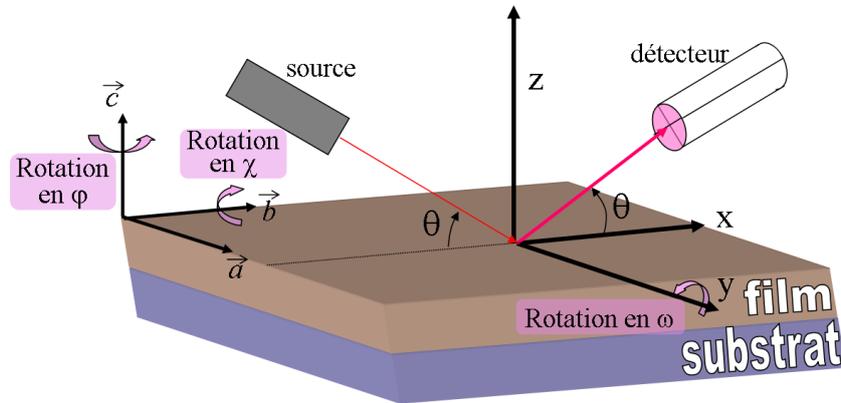


FIG. III.1 – Géométrie d'un montage de diffraction aux rayons X.

Dans une géométrie de Bragg-Brentano, seule les familles de plans cristallins orientées parallèlement à la surface de l'échantillon diffracte, par conséquent dans le cas d'un film texturé ou épitaxié, une seule famille de plan diffracte. L'analyse sur d'autres plans de diffraction du film nécessite l'utilisation d'un goniomètre de texture qui permet d'incliner l'échantillon autour des 3 axes de rotation :  $\vec{x}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  et de placer ainsi l'échantillon en condition de diffraction pour des plans  $(hkl)$  non parallèles à la surface. Les rotations autour de ces axes correspondent respectivement à une analyse en  $\chi$  – scan,  $\omega$  – scan et  $\phi$  – scan. L'appareil utilisé dans ce cas est un Siemens D5000 muni d'un goniomètre 4 cercles, d'une anode de cuivre, d'un monochromateur arrière courbe en graphite et d'un détecteur ponctuel. Ce type de géométrie de l'appareillage

correspond à une analyse en géométrie de Schultz, deux échantillons ont été étudiés dans cette configuration, cette étude sera l'objet du paragraphe 1.2.

## 1.1 Diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano (mode $\theta/2\theta$ )

### 1.1.1 Films déposés sur Silicium

Des films Sm-Ni-O ont été déposés sur des wafers de silicium en parallèle avec les dépôts sur les substrats de type pérovskite. La structure de ce substrat est de type cubique faces centrées avec un paramètre de maille  $a_{Si} = 5,431 \text{ \AA}$ . Son plan de coupe est le plan (001).

Une base de données cristallographiques regroupe les intensités et les positions de diffraction de l'ensemble des matériaux cristallisés répertoriés dans la littérature, ces données sont présentées sous forme de fiches "ICDD" (International Center for Diffraction Data). Nous avons eu recours à quelques-unes de ces fiches pour indexer nos diffractogrammes, leur référence est indiquée dans le tableau III.2. Celui-ci regroupe les différentes phases susceptibles de composer ce film. L'appellation de chacune des phases, leur structure cristallographique, leur groupe d'espace et leurs paramètres de maille sont précisés dans ce tableau.

Phases	Appellation	Structure	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Fiche ICDD de référence
SmNiO <sub>3</sub>	SNO	<i>pseudo-cubique</i>	-	a = 3,798 Å	<i>calculé d'après 01-080-1948</i>
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>monoclinique</i>	C2/m	a = 14,178 Å b = 3,6288 Å c = 8,8558 Å	<i>00-042-1464</i>
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>cubique centré</i>	Ia-3	a = 10,927 Å	<i>00-043-1029</i>
Sm <sub>2</sub> O	Sm <sub>2</sub> O	<i>cubique faces centrées</i>	Fm-3m	a = 5,5376 Å	<i>01-071-6403</i>
SmO	SmO	<i>cubique faces centrées</i>	Fm-3m	a = 4,9430 Å	<i>00-033-1146</i>
NiO	NiO	<i>cubique faces centrées</i>	Fm-3m	a = 4,1771 Å	<i>00-047-1049</i>

TAB. III.2 – Descriptions des différentes phases composant les films susceptibles d'être détectées par diffraction aux rayons X.

La figure III.2 présente un diffractogramme réalisé sur un de ces échantillons. Mise à part la raie 004 du silicium située à  $2\theta = 69,13^\circ$ , les pics de diffraction observés sont larges et possèdent de très faibles intensités, caractéristiques de la présence de matériaux mal cristallisés. Les pics observés se situent aux angles de diffractions des oxydes Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O, SmO (que nous avons regroupés sous la dénomination Sm<sub>x</sub>O<sub>y</sub> sur le diagramme) et NiO. La phase SmNiO<sub>3</sub> n'est pas détectée.

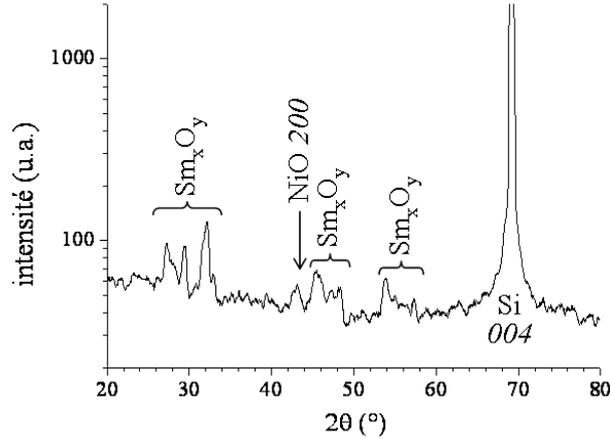


FIG. III.2 – *Diffractogramme d'un film Sm-Ni-O déposé sur un wafer de silicium.*

Les conditions d'élaboration utilisées ne permettent donc pas l'obtention d'une phase  $SmNiO_3$  sur ce type de substrat, la stabilisation par épitaxie ne peut se produire avec le silicium car sa structure est trop différente de celle des nickelates de terres rares.

### 1.1.2 Films déposés sur des substrats de type pérovskite

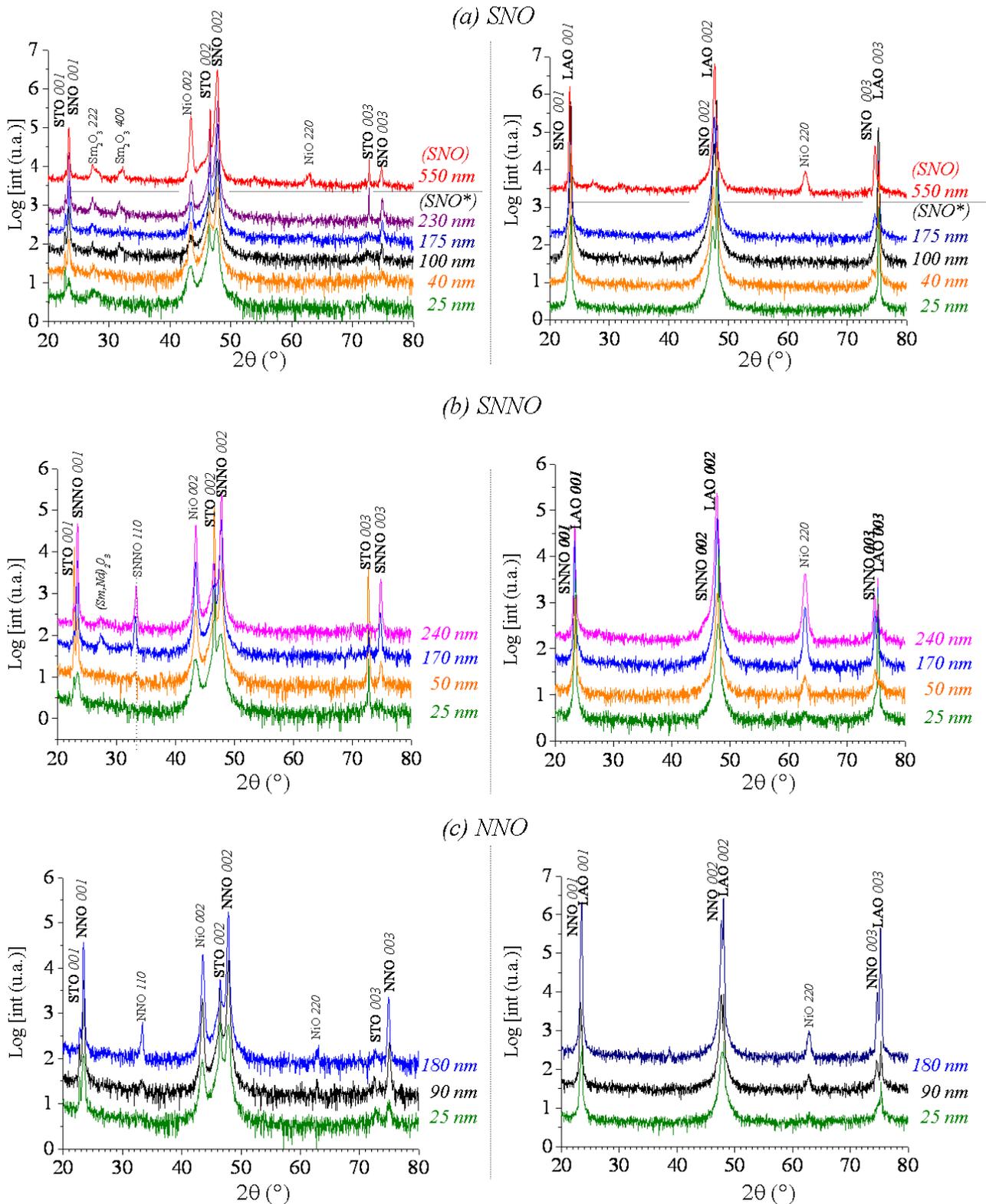
L'obtention de la phase dans nos conditions d'élaboration nécessite l'utilisation d'un substrat ayant une structure très proche. L'essentiel de nos travaux a été réalisé sur les substrats pérovskite présentés dans le chapitre II (section 3.3) :  $LaAlO_3$  (LAO) et  $SrTiO_3$  (STO). Ils sont monocristallins coupés suivant un plan  $(00\ell)$ . Les graphiques présentés figure III.3 représentent les diffractogrammes en configuration  $\theta/2\theta$  obtenus pour les films (a)  $Sm_{1,4}NiO_{3+\delta}$  (SNO\*) et  $SmNiO_3$  (SNO) de 550 nm d'épaisseur, (b)  $Sm_{0,6}Nd_{0,4}NiO_3$  (SNNO) et (c)  $NdNiO_3$  (NNO) à différentes épaisseurs (indiquées à droite de chaque diagramme). Les différents pics observés sont indexés d'après les phases décrites dans le tableau III.2.

Une seule famille de plans du substrat diffracte par DRX en géométrie  $\theta/2\theta$  : les raies  $001$ ,  $002$  et  $003$  dont l'angle de diffraction est compris entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$ . La position des pics de diffraction issus des substrats est donnée dans le tableau III.3.

Contrairement au film déposé sur silicium, la phase  $RENiO_3$  est présente dans ces films. Elle diffracte essentiellement suivant la même famille de plan  $(00\ell)$  de la maille pérovskite pseudo-cubique que le substrat. La phase apparaît donc texturée dans la direction perpendiculaire à la surface du substrat. Les indexations des pics du film et du substrat sont précisées sur les diffractogrammes.

Les positions des pics de diffraction des films d'épaisseurs 175 nm (pour SNO et SNO\*), 170 nm (pour SNNO) et 180 nm (pour NNO) sont répertoriés dans le tableau III.3 en fonction du substrat sur lequel le film a été déposé. Ils correspondent aux plans  $001_{pc}^*$ ,  $002_{pc}$  et  $003_{pc}$  relatifs à chaque composition étudiée (SNO, SNNO et NNO) .

\* l'indice "pc" se réfère à pseudo-cubique



Aucune évolution significative du paramètre de maille  $c_{pc}$  n'est observée en fonction de la composition des films sur ces diffractogrammes. Une étude plus pointue autour de la raie  $004_{pc}$  du substrat et des films est présentée en partie 3.1 (p :90).

plans de diffraction :	001	002	003	$c_{pc}$
SrTiO <sub>3</sub>	22,75(4)°	46,47(4)°	72,6(1)°	3,90(1)Å
SmNiO <sub>3</sub>	23,41(4)°	47,84(4)°	74,9(1)°	3,80(1)Å
Sm <sub>0,6</sub> Nd <sub>0,4</sub> NiO <sub>3</sub>	23,34(4)°	47,60(4)°	74,9(1)°	3,81(1)Å
NdNiO <sub>3</sub>	23,43(4)°	47,84(4)°	74,9(1)°	3,80(1)Å
LaAlO <sub>3</sub>	23,45(4)°	47,97(4)°	75,1(1)°	3,79(1)Å
SmNiO <sub>3</sub>	23,35(4)°	47,63(4)°	74,6(1)°	3,81(1)Å
Sm <sub>0,6</sub> Nd <sub>0,4</sub> NiO <sub>3</sub>	23,35(4)°	47,72(4)°	74,7(1)°	3,81(1)Å
NdNiO <sub>3</sub>	23,35(4)°	47,71(4)°	74,6(1)°	3,81(1)Å

TAB. III.3 – Positions des angles  $2\theta$  des pics de diffractions des plans 001, 002 et 003 des substrats LAO et STO et des phases SNO, SNNO et NNO. Les incertitudes sur les déterminations des angles  $2\theta$  et le paramètre  $c_{pc}$  sont précisées entre parenthèses.

D'autres pics sont également présents sur ces diffractogrammes. Ils correspondent à des impuretés d'oxydes NiO et  $RE_2O_3$  mais aussi parfois à une autre orientation de la phase pérovskite. Les pics supplémentaires observés dépendent du substrat sur lequel sont déposés les films et de leur composition. Les indexations et les phases auxquelles les pics se réfèrent sont indiquées sur les diffractogrammes. Selon le substrat, les impuretés ne sont pas les mêmes.

- Dans le cas des films déposés sur LAO, seule une raie correspondant à la position de Bragg du plan  $220$  de NiO ( $2\theta=62,84^\circ \pm 0,04^\circ$ ) est présent pour les films SNNO, NNO ainsi que sur le film SNO de 550 nm d'épaisseur.
- Dans le cas des films déposés sur STO, la raie  $200$  de NiO ( $2\theta=43.45^\circ \pm 0,04^\circ$ ) est observée quelles que soit l'épaisseur du film et sa composition. Pour les plus fortes épaisseurs, on a  $RE_2O_3$  ainsi qu'une orientation secondaire (110) de  $RENiO_3$  pour NNO et SNNO. L'équipe de P. Laffez a déjà observé ce type d'orientation secondaire sur des films NdNiO<sub>3</sub> déposés sur des substrats de type pérovskite (NdGaO<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub> et SrTiO<sub>3</sub>) [20]. La raie  $110$  de la structure pérovskite pseudo-cubique possède la plus forte intensité de diffraction pour une diagramme de poudre [13]; dans notre cas, cette seconde orientation de la phase pérovskite est très minoritaire compte tenu de son intensité observée par rapport à l'intensité des raies de la famille de plans  $(00\ell)$  (pseudo-cubique).

## 1.2 Diffraction des rayons X en géométrie de Schultz

Nous avons mis en évidence avec les analyses  $\theta/2\theta$ , une orientation préférentielle des films dans la direction perpendiculaire au substrat. Un autre type d'analyse sur des plans non parallèles à l'interface permet de vérifier si le film s'accorde également avec le substrat dans les autres directions pour former un film épitaxié. Nous avons donc réalisé des mesures en  $\varphi$  – scan sur les échantillons SNO de 550 nm d'épaisseur déposés sur STO et sur LAO (cf. figure III.4(a) et (c)).

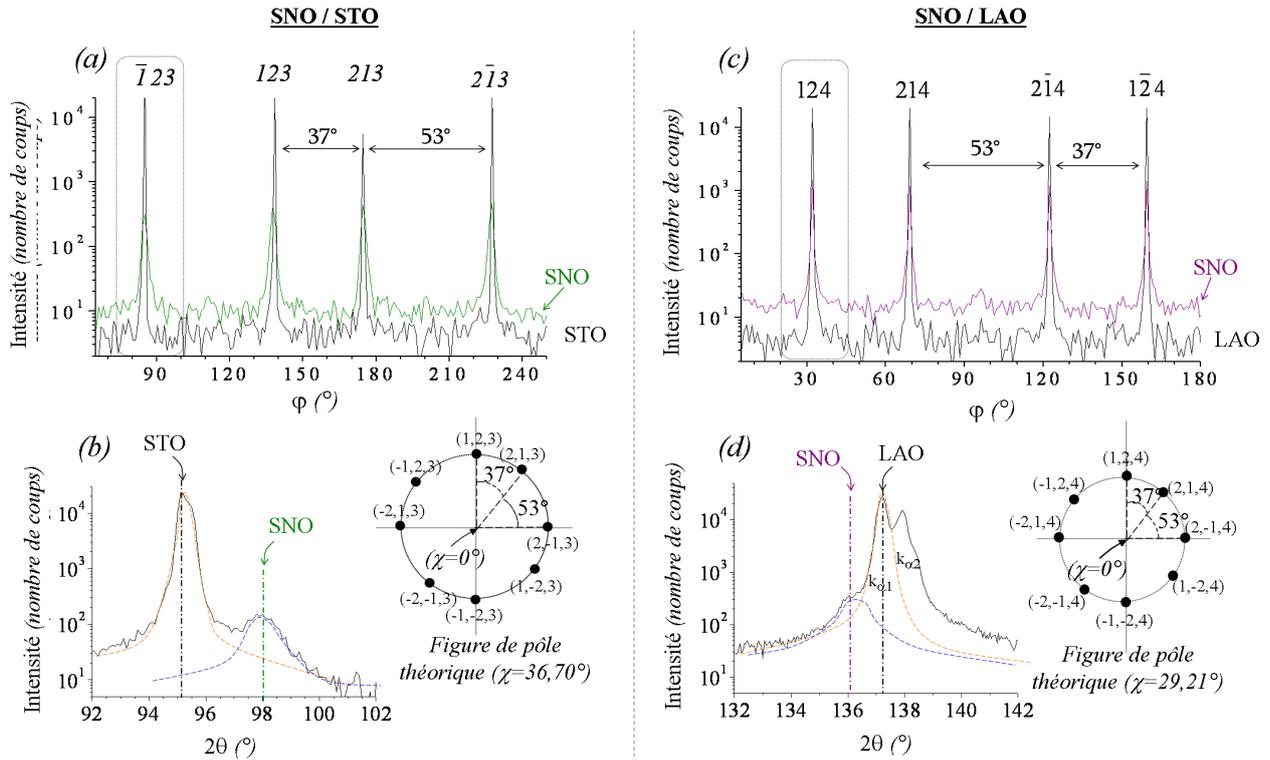


FIG. III.4 – Épitaxie du film SNO de 550 nm d'épaisseur déposé sur STO et sur LAO (a)  $\varphi$  – scans sur les pôles  $\{123\}$  de SNO et de STO (c)  $\varphi$  – scans sur les pôles  $\{124\}$  de SNO et de LAO et leur figures de pôles théoriques respectives obtenues (pour  $\chi$  compris entre  $0^\circ$  et  $40^\circ$ ) d'après le logiciel Carine; (b) et (d)  $\theta/2\theta$  – scan autour des pôles étudiés.

Afin de séparer les raies de diffraction du film et celles du substrat, il est nécessaire d'étudier une famille diffractant pour  $2\theta$  le plus grand possible. Les familles de plans étudiées sont :

- pour SNO/STO, la famille de plan  $\{321\}$  du film et du substrat
- pour SNO/LAO, la famille de plan  $\{421\}$  du film et du substrat.

Le protocole opératoire consiste dans un premier temps à orienter l'échantillon selon les angles  $\chi$  et  $\omega$  :

- $\chi$  est l'angle entre le plan  $(00\ell)$  de la surface et le plan étudié
- $\omega$  est fixé par la famille étudiée ( $\omega \simeq \theta$ ).

Les mesures sont réalisées avec un pas de  $0,05^\circ$ . Les diagrammes de diffractions obtenus sont présentés figures III.4(a) et (c). La configuration du goniomètre est indiquée dans le tableau III.4.

	STO	SNO
Famille de plan {321}	$2\theta=95,13^\circ$ $\chi=36,70^\circ$	$2\theta=98,05^\circ$ $\chi=36,70^\circ$
	LAO	SNO
Famille de plan {421}	$2\theta=137,21^\circ$ $\chi=29,21^\circ$	$2\theta=136,08^\circ$ $\chi=29,21^\circ$

TAB. III.4 – Position du goniomètre de texture pour observer les familles de plan de diffraction de LAO, STO et SNO.

D'après les figures de pôles théoriques, une symétrie d'ordre 4 est attendue avec deux familles de plan diffractant à des angles  $\varphi$  séparés de  $37^\circ$  et de  $53^\circ$  dans les deux cas. Il s'agit des familles {123} et {213} pour les films déposés sur STO et  $\{124\}_{pc}$  et  $\{214\}_{pc}$  pour les films déposés sur LAO.

Les analyses réalisées sur le substrat concordent avec les figures de pôles théoriques. La résolution de l'appareillage sur l'angle  $\varphi$  est de  $0,4^\circ$ . Les deux substrats sont monocristallins, leurs pics sont donc théoriquement extrêmement fins. Dans le cas de STO, nous observons effectivement une largeur à mi-hauteur (FWHM) de même grandeur que la résolution de l'appareillage ( $0,4^\circ$ ). Dans le cas de LAO, la FWHM mesurée est légèrement supérieure avec une valeur de  $0,6^\circ$ . Nous attribuons cette différence avec STO au mâclage du substrat LAO.

Un  $\theta/2\theta$ -scan nous permet de vérifier si le pic de diffraction relatif au film diffracte à un angle suffisamment éloigné de celui du substrat. Ce scan est réalisé à un angle  $\varphi$  où substrat et film diffractent. Les diffractogrammes sont présentés figures III.4(b) et (d). Ce balayage en  $\theta/2\theta$  nous donne la position exacte du pic relatif à la phase SNO (précisée dans le tableau III.4). Un balayage en  $\varphi$  est ensuite réalisé aux angles  $2\theta$  mesurés afin d'observer la position et la forme des plans de diffractions issus du film.

Aucun pic supplémentaire par rapport à ceux des substrats n'apparaît sur les  $\varphi$ -scans. Les pôles  $\{123\}_{pc}$  et  $\{213\}_{pc}$  de SNO sont alignés avec ceux de STO et les pôles  $\{124\}_{pc}$  et  $\{214\}_{pc}$  de SNO avec ceux de LAO. Les films SNO sont donc épitaxiés dans les deux cas avec les mêmes relations d'épitaxie entre le film et le substrat, soient :

$$\begin{cases} (001)_{SNO} \parallel (001)_{Substrat} \\ [100]_{SNO} \parallel [100]_{Substrat} \end{cases} \quad (\text{III - i})$$

La figure III.5 présente une analyse détaillée réalisée sur un des pics obtenus lors de nos  $\varphi$ -scans (pics entourés sur les figures III.4(a) et (c)). Le profil des raies est modélisé à l'aide du logiciel Topas 2P d'après un profil de type "pseudo-Voigt". Dans les deux cas, l'analyse du pic du film doit tenir compte de l'existence d'une contribution du substrat car la position  $2\theta$  correspondant au maximum du pic issu du film se trouve dans le pied du pic du substrat. Dans le cas du film déposé sur STO, cette contribution est très faible. Dans le cas du film déposé sur LAO, cette contribution n'est pas négligeable. Nous avons donc tenu compte de ces contributions

lors de nos affinements. Auparavant, pour connaître avec précision la contribution du substrat dans chacun des cas, nous avons réalisé des  $\phi$ -scans sur les substrats seuls aux mêmes positions en  $2\theta$  que celles correspondant aux maximum des pics de la phase  $\text{SmNiO}_3$  (soient à  $2\theta=98,13^\circ$  pour STO et  $2\theta=136,08^\circ$  pour LAO), ces mesures sont représentées en encadré figure III.5. Nous remarquons l'existence effective de pics aux mêmes  $\phi$ . Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) sont équivalentes à celles mesurées aux positions correspondant au maximum du pic des substrats (soient une FWHM de  $0,4^\circ$  pour STO et une FWHM de  $0,6^\circ$  pour LAO). La simulation pour connaître les FWHM effectives des films tient compte des contributions des substrats. Nous obtenons sur le film SNO une FWHM de  $1,9^\circ$  dans le cas du film déposé sur STO, et de  $1,3^\circ$  dans le cas du film déposé sur LAO. L'épitaxie n'est donc pas parfaite dans les deux cas, mais est caractérisée par un désordre dans le plan. Nous observons une FWHM plus importante pour le film déposé sur STO par rapport à celui déposé sur LAO. Le film déposé sur STO présente donc une densité de défauts plus importante que celui déposé sur LAO, ce résultat n'est pas surprenant car le désaccord paramétrique entre SNO et le substrat est plus important dans le cas de STO.

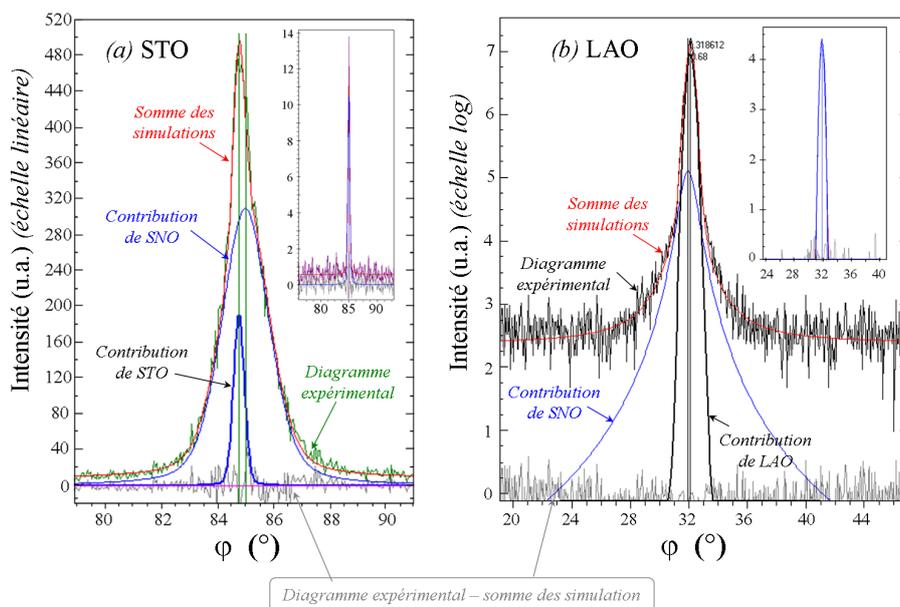


FIG. III.5 – Affinement d'un des pics issu des diagrammes réalisés sur les films SNO déposés (a) sur STO à  $2\theta=98,04^\circ$  et (b) sur LAO à  $2\theta=135,98^\circ$  (en encadrés,  $\phi$ -scans réalisés sur les substrats seuls aux mêmes positions).

### 1.3 Cartographies du réseau réciproque des films $Sm_{0,6}Nd_{0,4}NiO_3$

Les solides cristallisés sont constitués dans l'espace direct de familles de plans qui se traduisent dans l'espace réciproque par des nœuds distribués de façon périodique où se situent les taches de diffraction (taches de Bragg). Les mesures réalisées en géométrie de Bragg-Brentano et de Schultz présentées dans la partie III.1.1 et III.1.2 n'explorent qu'une partie restreinte de cet espace réciproque. L'utilisation d'un diffractomètre 4-cercles automatique muni d'un détecteur bidimensionnel permet la réalisation d'une cartographie 3-D complète et rapide. L'appareil utilisé est situé au LMGP, c'est un diffractomètre automatique "Nonius Kappa (CCD)" composé d'un détecteur bidimensionnel à couplage de charge et d'un tube scellé en molybdène ( $\lambda_{Mo} = 0,71071 \text{ \AA}$ ) avec un monochromateur avant en graphite. Ce montage ne nous permet pas d'étudier les films de faibles épaisseurs ( $\leq 100 \text{ nm}$ ) car les taches de diffraction du film ne sont pas assez intenses. L'étude a donc porté sur les deux échantillons SNNO d'épaisseur 240 nm déposés sur les substrats LAO et STO.

#### 1.3.1 Principe de la mesure

Le protocole opératoire est basé sur un balayage qui couvre une grande partie de l'espace réciproque. À partir du résultat de ce balayage, nous construisons une série de coupes 2-D de l'espace réciproque qui contiennent les taches de diffraction du film et du substrat. Deux points sont importants pour la description de nos résultats :

- la position des vecteurs de base des réseaux par rapport à la géométrie définie par la forme du substrat
- la description d'une pérovskite de symétrie orthorhombique correspondant au film par rapport à une pérovskite de symétrie cubique (comme STO) ou pseudo-cubique (comme LAO) correspondant au substrat.

Les positions des vecteurs de base décrivant la maille cubique du substrat sont rappelées dans la figure III.6(a). Les nickelates de terres rares présentent une structure orthorhombique de groupe d'espace  $Pnma$  caractérisées par  $\vec{a}_o$ ,  $\vec{b}_o$  et  $\vec{c}_o$ . Nous avons vu dans la partie I.1.1 (p :16) que le système orthorhombique peut se décrire suivant une "petite" maille pseudo-monoclinique correspondant à une structure pérovskite simple déformée caractérisée par  $\vec{a}_{pm}^*$ ,  $\vec{b}_{pm}$  et  $\vec{c}_{pm}$  (cf. schéma de la figure III.6(b)). Le paramètre  $b_{pm}$  correspond à la moitié du paramètre  $b_o$  ; ce qui se traduit par un doublement des pics relatifs à ce paramètre dans l'espace réciproque. Une rotation d'un angle  $\theta$  proche de  $45^\circ$  dans le plan  $(\vec{a}_o, \vec{c}_o)$  des paramètres  $\vec{a}_o$  et  $\vec{c}_o$  donnent la direction des paramètres  $\vec{a}_{pm}^*$  et  $\vec{c}_{pm}$ . La norme de ces derniers est proche du paramètre de maille des substrats ; l'espacement entre les taches  $(0,K,0)_{film}$  et  $(0,0,L)_{film}$  dans le réseau réciproque est donc voisin de celui entre les taches issues du substrat.

Les cartographies obtenues diffèrent en fonction du substrat. Nous allons dans un premier temps nous intéresser au film SNNO de 240 nm d'épaisseur déposé sur STO.

---

\*l'indice "pm" se réfère à la "petite" maille pseudo-monoclinique

### 1.3.2 Cartographies réalisées sur le film déposé sur SrTiO<sub>3</sub>

La figure III.6(c) présente la coupe H=0 de l'espace réciproque obtenue sur le film SNNO déposé sur STO de 240 nm d'épaisseur. Ce plan H=0 contient les taches de types (0,K,L). Les indices H,K,L utilisés correspondent à ceux de l'espace réciproque du substrat STO et sont donc exprimés en unités de  $a_{STO}^* = \frac{2\pi}{a_{sto}}$ . Sur la figure III.6(a), les croix en jaune indiquent la position des pics de Bragg du substrat, les taches relatives à SNNO sont entourées en vert.

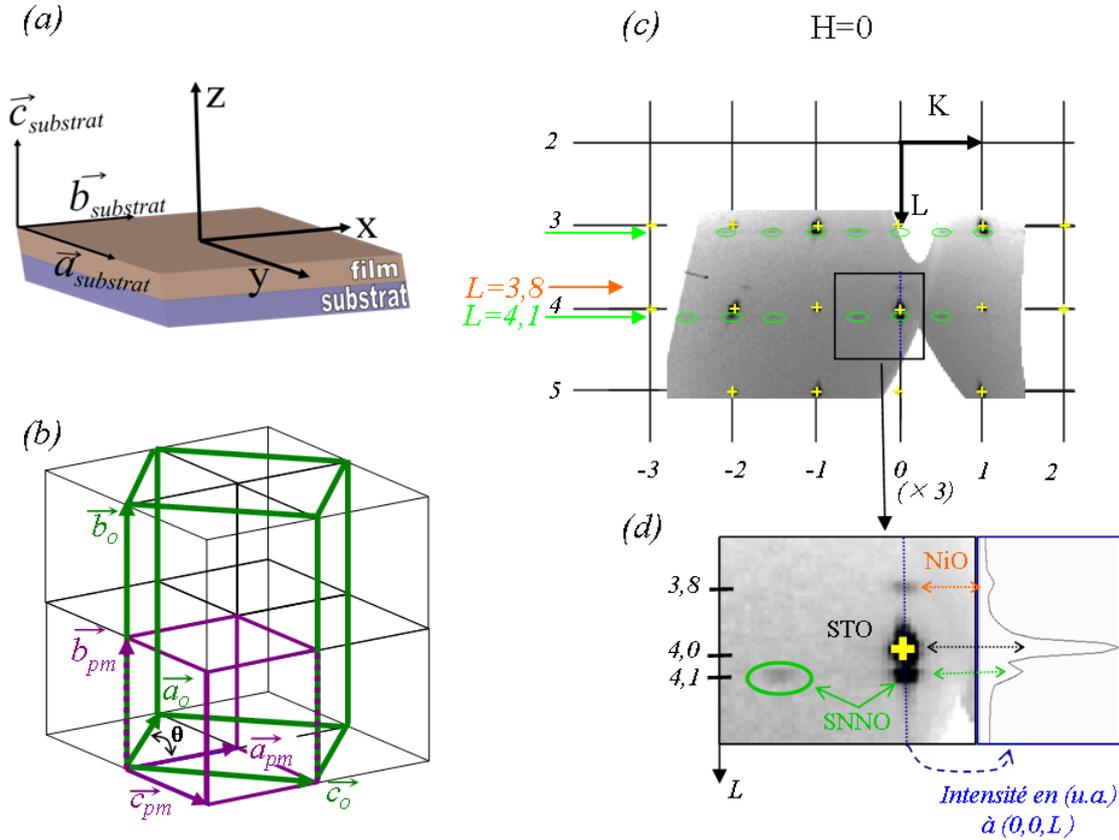


FIG. III.6 – (a) Rappel de la position des vecteurs décrivant la maille du substrat , (b) rappel du rapport géométrique entre la maille pseudo-monoclinique et la maille orthorhombique, (c) plan H=0 du réseau réciproque du film mince de 240 nm d'épaisseur de SNNO déposé sur STO, (d) agrandissement sur une zone représentative accompagné à droite du profil d'intensité le long de la ligne verticale en bleu. Le quadrillage et les croix représentent le réseau réciproque formé par le substrat STO, les taches de diffraction de SNNO sont entourées en vert.

Trois réseaux se distinguent. Nous les relierons aux trois phases détectées auparavant en géométrie de Bragg-Brentano : STO, SNNO et NiO. Nous observons un alignement de plusieurs taches dans la direction  $[0,0,1]$  (mis en évidence sur l'agrandissement présenté figure III.6(d)). Une tache provient de NiO, et les deux autres de STO et SNNO. Le paramètre de maille perpendiculaire à l'interface n'est donc pas le même. Par contre, les paramètres  $\vec{b}_{pm}$  et  $\vec{b}_{STO}$  sont proches car il n'existe pas de décalage aussi net des taches dans la direction  $[0,K,0]$ . On remarque également que les taches de diffraction le long de  $\vec{K}$  correspondant au film SNNO (entourées en vert) sont situées à des valeurs de K de la forme  $\vec{K}$  et  $\vec{K} + 1/2$ , ces dernières sont issues du doublement du paramètre de maille de SNNO ( $b_o = 2b_{pm}$ ). Ce doublement n'est

jamais observé le long de  $\vec{L}$  révélant une orientation préférentielle de l'axe double ( $\vec{b}_o$ ) de la phase SNNO parallèle à  $\vec{b}_{STO}$ . De la diffusion diffuse révèle la présence de défauts dans cette direction, elle est observée sous forme de taches étendues le long de  $\vec{K}$  (indiquées par des flèches vertes sur la figure III.6(b)).

Le plan correspondant à  $K=0$  n'est pas présenté car il est similaire au plan  $H=0$ , la structure de l'échantillon est donc équivalente lorsque nous le tournons d'un angle de  $90^\circ$  dans le plan de l'interface.

Les plans  $L=4$  et  $L=4,1$  du réseau réciproque du film SNNO déposé sur STO sont présentés figure III.7(a) et (b),  $L=4$  correspond à la position des nœuds formés par le substrat, et  $L=4,1$  à la position des nœuds du réseau formé par SNNO.

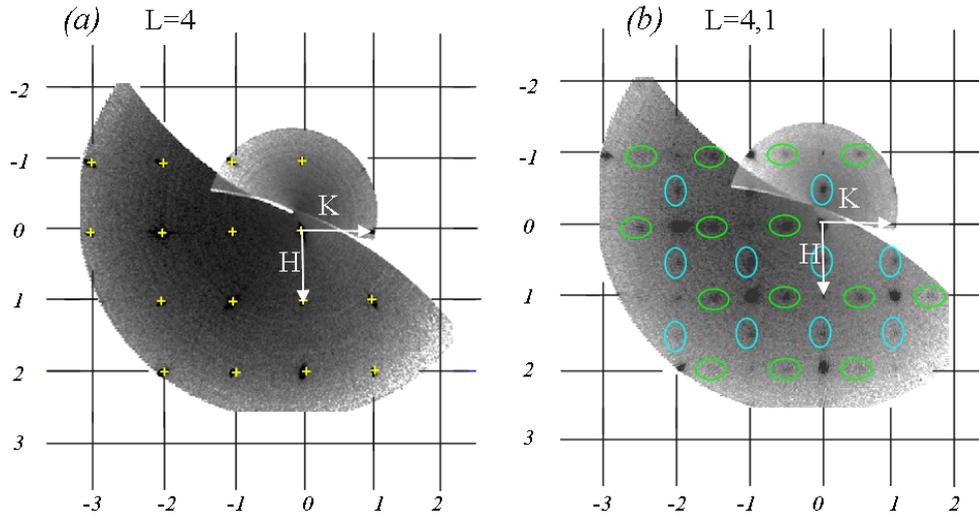


FIG. III.7 – Plan du réseau réciproque du film mince de 240 nm d'épaisseur de SNNO déposé sur STO (a)  $L=4$ , (b)  $L=4,1$ . Le quadrillage et les croix représentent le réseau réciproque formé par le substrat, les taches entourées en bleu et en vert proviennent de SNNO.

Pour  $L=4$ , nous observons les taches de diffraction du substrat (croix jaunes). Pour  $L=4,1$ , nous observons des taches similaires aux mêmes coordonnées  $(H,K)$ . D'autres taches caractérisées par des indices  $H + 1/2$  (entourées en bleu) et  $K + 1/2$  (entourées en vert) sont également présentes. L'ensemble des taches observées à  $L=4,1$  correspond à deux orientations de la maille orthorhombique SNNO que nous dénommerons par la suite respectivement orientation  $\alpha$  et  $\beta$ . Le film est donc structuré en domaines orthogonaux entre eux.  $\vec{b}_{pm}$  est forcément dans le plan,  $\vec{a}_{pm}$  et  $\vec{c}_{pm}$  sont interchangeables.

Nous en déduisons les relations d'orientation entre le film (repère orthorhombique) et le substrat :

$$\begin{aligned} [010]_{SNNO-\alpha} &\parallel [010]_{STO} \\ [101]_{SNNO-\alpha} &\parallel [100]_{STO} \end{aligned}$$

et la variante à  $90$  degrés :

$$\begin{aligned} [010]_{SNNO-\beta} &\parallel [100]_{STO} \\ [101]_{SNNO-\beta} &\parallel [010]_{STO} \end{aligned}$$

La figure III.8 représente dans l'espace direct les deux orientations de la phase compatibles avec ces cartographies. Les cubes représentant le substrat de symétrie cubique forment un grand damier sur lequel sont posés un parallélépipède bleu et un parallélépipède vert représentant la phase en symétrie orthorhombique où l'axe  $\vec{b}_o(\alpha \text{ ou } \beta)$  est parallèle au plan de l'interface suivant les deux orientations préférentielles perpendiculaires entre elles que nous avons observées.

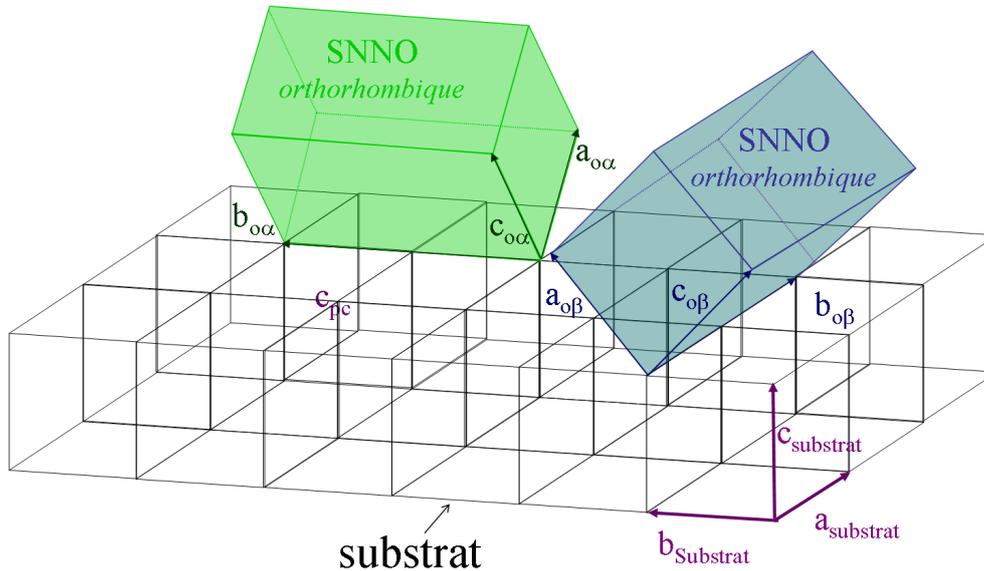


FIG. III.8 – Représentation schématique de la phase SNNO. Les indices “ $\alpha$ ” et “ $\beta$ ” correspondent à une structure orthorhombique suivant les deux orientations  $\alpha$  et  $\beta$  de l'axe  $\vec{b}$  observées (en vert et en bleu). Le substrat est schématisé par le pavage placé en dessous (en noir).

Ces observations montrent donc une structuration des films en domaines orthogonaux entre eux avec l'axe double de la structure orthorhombique orienté dans les directions  $[H,0,0]$  et  $[0,K,0]$  (plans parallèles à l'interface). Ce résultat est plutôt surprenant, car d'après les désaccords paramétriques, le paramètre de maille  $b_{pm}$  ( $=3,791\text{\AA}$ ) présente un plus fort désaccord paramétrique (+ 3%) avec le paramètre de maille du substrat ( $a_{STO}=3,905\text{\AA}$ ) que les paramètres  $a_{pm} = c_{pm}$  ( $=3,806\text{\AA}$ ) ( $= +2,6\%$ ), nous nous attendions donc à une orientation préférentielle de  $\vec{b}_o$  perpendiculaire à l'interface film/substrat.

### 1.3.3 Cartographies réalisées sur le film déposé sur $\text{LaAlO}_3$

La figure III.9 présente différentes coupes de l'espace réciproque obtenue sur la couche SNNO déposé sur LAO de 240 nm d'épaisseur ( $H=0$  et  $L=3$ ).

- les croix jaunes indiquent les positions des pics de Bragg du substrat LAO qui sont repérées par des indices  $HKL$  entiers.
- les ronds verts et bleus indiquent la position des nœuds relatifs au réseau formé par SNNO.

La figure III.9(a) correspond au plan  $H=0$  du réseau réciproque de LAO. Contrairement au cas du film SNNO déposé sur STO, le réseau réciproque issu du film se confond avec celui du substrat (les taches sont superposées). Nous observons en plus les mêmes taches supplémentaires

larges et peu intenses, localisées à mi-chemin des taches de diffractions intenses (taches faibles entourées en vert sur la figure).

La figure III.9(b) représente le plan  $L=3$  du réseau réciproque. Nous retrouvons le même type de plan que la figure III.7(b) (plan  $L=4,1$  du film SNNO déposé sur STO). Nous en déduisons les mêmes relations d'orientation de la phase que pour le film précédent soient :

$$\begin{aligned} [010]_{SNNO-\alpha} &\parallel [010]_{LAO} \\ [101]_{SNNO-\alpha} &\parallel [100]_{LAO} \end{aligned}$$

et la variante à 90 degrés :

$$\begin{aligned} [010]_{SNNO-\beta} &\parallel [100]_{LAO} \\ [101]_{SNNO-\beta} &\parallel [010]_{LAO} \end{aligned}$$

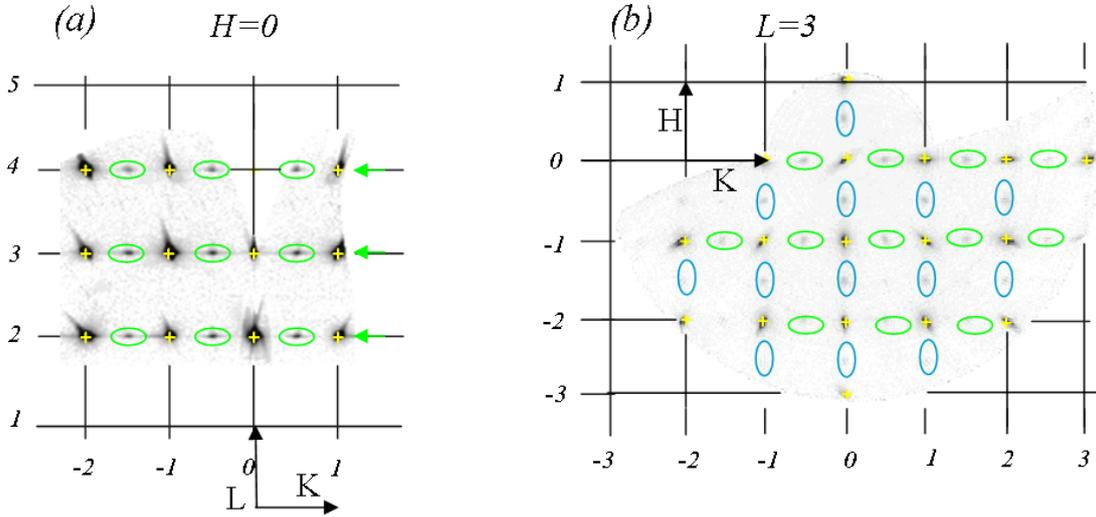


FIG. III.9 – Cartographies du réseau réciproque de SNNO déposé sur LAO (a)  $H=0$ , (b)  $L=3$ , Le quadrillage et les croix représentent le réseau réciproque formé par le substrat, les taches entourées en bleu et en vert proviennent de la phase SNNO.

Le plan correspondant à  $K=0$  (non représenté) est similaire à  $H=0$ , révélant comme sur STO une structure de l'échantillon équivalente lorsque nous tournons l'échantillon d'un angle de  $90^\circ$  dans le plan de l'interface.

L'épitaxie du film SNNO sur LAO est de meilleure qualité que sur STO car le réseau réciproque formé par la phase SNNO s'ajuste avec celui de LAO dans les trois directions de l'espace. La représentation schématique présentée figure III.8 correspond également à cet échantillon. Cependant, l'épitaxie n'est pas sans défaut, car nous observons de la diffusion diffuse dans les directions  $[0,1,0]$  (indiquées par des flèches vertes à droite de la figure III.9(a)) et  $[1,0,0]$  (non présenté), révélant l'existence de défauts dans les plans parallèles à l'interface que nous n'observons pas dans la direction  $[0,0,1]$ .

### 1.3.4 Caractérisation de la phase NiO présente dans les deux films

Sur les deux films SNNO analysés, une phase NiO cubique faces centrées a été mise en évidence par les analyses  $\theta/2\theta$ . Des taches de diffraction supplémentaires ont été identifiées sur nos cartographies et correspondent à la phase NiO (figure III.10 pour SNNO déposé sur STO et III.11 pour SNNO déposé sur LAO).

Dans le cas du film SNNO déposé sur STO, Nous avons observé sur la figure III.6(a) des taches à  $L=3,8$  qui s'apparente à cette phase NiO. Elles sont également présentes sur la carte du réseau réciproque  $K=0$  présentée figure III.10(a). Le plan du réseau réciproque  $L=3,8$  est présenté figure III.10(b). Des taches d'intensité très faible apparaissent localisées au niveau des positions de Bragg de la phase NiO suivant l'axe de zone  $[1,0,0]$ , elles sont mises en évidence par des cercles, l'indexation correspondante est précisée. La phase NiO croit donc avec une orientation préférentielle suivant les relations d'orientations entre NiO et le substrat suivantes :

$$\begin{aligned} [100]_{NiO} & \parallel [100]_{STO} \\ [010]_{NiO} & \parallel [010]_{STO} \end{aligned}$$

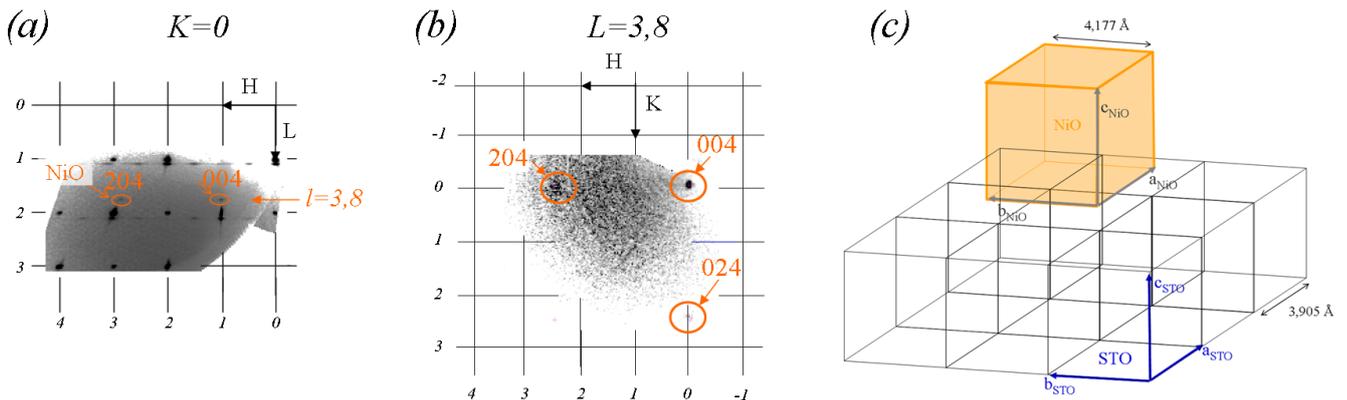


FIG. III.10 – Cartographies du réseau réciproque de SNNO déposé sur STO (a)  $K=0$ ; (b)  $L=3,8$ ; (c) Représentation dans l'espace direct de l'orientation de la phase NiO par rapport à celle du substrat.

La figure III.10(c) représente l'orientation de NiO (phase schématisée par un cube orange) par rapport à STO (cubes noirs). L'orientation de NiO est bien définie, toutefois le désaccord paramétrique entre le substrat et NiO ne permet pas une stabilisation épitaxiale au sens strict mais la croissance du film SNNO sur STO favorise une orientation préférentielle de NiO.

Dans le cas de SNNO déposé sur LAO, des taches supplémentaires sont mises en évidence en orange et en bordeaux sur le plan du réseau réciproque  $K=0$  (figure III.11(a)). Ces taches étaient également présentes dans le plan  $H=0$  (figure III.9(a)), mais nous ne les avons pas mises en évidence par soucis de clarté de la figure. Ces taches ne sont pas alignées avec celles du substrat ce qui caractérise une phase désorientée par rapport à celui-ci. Les plans du réseau réciproque  $L=1,3$  et  $L=2,6$  présentés figure III.11(b) nous permettent d'approfondir ces observations. Les taches obtenues sont très diffuses avec un étalement sur un angle de  $\sim 15^\circ$ , traduisant un grand désordre.

Nous distinguons deux familles de taches que nous pouvons rattacher à la phase NiO cubique faces centrées. Deux axes de zones  $[1,0,1]$  orthogonaux entre eux sont nécessaires pour indexer toutes les taches, quelques indexations sont précisées sur la figure, avec une première orientation appelée “NiO” qui est indexée en bordeaux et la seconde appelée “NiO<sub>90</sub>” en orange. La figure III.11(c) schématise dans l’espace direct les orientations de NiO par rapport au substrat. Elles correspondent à des relations d’orientation entre NiO et LAO de type :

$$\begin{aligned} [100]_{NiO_{90}} \parallel [\bar{1}0\bar{1}]_{NiO} \parallel [100]_{LAO} \\ [0\bar{1}1]_{NiO_{90}} \parallel [\bar{1}01]_{NiO} \parallel [001]_{LAO} \end{aligned}$$

La phase NiO est donc orientée de manière à coordonner les arrêtes du cube NiO et celles du substrat (en pseudo-cubique) avec une rotation aléatoire du cube autour du centre de l’arrête suivant un angle compris entre 0 et 15°. Il existe une texturation de cette phase, mais pas une épitaxie.

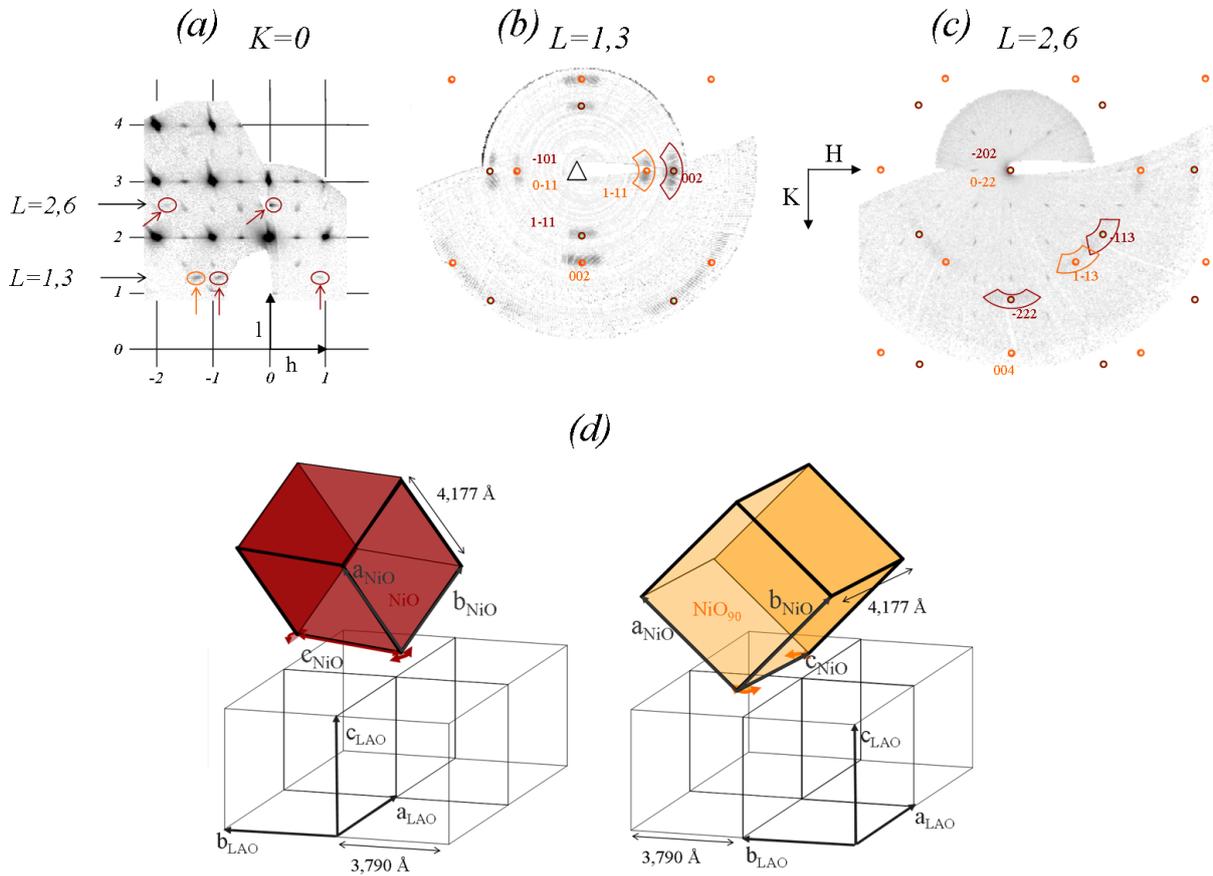


FIG. III.11 – Cartographies du réseau réciproque de SNNO déposé sur LAO (a)  $K=0$ ; (b)  $L=2,6$  et  $L=1,3$ ; (c) représentation dans l’espace direct de l’orientation de la phase NiO par rapport à celle du substrat.

L’origine de la différence de texturation de la phase NiO selon le substrat utilisé sera précisé à la section 4 lors de l’étude en microscopie électronique à transmission.

## 2 Étude de la morphologie de surface

Une première approche globale de nos films par diffraction aux rayons X nous a confirmé la présence d'une phase  $RENiO_3$  épitaxiée mais également l'existence d'impuretés et en particulier la présence de NiO. Ces impuretés sont-elles présentes de façon diffuse dans les films, où sont-elles localisées ? Une étude de la morphologie de surface peut nous renseigner sur l'homogénéité des films à la surface en fonction du substrat et de l'épaisseur des films. Nous avons donc observée par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et par Microscopie à Force Atomique (AFM) l'état de surface de nos films. Dans le cas du MEB, nous avons utilisé les deux modes usuels d'observation selon le but recherché. Le mode dit "secondaire" est associé aux électrons secondaires émis par l'échantillon ; il est sensible à la topographie de surface qui apparaît selon différentes nuances de gris sur l'image. Le second mode dit "rétrodiffusé" consiste à recueillir des électrons rétrodiffusés par l'échantillon et permet d'obtenir une information sur la composition chimique de la surface des films.

Nous verrons dans un premier temps l'effet du substrat, puis ensuite l'effet de l'épaisseur.

### 2.1 Influence du substrat

#### 2.1.1 Étude par microscopie électronique à balayage

La figure III.12 présente les observations au MEB en mode secondaire de la surface des échantillons  $SmNiO_3$  élaborés sur les substrats STO et LAO. Les images présentées sont réalisées sur le même microscope Zeiss Ultra 55 à cathode chaude ("Schottky") que celui utilisé pour les images présentées dans la partie II.4.1.1 (p.58). Les échantillons sont suffisamment conducteurs pour éviter la métallisation de la surface par un film de carbone ou d'or.

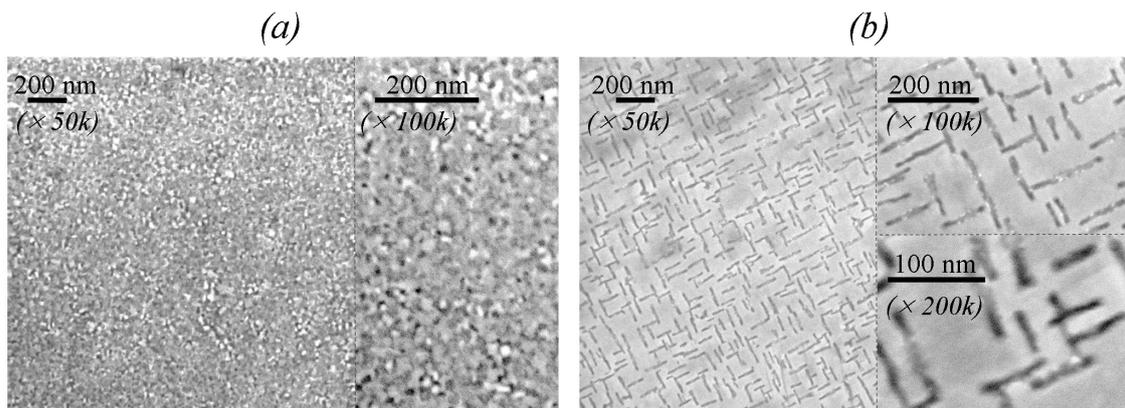


FIG. III.12 – Observations au MEB des échantillons SNO de 17 nm d'épaisseur déposés (a) sur STO et (b) sur LAO.

La morphologie est très différente selon le substrat utilisé :

- dans le cas du film déposé sur STO, le grandissement maximal pour obtenir des images nettes de la surface est de  $\times 100000$ . La morphologie de la surface apparaît homogène,

constituée de nanograins de diamètres  $\sim 20$  nm ; aucun arrangement périodique à grande échelle ne se dessine.

- pour l'échantillon déposé sur LAO, nous avons pu réaliser des images nettes jusqu'à  $\times 200\,000$  (nous verrons dans le chapitre IV que cela est dû à la différence de conductivité électrique entre les films SNO déposés sur LAO ou sur STO). La surface de l'échantillon est très homogène, constituée de deux zones bien distinctes : de grandes surfaces lisses apparaissent en gris claires séparées par des lignes sombres orientées dans deux directions perpendiculaires entre elles. L'ensemble forme ainsi un réseau rectangulaire bien défini à grande échelle avec une répartition aléatoire des longueurs des lignes sombres comprises entre  $\sim 30$  nm et  $\sim 110$  nm. Plusieurs hypothèses peuvent être émises quant à la nature de ces lignes, elles peuvent correspondre :
  - à des zones vides ou en dépression ; les grains rectangulaires de la phase  $SmNiO_3$  épitaxiée de  $\sim 100$  nm de côté auraient coalescés avec du vide ou des joints de grains de plus faibles épaisseurs entre eux (contraste topographique)
  - à des joints de grains Sm-Ni-O cristallographiquement différents correspondant à une (des) phase(s) moins conductrice(s) donc plus sombre(s).

Pour compléter les observations MEB, nous avons réalisé des images par microscopie à force atomique (AFM) afin de quantifier la rugosité de ces films.

### 2.1.2 Observations par microscopie à force atomique

Des observations par cette technique AFM sur deux échantillons SNNO de 50 nm d'épaisseur déposés sur STO et sur LAO sont représentées figure III.13. L'appareil utilisé est un AFM Nanoscope II de Digital Instrument muni d'une pointe commerciale en nitrure de silicium.

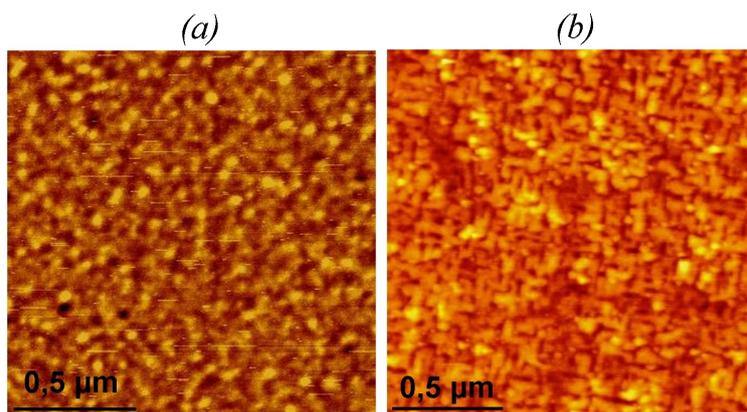


FIG. III.13 – Observations en AFM des films SNNO de 50 nm d'épaisseur déposés (a) sur STO et (b) sur LAO.

Nous observons la même différence de morphologie de surface observée au MEB pour les échantillons SNO de 17 nm d'épaisseur :

- pour les films déposés sur STO, des grains de petites tailles sans orientation préférentielle à longue distance sont observés,

- pour les films déposés sur LAO, le réseau structuré observé au MEB est également visible par AFM mais de manière moins nette.

La rugosité (RMS) mesurée sur ces deux échantillons ne diffère pas de façon significative : les valeurs mesurées sur une surface de  $0,5\mu\text{m}\times 0,5\mu\text{m}$  sont  $\text{RMS}_{\text{SNNO}/\text{STO}} \sim 0,5 \text{ nm}$  et  $\text{RMS}_{\text{SNNO}/\text{LAO}} \sim 0,6 \text{ nm}$  et correspondent donc à 1 à 2 mailles de la phase SNNO.

## 2.2 Influence de l'épaisseur

### 2.2.1 Observations MEB en mode secondaire

La différence de morphologie en fonction du substrat a été clairement observée sur nos échantillons SNO et SNNO de faible épaisseur. Les observations sur la série de films SNNO de différentes épaisseurs déposés sur les deux substrats LAO et STO sont présentées figure III.14 :

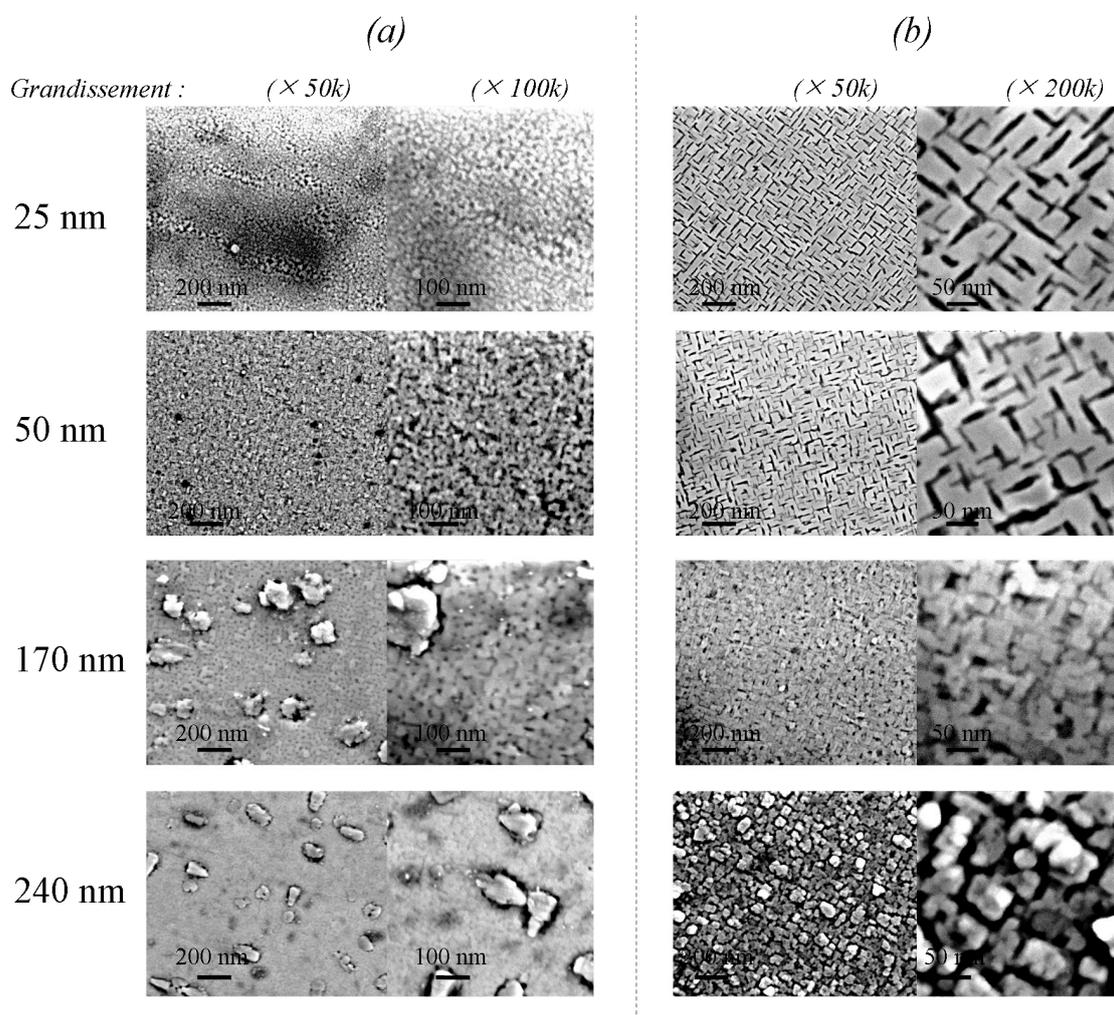


FIG. III.14 – Observations par microscopie électronique à balayage des films SNNO d'épaisseur variable déposés (a) sur STO et (b) sur LAO.

- Pour les films déposés sur STO, aux faibles épaisseurs ( $\leq 50 \text{ nm}$ ), nous retrouvons la morphologie nano-cristallisée déjà observée sur le film SNO. Aux plus fortes épaisseurs

- ( $\geq 170$ nm), nous observons une homogénéisation et un lissage de la surface, des grains de  $\sim 100$  nm de diamètre émergent au dessus de la surface lisse.
- Pour les films déposés sur LAO, nous retrouvons aux faibles épaisseurs ( $\leq 50$  nm) la structure lisse, cohérente et agencée suivant un réseau rectangulaire à grande échelle. Pour le film de 170 nm d'épaisseur, la cohérence du film se dégrade ; la morphologie garde encore la structure en réseau rectangulaire mais elle apparaît moins lisse et est ainsi moins bien définie. Pour la plus grande épaisseur (240 nm), le réseau carré est décomposé en gros grains rectangulaires de côtés compris entre 50 et 100 nm.

### 2.2.2 Observations MEB en mode rétrodiffusé

Une autre technique d'observation au MEB en mode rétrodiffusé nous permet d'observer un contraste chimique en surface à condition que les éléments constitutifs de chaque phase présentent une grande différence de masse d'une phase à l'autre. Un détecteur spécifique recueille les électrons rétrodiffusés mais pas les électrons secondaires émis par l'échantillon sous l'effet du faisceau d'électrons incidents. La contribution de la topographie est très fortement atténuée. Nous comparons, figure III.15, les observations en modes secondaire et rétrodiffusé sur la même zone d'échantillons SNNO d'épaisseurs 240 nm et 25 nm déposés sur LAO.

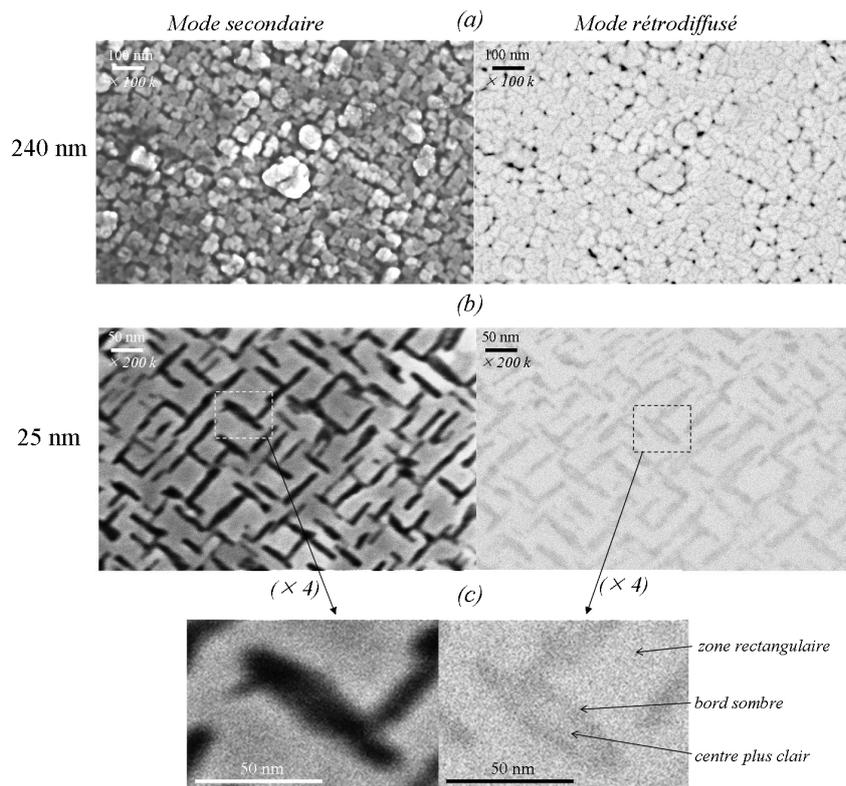


FIG. III.15 – Observations du contraste chimique au MEB de films SNNO déposés sur LAO : mode secondaire (images de gauche) et mode rétrodiffusé (images de droite) des films (a) de 240 nm et (b) de 25 nm d'épaisseur. (c) Agrandissement sur une ligne sombre de l'échantillon de 25 nm d'épaisseur.

Dans le cas du film le plus épais (figure III.15(a)), les grains apparaissent avec la même nuance de gris dans le mode d'observation "rétrodiffusé" (figure de droite), montrant une bonne

homogénéité chimique entre les grains. Les joints de grains apparaissent très sombres; ils peuvent être de nature chimique différente et être constitués majoritairement de NiO mais on ne peut pas exclure que le contraste sombre ne provienne simplement de la topographie.

Dans le cas du film le plus fin (figure III.15(b)), les zones rectangulaires apparaissent, dans le mode rétrodiffusé, à la même nuance de gris, suggérant une bonne homogénéité chimique. Les lignes sombres qui séparent ces zones rectangulaires apparaissent dans une nuance de gris plus sombre. L'agrandissement sur une de ces lignes sombres (figure III.15(c)) montre une différence de gris entre le bord de ces lignes et l'intérieur. Nous sommes ici à la limite de la résolution du microscope mais la différence de contraste est visible. La nuance de gris à l'intérieur s'accorde avec celles des zones rectangulaires, révélant donc une composition chimique proche entre ces deux zones. La composition chimique au bord des lignes pourrait correspondre à une phase constituée d'élément plus léger telle que la phase NiO déjà observée en diffraction des rayons X dans la partie III.1.

Des observations en mode "rétrodiffusé" ont été également réalisées sur l'échantillon SNNO déposé sur STO d'épaisseur 240 nm, (figure III.16). Une surface lisse et organisée constitue le fond de l'image en mode secondaire avec des grains émergeant en surface. Le mode rétrodiffusé aplani les effets de topographie, les "gros" grains se fondent dans le fond continu de l'image et gardent la même nuance de gris; la composition chimique de ces "gros grains" est donc homogène et analogue au reste de la surface. En revanche, la surface lisse apparaît tachetée avec des points noirs répartis sur toute la surface en mode rétrodiffusé alors que cette surface apparaît homogène en contraste en mode secondaire; un agrandissement sur la même zone de l'image est présenté figure III.16(c), deux points sombres sont indiqués sur l'image réalisée en mode rétrodiffusé, le même endroit est indiqué par des flèches blanches sur l'image réalisée en mode secondaire. Les points sombres caractérisent la présence d'éléments plus légers par rapport au reste du matériau, il pourrait donc s'apparenter à des cristaux de NiO.

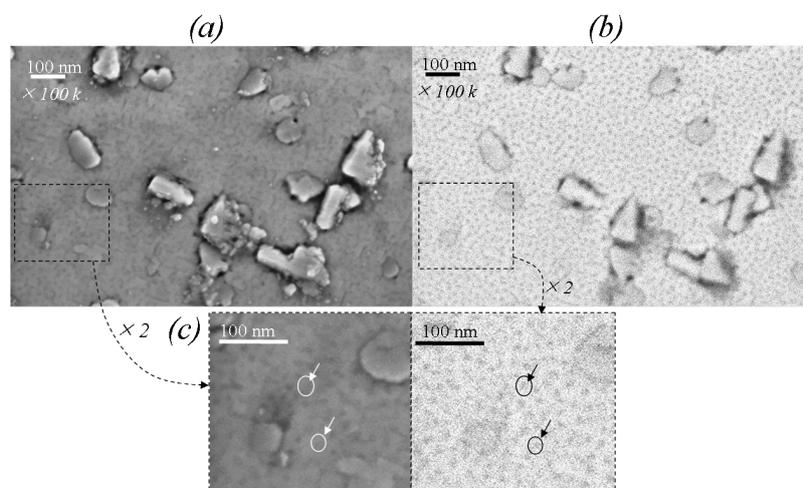


FIG. III.16 – Observations du contraste chimique au MEB du film SNNO de 240 nm d'épaisseur déposé sur STO (a) en mode secondaire et (b) en mode rétrodiffusé; (c) agrandissement sur la même zone de l'image dans les deux modes d'observations.

### 3 Étude des contraintes en fonction de l'épaisseur

dans cette section, nous nous intéressons dans un premier temps à l'évolution avec l'épaisseur des films du paramètre de maille perpendiculaire à l'interface ; les analyses sont réalisées par diffraction des rayons X en géométrie de Bragg-Brentano au LMGP. Dans un second temps, nous détaillerons une étude menée dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface (SPCTS) de Limoges où des travaux de diffraction aux rayons X haute résolution ont été réalisés sur les échantillons SNO et SNO\* déposés sur STO et complétés par des analyses réalisées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) de Grenoble. Ils ont fait l'objet d'une partie des travaux de thèse de Florine Conchon [56].

#### 3.1 Évolution du paramètre de maille $a_{\perp}$ avec l'épaisseur

Les pics de diffraction du plan  $004$  des substrats se situent à  $2\theta=108,78^\circ$  pour LAO et  $2\theta=104,19^\circ$  pour STO. Des analyses par diffraction aux rayons X en géométrie de Bragg-Brentano ont été réalisées dans une gamme d'angle  $2\theta$  comprise entre  $95^\circ$  et  $115^\circ$  avec un temps de comptage par pas plus grand (10 s au lieu de 6 s) par rapport aux analyses en  $\theta/2\theta$  présentées en début de ce chapitre (section III.1.1). Nous avons déjà vu que les films sont épitaxiés impliquant la diffraction des familles de plan  $(00\ell)$  à des angles proches de ceux de la famille  $(00\ell)$  des substrats. L'analyse aux grands angles permet de mieux séparer les pics.

La figure III.17 regroupe les diagrammes de diffraction  $\theta/2\theta$  obtenus pour  $95^\circ < 2\theta < 115^\circ$  sur les films SNO, SNO\*, SNNO et NNO déposés sur LAO et STO.

Nous déduisons des diffractogrammes  $\theta/2\theta$  la distance inter réticulaire ( $d_{004}$ ) entre les plans parallèles à l'interface du substrat grâce à la loi de Bragg. Nous obtenons ainsi directement la valeur du paramètre de maille perpendiculaire à l'interface du substrat en appliquant les équations (III - ii).

$$\begin{cases} \frac{1}{d^2} = \frac{h^2+l^2+k^2}{a^2} \\ a_{\perp} = 4.d_{004} = \frac{2.\lambda}{\sin(\frac{2\theta}{2})} \end{cases} \quad \text{(III - ii)}$$

Nous remarquons une évolution du paramètre de maille  $a_{\perp}$  dans le cas des films sur-stœchiométrique en samarium SNO\* :  $a_{\perp}$  diminue avec l'épaisseur jusqu'à une épaisseur limite. Ces films sont donc contraints à l'interface et se relaxent avec l'épaisseur. Cette évolution n'est pas observée dans les autres cas (SNNO et NNO).

L'incertitude liée à l'appareil est de  $0,04^\circ$ , si nous ajoutons l'incertitude liée à la lecture, on peut estimer à  $0,005\text{\AA}$  l'incertitude sur le paramètre de maille  $a_{\perp}$ .

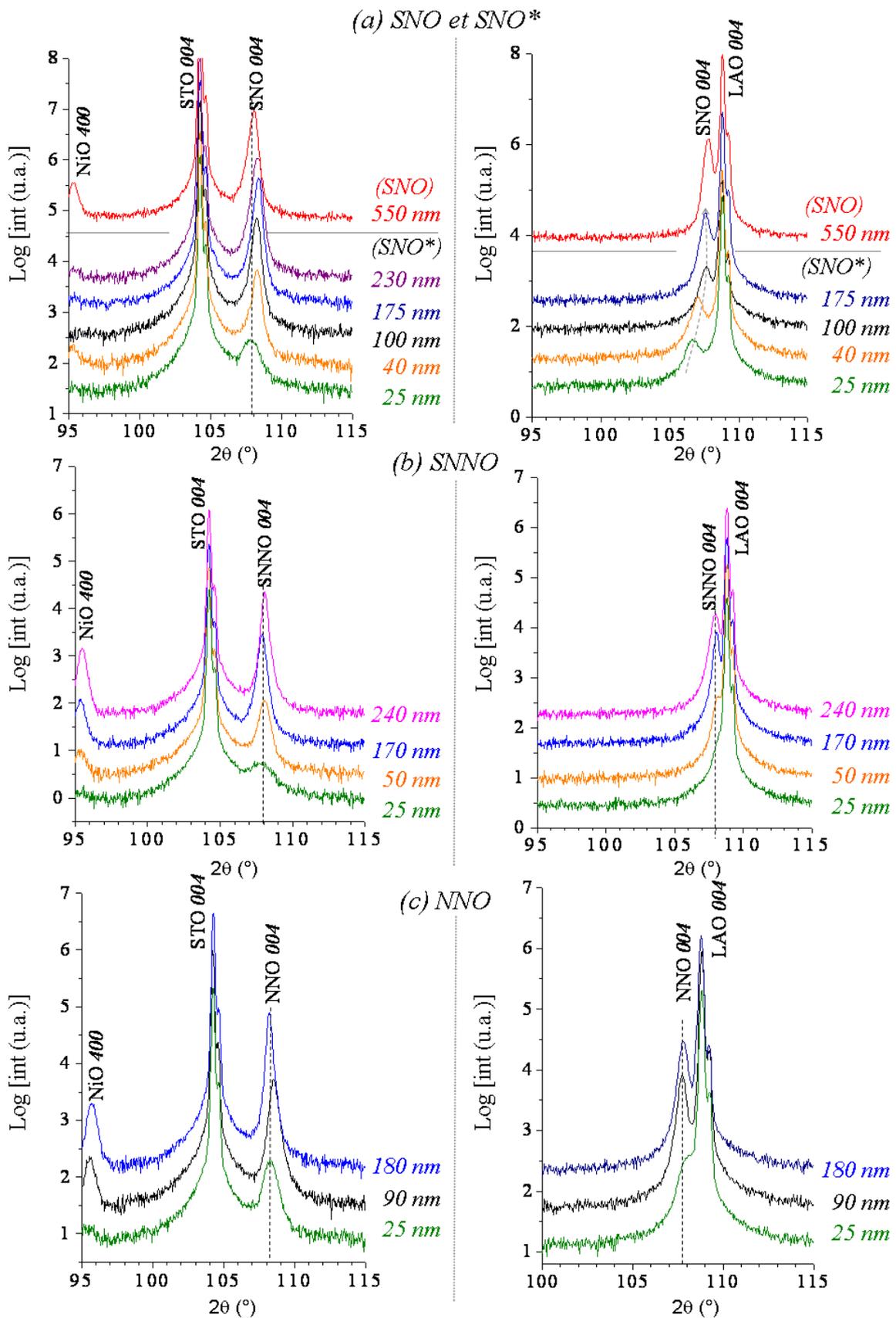


FIG. III.17 – Diagrammes de diffractions pour  $2\theta$  compris entre  $95^\circ$  et  $115^\circ$  sur les films (a)  $Sm_{1.4}NiO_{3+\delta}$  (*SNO*\*) et  $SmNiO_3$  (*SNO*), (b)  $Sm_{0.6}Nd_{0.4}NiO_3$  (*SNNO*), et (c)  $NdNiO_3$  (*NNO*) déposés sur  $SrTiO_3$  (*STO*) (à gauche) et sur  $LaAlO_3$  (*LAO*) (à droite). Les épaisseurs des films sont précisées à droite de chaque diagramme.

L'approche quantitative des analyses par diffraction aux rayons X est donnée dans le tableau III.6 où la position de l'angle  $2\theta$  observée et la valeur déduite des paramètres de maille de chaque échantillon sont précisées. La déformation du film ( $\epsilon_{\perp}$ ) est calculée suivant l'équation (III - iii) :

$$\epsilon_{\perp} = \frac{(a_{\perp} - a_{th})}{a_{th}} \quad (\text{III - iii})$$

avec  $a_{th}$  le paramètre de la "petite" maille pseudo-monoclinique du composé massif considéré\*.

Substrat		STO ( $2\theta=104,19^{\circ}$ $a_{\perp}=3,905 \text{ \AA}$ )			LAO ( $2\theta=108,78^{\circ}$ $a_{\perp}=3,790 \text{ \AA}$ )		
films	épaisseur	$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	$a_{\perp}$ ( $\text{\AA}$ )	$\epsilon_{\perp}$ (%)	$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	$a_{\perp}$ ( $\text{\AA}$ )	$\epsilon_{\perp}$ (%)
SNO*	25 nm	107,72	3,815	+0,29	106,58	3,843	+1,02
	40 nm	108,19	3,804	0	106,98	3,833	+0,76
	100 nm	108,16	3,805	+0,02	107,59	3,818	+0,37
	175 nm	108,26	3,802	-0,05	107,54	3,819	+0,39
	230 nm	108,22	3,803	-0,03	-	-	-
SNO	550 nm	107,95	3,810	+0,16	107,73	3,815	+0,29
SNNO	25 nm	107,83	3,812	+0,17	108,01	3,808	+0,05
	50 nm	108,02	3,808	+0,05	108,02	3,808	+0,05
	170 nm	107,86	3,812	+0,15	108,01	3,808	+0,05
	240 nm	108,03	3,808	+0,05	107,90	3,811	+0,13
NNO	25 nm	108,22	3,803	-0,05	107,85	3,812	+0,10
	90 nm	108,50	3,797	-0,21	107,69	3,816	+0,21
	180 nm	108,14	3,805	0	107,78	3,814	+0,16

TAB. III.6 – Valeurs des paramètres de maille pseudo-cubique des substrats, comparaison avec les valeurs expérimentales du paramètre perpendiculaire à l'interface film/substrat ( $a_{\perp}$ ) déduites des diagrammes de diffraction réalisés pour  $2\theta$  compris entre  $95^{\circ}$  et  $115^{\circ}$ , détermination de la déformation perpendiculaire à l'interface par rapport aux matériaux massifs correspondants ( $\epsilon_{\perp}$ ).

Afin de comparer nos résultats avec les valeurs des matériaux massifs correspondant, nous rappelons les caractéristiques structurales des composés en massifs SNO, SNNO et NNO dans le tableau III.7. Les paramètres de mailles sont donnés suivant la structure orthorhombique du groupe d'espace  $Pnma$  et suivant la "petite" maille pseudo-monoclinique correspondante. Les paramètres théoriques de la "petite" maille pseudo-monoclinique et pseudo-cubique sont calculés à partir de la valeur des paramètres orthorhombiques des matériaux massifs et selon l'équation définie dans le chapitre I, section 1.1, rappelé ici par l'équation (III - iv) :

$$\begin{aligned} a_{pm} = c_{pm} &= 1/2 \times c_o \sqrt{1 + \left(\frac{a_o}{c_o}\right)^2} \\ b_{pm} &= 1/2 \times b_o \\ a_{pc} &= \sqrt[3]{\frac{a_o}{\sqrt{2}} \times \frac{b_o}{2} \times \frac{c_o}{\sqrt{2}}}. \end{aligned} \quad (\text{III - iv})$$

\* Le choix du paramètre pseudo-monoclinique de référence pour la valeur de  $a_{th}$  (entre  $a_{pm}$  ou  $b_{pm}$ ) dépend des résultats obtenus, nous avons minimiser au maximum les déformations par rapport à la structure théorique, donc par conséquent,  $\epsilon_{\perp}$  a été calculée de façon à obtenir la valeur la plus faible.

	Paramètre de maille	SNO	SNNO	NNO
maille orthorhombique	$a_o$	5,433 Å	5,410 Å	5,382 Å
groupe d'espace	$b_o$	7,565 Å	7,583 Å	7,610 Å
Pnma	$c_o$	5,327 Å	5,350 Å	5,389 Å
facteur de tolérance	t	0,894	0,902	0,915
“petite” maille	$a_{pm}=c_{pm}$	3,804 Å	3,806 Å	3,808 Å
pseudo-monoclinique	$b_{pm}$	3,782 Å	3,791 Å	3,805 Å
“petite” maille	$a_{pc}$	3,796 Å	3,800 Å	3,807 Å
désaccord paramétrique	$a_{pm}=c_{pm}$	+ 2,65 %	+ 2,60 %	+ 2,54 %
avec STO	$b_{pm}$	+ 3,25 %	+ 3,01 %	+ 2,63 %
( $a_{STO}=3,905$ Å)	$a_{pc}$	+ 2,87 %	+ 2,76 %	+ 2,57 %
désaccord paramétrique	$a_{pm}=c_{pm}$	- 0,37 %	- 0,42 %	- 0,47 %
avec LAO	$b_{pm}$	+ 0,21 %	- 0,03 %	- 0,39 %
( $a_{LAO}=3,790$ Å)	$a_{pc}$	-0,16 %	-0,26 %	-0,45 %

TAB. III.7 – Paramètres de maille des composés  $SmNiO_3$  (SNO) (d'après [60]),  $Sm_{0,6}Nd_{0,4}NiO_3$  (SNNO),  $Sm_{0,35}Nd_{0,65}NiO_3$  (NSNO) (d'après [80, 85]) et  $NdNiO_3$  (NNO) (d'après [59]) sous forme de matériaux massifs à température et pression ambiante décrits suivant le groupe d'espace Pnma dans une structure orthorhombique et suivant les structures des “petites” mailles pseudo-monocliniques et pseudo-cubiques correspondantes ; désaccords paramétriques avec les deux substrats LAO et STO.

Selon la composition des films, nous observons différentes évolutions de la structure avec l'épaisseur :

SNO\* Sur LAO, une diminution du paramètre de maille  $a_{\perp}$  est observée avec l'épaisseur ce qui est cohérent avec une relaxation progressive des contraintes exercées par le substrat sur la phase épitaxiée ; l'épaisseur critique au-delà de laquelle  $a_{\perp}$  est stable, est d'environ 100 nm.

Sur STO, une diminution de  $a_{\perp}$  est observée entre les films de 25 nm et 40 nm puis le paramètre reste constant ; cette évolution est surprenante car elle se produit dans le même sens que sur LAO (diminution de  $a_{\perp}$ ) alors que les contraintes exercées par le substrat doivent logiquement être opposées entre LAO et STO (contraintes planaires compressives pour LAO et extensives pour STO). Nous verrons dans le paragraphe suivant (3.2) qu'une simple analyse mécanique de l'évolution de SNO\* sur STO ne suffit pas pour comprendre l'évolution de la structure des films avec l'épaisseur.

SNNO Le paramètre  $a_{\perp}$  est constant avec l'épaisseur des films et les valeurs de  $a_{\perp}$  sont, aux incertitudes de mesure près, identiques sur STO ou sur LAO avec  $a_{\perp} \simeq 3,810$  Å. Ces résultats suggèrent l'absence d'influence du substrat sur la structure des

films, résultat plutôt surprenant. Des mesures complémentaires sur des réflexions hors spéculaire seraient nécessaires pour clarifier ces données de diffraction.

**NNO** Sur LAO,  $a_{\perp}$  est significativement plus grand que sur STO ( $a_{\perp-LAO} = 3,812 \text{ \AA}$  et  $a_{\perp-STO} = 3,803 \text{ \AA}$ ) mais aucune évolution claire n'est observée avec l'épaisseur. Sur les trois compositions analysées dans cette partie, NNO est la plus proche d'une structure cubique puisque les paramètres  $a_{pm} = c_{pm} = 3,808 \text{ \AA}$  et  $b_{pm} = 3,805 \text{ \AA}$  sont très proches l'un de l'autre. Les paramètres  $a_{\perp}$  mesurés sur ces diffractogrammes s'accordent qualitativement bien avec la déformation mécanique attendue : sur LAO ( $a_{LAO} = 3,791 \text{ \AA}$ ), la déformation planaire de NNO est compressive conduisant à une déformation extensive dans la direction de croissance, la situation étant inversée sur STO.

**SNO** Dans le cas des films de faibles épaisseurs (17 nm et 24 nm), aucun signal n'est observé car l'intensité des rayons X diffractés par ces films est trop faible, seules les raies du substrat sont visibles. Nous n'avons par conséquent pas d'éléments de comparaison en fonction de l'épaisseur pour les films SNO. Notons cependant l'absence d'effet significatif en fonction du substrat comme dans le cas des films SNNO. Le paramètre ( $a_{\perp} \simeq 3,812 \text{ \AA}$ ) est légèrement supérieur aux paramètres de la maille théorique dans les deux cas suggérant que ces films sont légèrement contraints dans le plan quel que soit le substrat. Cependant, nous verrons dans la section suivante (cf. 3.2) que la mesure des paramètres de maille parallèles au plan de l'interface  $a_{\parallel}$  dans le cas du film SNO déposé sur STO ne corrobore pas cette hypothèse.

## 3.2 Études structurales hautes résolutions des films $SmNiO_3$ déposés sur $SrTiO_3$

### 3.2.1 Montage expérimental

L'état des contraintes des couches a été évalué par cartographie de l'espace réciproque à l'aide de deux techniques.

La première, mise en oeuvre sur la ligne ID32 de l'ESRF, est une technique de diffraction en incidence rasante qui donne une information sur la surface des couches.

La seconde technique, réalisée au SPCTS à Limoges, explore les contraintes moyennes à travers toute l'épaisseur des couches. Le diffractomètre utilisé a été conçu et réalisé au SPCTS à Limoges [102]. Il est représenté figure III.18. Il est constitué d'une anode de cuivre tournante ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ); le faisceau divergent issu de cette source irradie un monochromateur à quatre réflexions qui améliore la qualité du faisceau avec une divergence angulaire équatoriale ( $\Delta\theta = 12''$  d'arc) et une dispersion spectrale ( $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-4}$ ) très faible. L'échantillon est positionné sur un porte-échantillon cinq axes permettant de l'orienter avec une précision au millième de degré. Les faisceaux diffractés sont collectés par un détecteur courbe à localisation spatiale.

Une cartographie complète est obtenue par une série de  $\omega - scan$  pour différentes valeurs de  $2\theta$ . La forme du nœud est décrite dans un repère  $(\omega, 2\theta)$  qui est ensuite converti dans un plan

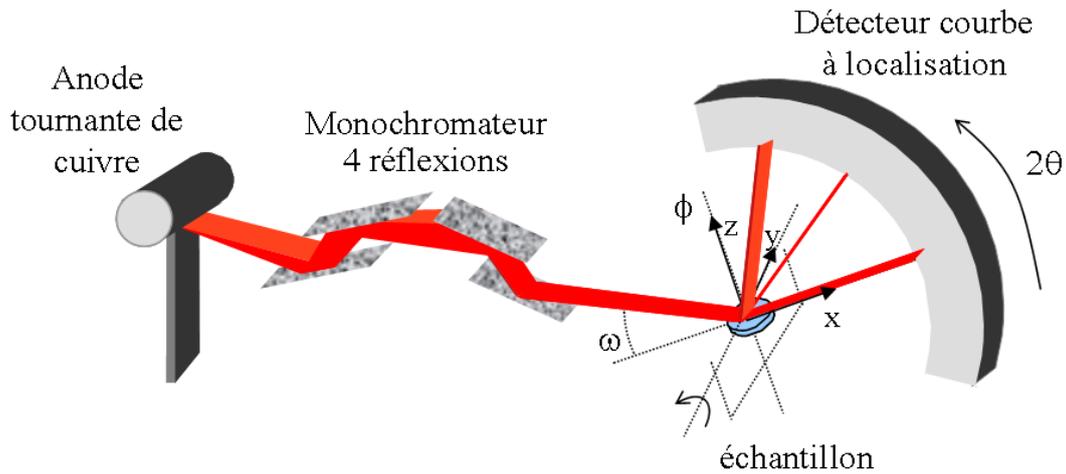


FIG. III.18 – Schéma du montage de diffraction utilisé au laboratoire SPCTS de Limoges.

décrit par les indices de Miller HKL. Ce montage fournit une image complète de la distribution d'intensité dans le réseau réciproque beaucoup plus précise que les cartographies du réseau réciproque réalisé précédemment (partie III.1.3). Le temps d'analyse pour une cartographie complète étant très long, les mesures se limitent à une zone restreinte du réseau réciproque comprenant un nœud judicieusement choisi relatif à un plan du substrat et le plan équivalent relatif au film. La position et la forme des nœuds traduisent les déformations du réseau du film par rapport à celui du substrat.

### 3.2.2 Cartographies, contraintes et relaxations

La traduction du jeu des contraintes entre le film et le substrat est schématisée figure III.19.

Les coordonnées relatives au réseau réciproque sont indiquées par des astérisques ; les paramètres de maille parallèles à l'interface du film sont notés  $a_{\parallel SNO}$  et le paramètre de maille perpendiculaire  $a_{\perp SNO}$ , les exposants  $c$  et  $r$  se réfèrent à l'état de contrainte du film avec  $c$  pour contraint et  $r$  pour relaxé.

Nous avons vu précédemment que les films SNO sont stabilisés par hétéro-épitaxie sur STO, impliquant une déformation du film par rapport à la structure théorique d'un matériau massif pour s'adapter à la structure du substrat. Dans le cas d'un film complètement contraint, les paramètres de maille dans le plan du film sont égaux à ceux du substrat. On s'attend à une compensation des contraintes existantes au niveau de l'interface par une diminution du paramètre de maille perpendiculaire à l'interface au sein du matériau. Les déformations de la structure du film se traduisent alors par un alignement des nœuds du film et du substrat dans la direction  $[00L]$  (perpendiculaire à l'interface) du réseau réciproque (figure III.19(a)). Lorsque l'influence de l'interface diminue, le film a alors tendance à revenir à sa configuration la plus stable c'est à dire correspondante à celle du matériau massif thermodynamiquement plus stable. Le cas limite correspond au film entièrement relaxé (figure III.19(b)). La relaxation complète des contraintes entraîne une diminution des paramètres de mailles du film dans le

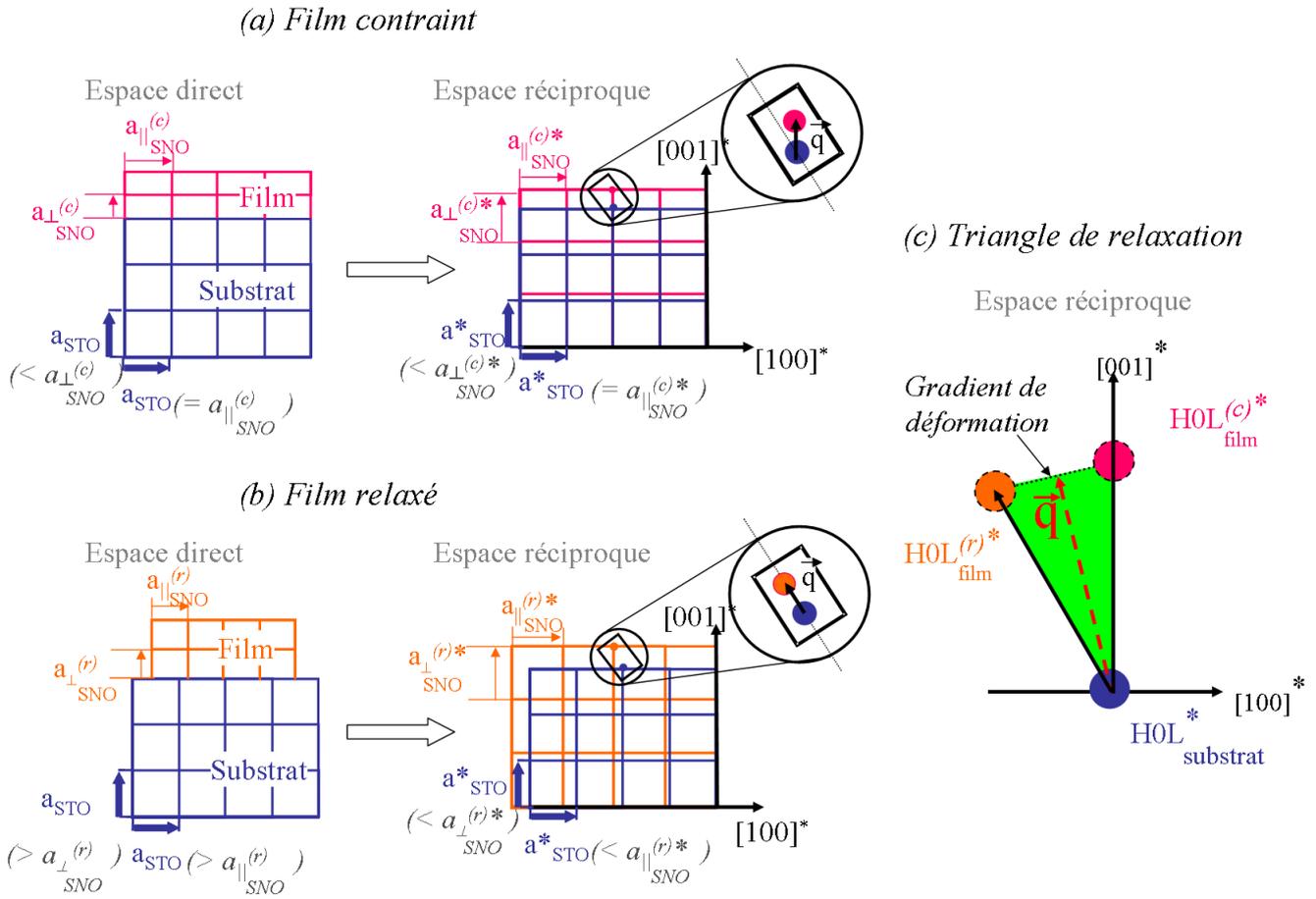


FIG. III.19 – Schéma des contraintes appliquées aux films par le substrat dans l'espace direct et sa traduction dans l'espace réciproque (a) cas des films complètement contraints et (b) cas des films entièrement relaxés. (c) triangle de relaxation caractérisant le degré de contrainte d'un film dans l'espace réciproque. Le cercle bleu correspond à la position des pics de Bragg du plan HOL du substrat, les cercles roses et oranges aux positions de diffraction du plan HOL du film complètement contraint (en rose) ou relaxé (en orange). Le vecteur  $\vec{q}$  correspond à la position de diffraction du plan HOL du film dans un état de contrainte intermédiaire.

plan compensé par une augmentation de celui qui est perpendiculaire à l'interface ; ce qui se traduit par une géométrie des deux réseaux réciproques différente dans toutes les directions.

Les déformations réelles du film sont généralement situées entre ces deux cas. Le décalage des noeuds du film par rapport au substrat est en réalité graduel en fonction de l'influence des contraintes et la densité de défauts accompagnant ces contraintes. Le vecteur ( $\vec{q}$ ) séparant le noeud du film de celui du substrat caractérise ces déformations. Son orientation et sa norme sont limitées par le périmètre du triangle de relaxation dessiné en vert sur la figure III.19(c). Les deux cas extrêmes correspondent dans le plan du réseau réciproque  $K=0$  aux sommets de ce triangle (film complètement contraint : noeud  $HOL_{film}^{(c)*}$ , film entièrement relaxé : noeud  $HOL_{film}^{(r)*}$  et le troisième sommet : noeud du substrat  $HOL_{substrat}^*$ ).

### 3.2.3 Résultats expérimentaux

L'étude des paramètres de maille parallèle à l'interface ( $a_{\parallel}$ ) a été réalisée au synchrotron sur la ligne de lumière ID32 de l'ESRF. La source et le détecteur sont placés en incidence rasante afin d'obtenir la distance inter-réticulaire entre les plans perpendiculaires à l'interface. L'étude a été portée sur le plan (400) (en pseudo-cubique) des films SNO\* d'épaisseurs 5 nm, 25 nm, 40 nm et 175 nm déposé sur STO, les résultats sont présentés figure III.20.

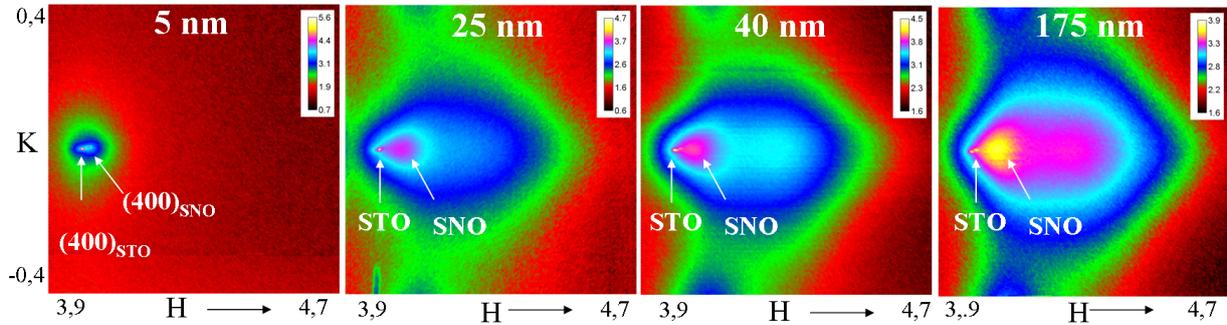


FIG. III.20 – Cartographies en incidence rasante réalisées à l'ESRF sur la ligne ID32, étude du plan 400 des films SNO\* de 5 nm, 25 nm, 40 nm et 175 nm déposé sur STO.

Nous constatons que pour la plus petite épaisseur (5 nm), les nœuds (400) de SNO et du substrat sont superposés, la couche est donc complètement contrainte sur STO.

Dans le cas des films plus épais, les nœuds des films et du substrat sont dissociés et la distance entre ces nœuds reste constante quelque soit l'épaisseur. Ils sont donc fortement relaxés en surface dès 25 nm et au delà.

Pour observer les déformations dans le plan perpendiculaire simultanément au plan parallèle à l'interface, il est nécessaire d'observer un nœud asymétrique du film non co-linéaire avec les axes du plan soit un nœud relatif à un plan (HOL). Les plans  $(\bar{1}03)$  du film SNO de 550 nm d'épaisseur et les films SNO\* de 25 nm, 40 nm, 100 nm et 175 nm d'épaisseur déposés sur STO ont été étudiés avec le diffractomètre tridimensionnel du SPCTS. Les résultats relatifs au plan du réseau réciproque  $K=0$  sont présentés figure III.21 (les plans du réseau  $H=0$  sont équivalents).

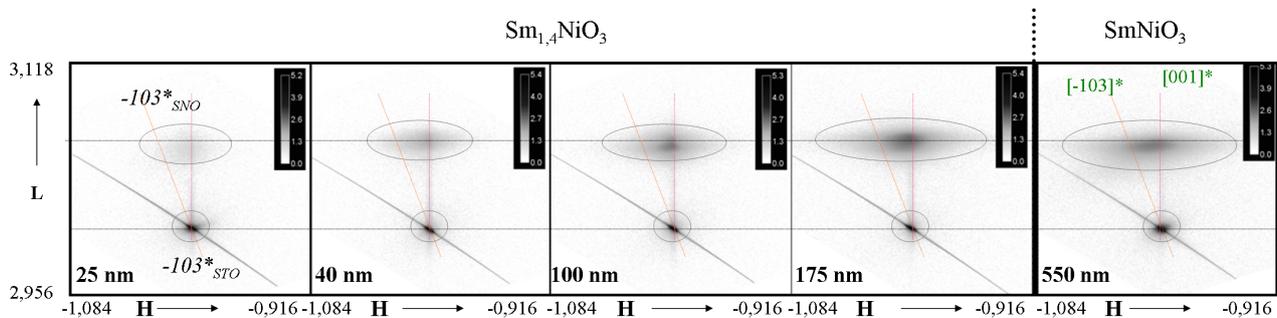


FIG. III.21 – Cartographie de plan  $(\bar{1}03)$  réalisées sur les films SNO\* de 25 nm, 40 nm, 90 nm et 190 nm et sur le film SNO de 550 nm d'épaisseur déposés sur STO.

L'approche qualitative des cartographies ( $\bar{1}03$ ) révèle un élargissement transversal diffus suivant la direction  $[100]^*$  du nœud du film avec l'épaisseur, traduisant une relaxation des contraintes dans le plan. Théoriquement, la relaxation des contraintes dans le plan doit s'accompagner d'une augmentation du paramètre de maille perpendiculaire  $a_{\perp}$  à l'interface liée à la diminution de  $a_{\parallel}$ .

L'approche quantitative des mesures par diffraction haute résolution montre une évolution du paramètre de maille parallèle à l'interface de 3,905 à 3,897 Å avec l'épaisseur (entre 25 nm et 175 nm) pour les films SNO\*. Dans le cas du film SNO de 550 nm, le paramètre de maille parallèle à l'interface est de 3,876 Å. Dans tous les cas, la valeur du paramètre de maille est supérieure à la valeur théorique du matériau massif ( $a_{pc-SNO}=3,798$  Å), preuve que les films restent contraints quelle que soit leur épaisseur. La relaxation de ce paramètre par rapport au substrat se calcule à partir de l'équation (III - v), les valeurs de  $R_{\parallel}$  obtenues pour chacun des films sont reportées dans le tableau III.8.

$$R_{\parallel} = \frac{a_{\parallel} - a_{STO}}{a_{STO}} \quad (\text{III - v})$$

La déformation  $\epsilon_{\parallel}$  des films d'épaisseur supérieure à 25 nm par rapport à celui de 25 nm d'épaisseur correspond à la relaxation  $R_{\parallel}$  que nous avons calculé. La déformation du paramètre de maille perpendiculaire à l'interface  $\epsilon_{\perp}$  des autres films SNO\* par rapport à celui de 25 nm d'épaisseur est calculé d'après les analyses réalisées par diffraction aux rayons X en géométrie de Bragg-Brentano sur le plan 004, présenté dans la section III.3.1 et suivant l'équation (III - vi) :

$$\epsilon_{\perp} = \frac{a_{\perp} - 3,815}{3,815} \quad (\text{III - vi})$$

Les valeurs de  $\epsilon_{\perp}$  obtenues sont reportées dans le tableau III.8.

Composé	SNO*				SNO
Épaisseur (nm)	25	40	100	175	550
$a_{\parallel}$ (Å)	3,905	3,902	3,900	3,897	3,876
$R_{m-\parallel} = \epsilon_{\parallel}$ (%)	0	-0,07	-0,13	-0,20	-0,74
$a_{\perp}$ (Å)	3,815	3,804	3,805	3,802	3,810
$\epsilon_{\perp}$ (%)	0	-0,29	-0,26	-0,34	

TAB. III.8 – Paramètres de maille parallèles à l'interface, relaxation des contraintes à l'interface et déformations par rapport au film SNO\* de 25 nm d'épaisseur des films SNO\* déposés sur STO.

Dans le cas d'une relaxation mécanique homogène des contraintes, la déformation du paramètre de maille perpendiculaire à l'interface  $\epsilon_{\perp}$  doit évoluer de façon proportionnelle à la déformation du paramètre de maille parallèle à l'interface  $\epsilon_{\parallel}$  suivant l'équation (III - vii) :

$$\epsilon_{\perp} = \frac{-2\nu}{1 - \nu} \cdot \epsilon_{\parallel} \quad (\text{III - vii})$$

où  $\nu$  est le coefficient de poisson de  $\text{SmNiO}_3$ . Cependant, d'après les diagrammes de diffraction aux rayons X, nous n'observons pas une évolution avec l'épaisseur de la déformation du paramètre de maille  $a_{\perp}$  des films  $\text{SNO}^*$  (d'épaisseur supérieure à 40 nm) proportionnelle à celle des paramètres de maille  $a_{\parallel}$  comme le montre la figure III.22. L'équation (III - vii) ne s'applique donc pas dans le cas des films  $\text{SNO}^*$ .

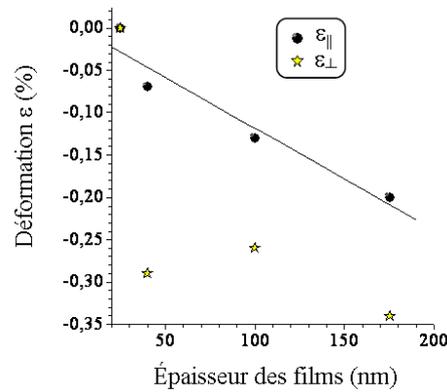


FIG. III.22 – Déformation des films  $\text{SNO}^*$  déposés sur  $\text{STO}$  par rapport au film de 25 nm d'épaisseur.

Une légère relaxation dans le plan de l'interface existe dans le cas des films  $\text{SNO}^*$  mais n'est pas compensée par une relaxation mécanique suivant l'axe perpendiculaire à l'interface. D'autres mécanismes sont donc à considérer. Des relaxations d'origine chimique peuvent être envisagées comme par exemple un effet de la stoechiométrie, en particulier en oxygène dans les composés (phénomène courant dans les pérovskites [5]), mais nous ne pouvons pas vérifier cette hypothèse, car les analyses WDS donnent des résultats avec une erreur trop importante sur les éléments légers comme l'oxygène, erreur accrue dans notre cas par la présence d'un substrat de type oxyde.

Nous ne pouvons pas comparer le cas du film  $\text{SNO}$  de 550 nm d'épaisseur avec les autres films car la chimie n'est pas la même. Nous remarquons que ce film n'est pas entièrement relaxé, car le paramètre de maille parallèle à l'interface mesuré est supérieur au paramètre de maille théorique. Cependant, la déformation du paramètre perpendiculaire à l'interface  $a_{\perp}$  que nous observons ne s'accorde pas avec l'équation (III - vii), car nous nous attendions à une diminution du paramètre de maille  $a_{\perp}$  alors que nous observons une augmentation de ce paramètre. D'autres phénomènes de relaxation doivent donc être considérés.

Les films déposés sur  $\text{LAO}$  n'ont pas pu être analysés par diffraction aux rayons X haute résolution. Le substrat est maclé à température ambiante, ce qui provoque un dédoublement de ses pics de diffractions rendant impossible une mesure absolue, le signal issu du substrat étant pris comme référence.

## 4 Études locales par microscopie électronique à transmission

Des observations en microscopie électronique à transmission (TEM) ont été réalisées afin de mieux comprendre la nature des différentes phases repérées par diffractions aux rayons X (section 70) et par microscopie électronique à balayage (cf. section 2). Le microscope utilisé est un TEM JEOL 2011 200 keV avec filament  $LaB_6$ . Les lames minces sont préparées en coupe transverse par polissage mécanique tripode jusqu'à une épaisseur de 10  $\mu m$  puis amincis par un faisceau d'ions Argon à l'aide d'un amincisseur ionique PIPS GATAN.

### 4.1 Film mince de $SmNiO_3$ déposé sur $SrTiO_3$

La figure III.23(a) présente une image réalisée en champ clair en vue transverse (axe de zone  $[1,0,0]$ ) du film SNO déposé sur STO, la figure III.23(b) présente une image réalisée en plus fort grandissement (ceux -ci sont précisés en dessous de chacune des images). La figure III.23(c) présente l'image haute résolution (HREM) de l'interface SNO sur STO  $[1,0,0]$ . Le film a une épaisseur de  $24 \pm 3$  nm.

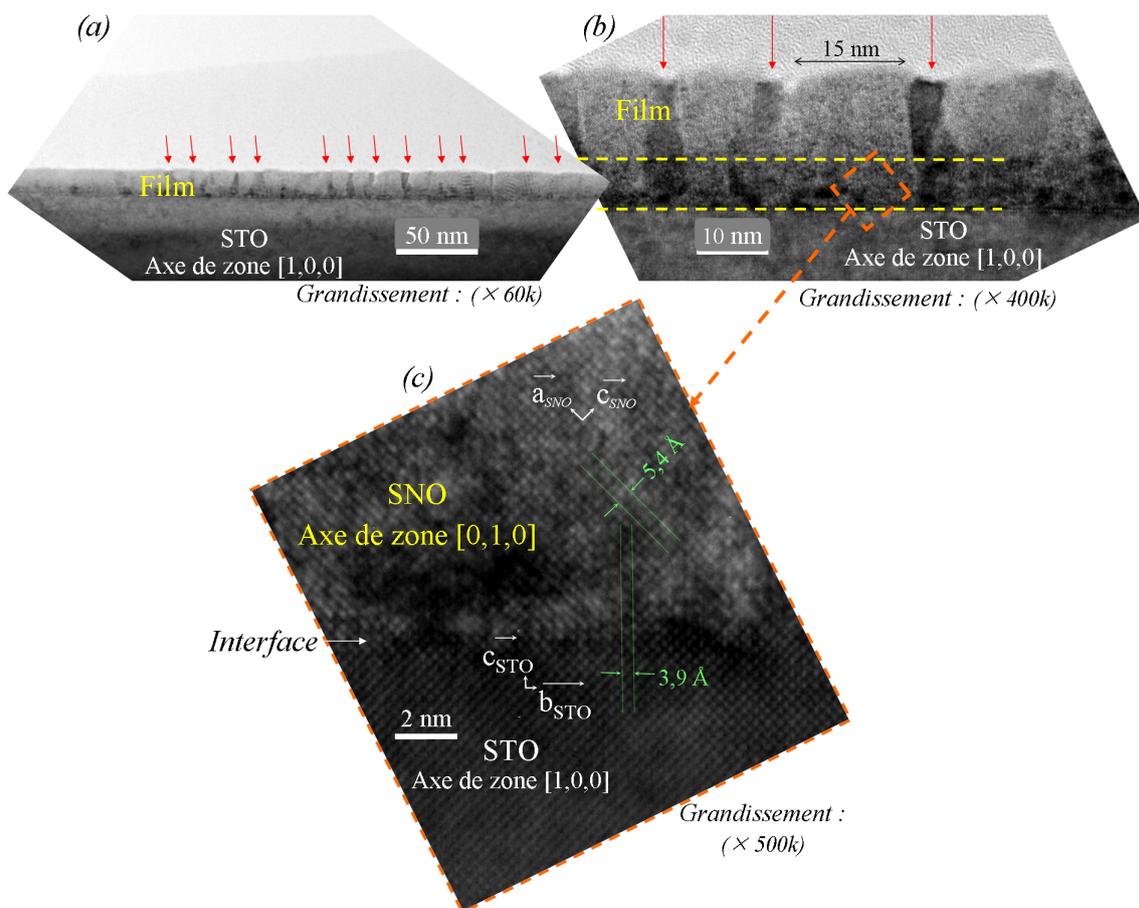


FIG. III.23 – Observations TEM en coupe transverse du film mince SNO de 24 nm d'épaisseur déposé sur STO (axe de zone  $[1,0,0]$ ). (a) et (b) en champ clair où des zones présentant un contraste plus sombre sont indiquées par des flèches (c) Image haute résolution de l'interface SNO sur STO  $[1,0,0]$ .

Le film présente deux contrastes distincts :

1. les zones en gris-clair, de tailles comprises entre 10 et 20 nm qui s'apparentent aux nano-grains observés par MEB (*cf. figure III.12(a), p.85*)
2. les zones plus foncées, indiquées par des flèches sur les images présentent un contraste de gris plus sombre de tailles  $\sim 7 \pm 2$  nm. Ces zones sont traversantes sur toute l'épaisseur du film.

Nous observons une forte densité de défauts sur les dix premiers nanomètres du film (entre les traits pointillés sur la figure). Ceci peut être associé au désaccord paramétrique entre STO et SNO qui est trop important pour qu'une croissance épitaxiale parfaite du film se produise. Les contraintes exercées par le substrat sur le film sont au moins partiellement relaxées par des dislocations dès les premières couches d'atomes.

Les clichés de diffraction électronique présentés figures III.24 et III.25 ont été réalisés avec des diaphragmes de sélection d'aire de  $0,2 \mu\text{m}$  de diamètre. La figure III.24 correspond au cliché de diffraction électronique réalisé sur le substrat seul orienté suivant l'axe de zone  $[1,0,0]$ .

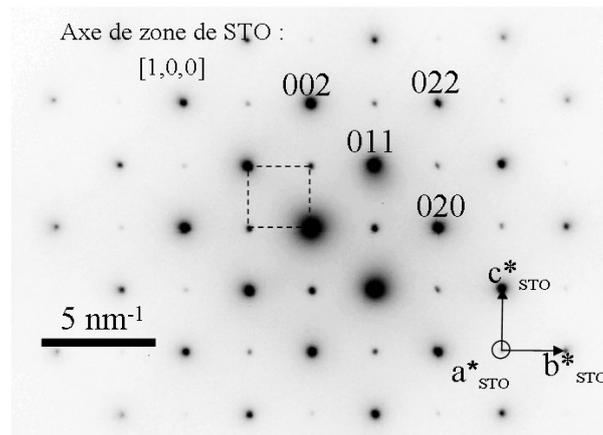


FIG. III.24 – Cliché de diffraction électronique réalisé sur le substrat STO en axe de zone  $[1,0,0]$ .

La figure III.25(a) correspond au cliché réalisé à l'interface film/substrat, l'indexation des pics de diffraction issus du film est précisée sur la figure III.25(b). Les taches de diffractions issues de SNO se confondent avec celles du substrat STO. Les taches supplémentaires issues du dédoublement de la maille selon  $\vec{b}$  ne sont pas visibles. Par conséquent, les taches du film peuvent être indexées d'après une symétrie pseudo-cubique suivant l'axe de zone  $[1,0,0]$ . Des traînées sont observées dans la direction parallèle à l'interface (indiquées par des flèches à droite de la figure). Nous ne les observons pas dans la direction perpendiculaire à l'interface. Ces traînées suggèrent l'existence de défauts d'empilement dans cette direction. Le désaccord paramétrique étant important sur STO, les contraintes épitaxiales semblent se relaxer par le biais de défauts le long de l'interface.

La seconde conséquence due au fort désaccord paramétrique entre la phase SNO et STO se situe au niveau de la composition du film : un second réseau proche de celui du substrat se distingue sur le cliché de diffraction de la figure III.25(a). Les taches relatives à cet autre réseau sont entourées sur la figure III.25(b). Les distances inter-réticulaires mesurées à partir de

ces taches concordent avec une phase NiO de structure cubique faces centrées orientée suivant l'axe de zone  $[1,0,0]$ . Les indexations que nous déduisons sont indiquées sur la figure. Ces taches apparaissent clairement, suggérant une présence non-négligeable de cette phase dans le film.

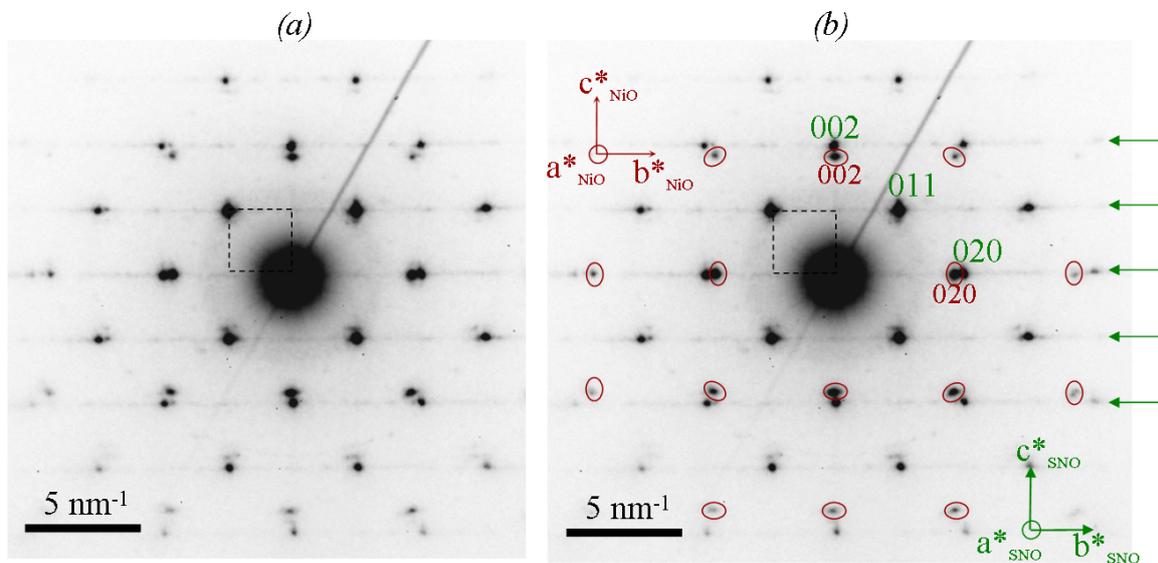


FIG. III.25 – Cliché de diffraction électronique réalisé sur le substrat et le film (a) cliché seul, (b) indexations correspondant à la phase SNO décrite dans une structure pseudo-cubique suivant l'axe de zone  $[1,0,0]$ , et à la phase NiO décrite dans une structure cubique faces centrées suivant l'axe de zone  $[1,0,0]$  (taches de diffractions entourées). Le carré noire en pointillé représente la maille cubique du substrat. Les flèches indiquent l'existence de lignes de diffusion parallèles à l'interface.

Une étude par imagerie haute résolution couplée à des analyses d'image par des transformées de Fourier (FFT) locales a été réalisée afin de localiser la phase NiO. Une région du film constituée des différents domaines constituant le film est observée par HREM figure III.26 (a). Les FFT locales (figures III.26 (b), (c) (d) et (e)) réalisées sur les différentes zones constitutives de l'image révèlent une différence entre la zone indiquée par une flèche et le reste du film. Les FFT nous fournissent une information équivalente au cliché de diffraction électronique de la figure III.25, sur une zone très restreinte de l'échantillon (de l'ordre de  $10 \text{ nm}^2$ ). La distance inter réticulaire  $d_{011}$  du substrat est de  $2,761 \text{ \AA}$ , la distance dans le réseau réciproque de la taches relative à ce plan du centre de la FFT doit donc être de  $3,62 \text{ nm}^{-1}$  ( $= 1/0,2761$ ). Nous déduisons de la distance mesurée sur la FFT présenté figure III.26 (e), les distances entre les taches observées et le centre des FFT des figures III.26 (b), (c) et (d).

- dans les zones SNO, la distance mesurée est de  $3,66 \pm 0,05 \text{ nm}^{-1}$  nous obtenons une distance inter-réticulaire de  $2,73 \pm 0,02 \text{ \AA}$  pour les taches entourées sur les deux figures (b) et (c), ce qui est proche de la distance inter réticulaire du plan (101). Le paramètre de maille pseudo-cubique que nous en déduisons est alors de  $3,86 \pm 0,04 \text{ \AA}$ , cette valeur est donc compatible avec une phase SNO contrainte.
- dans la zone indiquée par une flèche, la distance entre la tache entourée et le centre est de  $4,78 \pm 0,05 \text{ nm}^{-1}$  ce qui correspond à une distance inter réticulaire de  $2,09 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , cette

valeur est compatible avec la distance inter réticulaire  $d_{200}$  de NiO qui est théoriquement de 2,09Å.

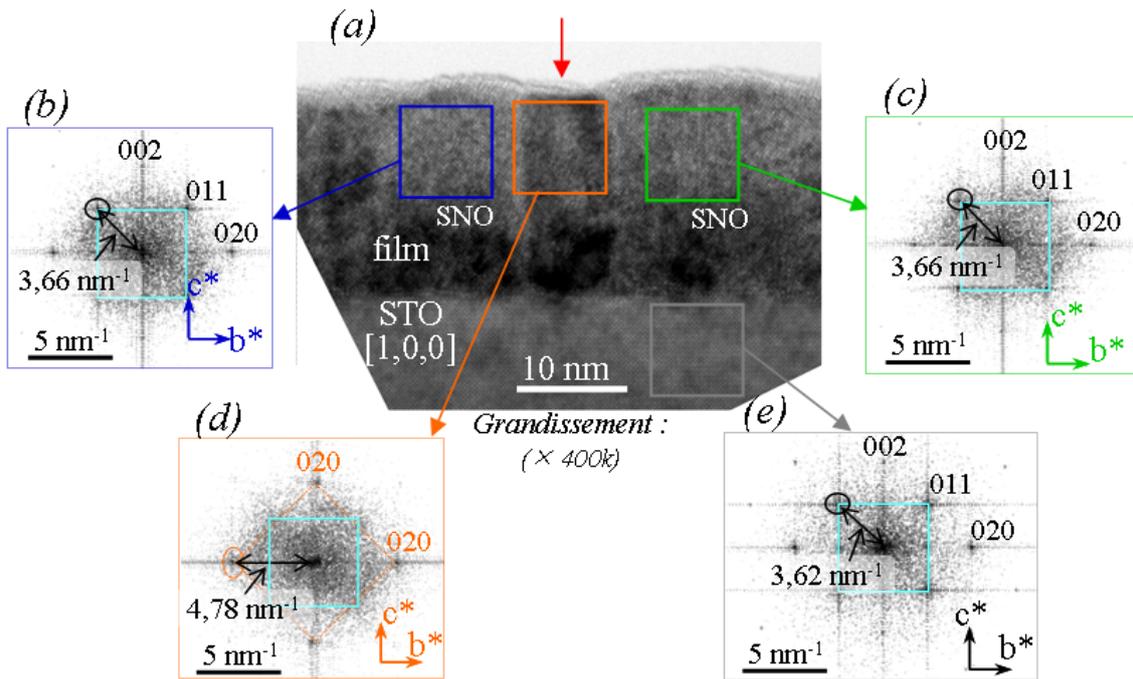


FIG. III.26 – Image haute résolution obtenue par microscopie électronique à transmission sur une coupe transversale du film SNO de 24 nm d'épaisseur déposé sur STO, (a) HREM des différents domaines constitutifs du film; (b), (c), (d) et (e) analyses de l'image par des transformés de Fourier locales (b) et (c) sur une zone épitaxiée du film, (d) sur la zone présentant un contraste de gris plus foncé (indiquée par une flèche), (e) sur le substrat STO.

Le film SNO de petite épaisseur ( $24 \pm 3$  nm) est épitaxié sur le substrat et présente une structure contrainte. Les contraintes à l'interface se relaxent par l'intermédiaire de dislocations dans le plan au niveau de l'interface et de défauts-plans même aux petites épaisseurs. Une phase d'impureté de NiO a été identifiée et est présente en quantité non négligeable. Cette phase se présente sous forme de nanograins de  $\sim 10$  nm de largeur intercalés entre les grains de  $\sim 20$  nm de largeur constitués de la phase pérovskite  $\text{SmNiO}_3$ .

## 4.2 Film mince de $SmNiO_3$ de faible épaisseur déposé sur $LaAlO_3$

Le film mince SNO de 24 nm déposé sur LAO a été synthétisé au cours du même dépôt que le film étudié au TEM dans la partie précédente. Une observation en champ clair est présentée figure III.27(a), les figures III.27(b) et (c) correspondent à des images hautes résolutions.

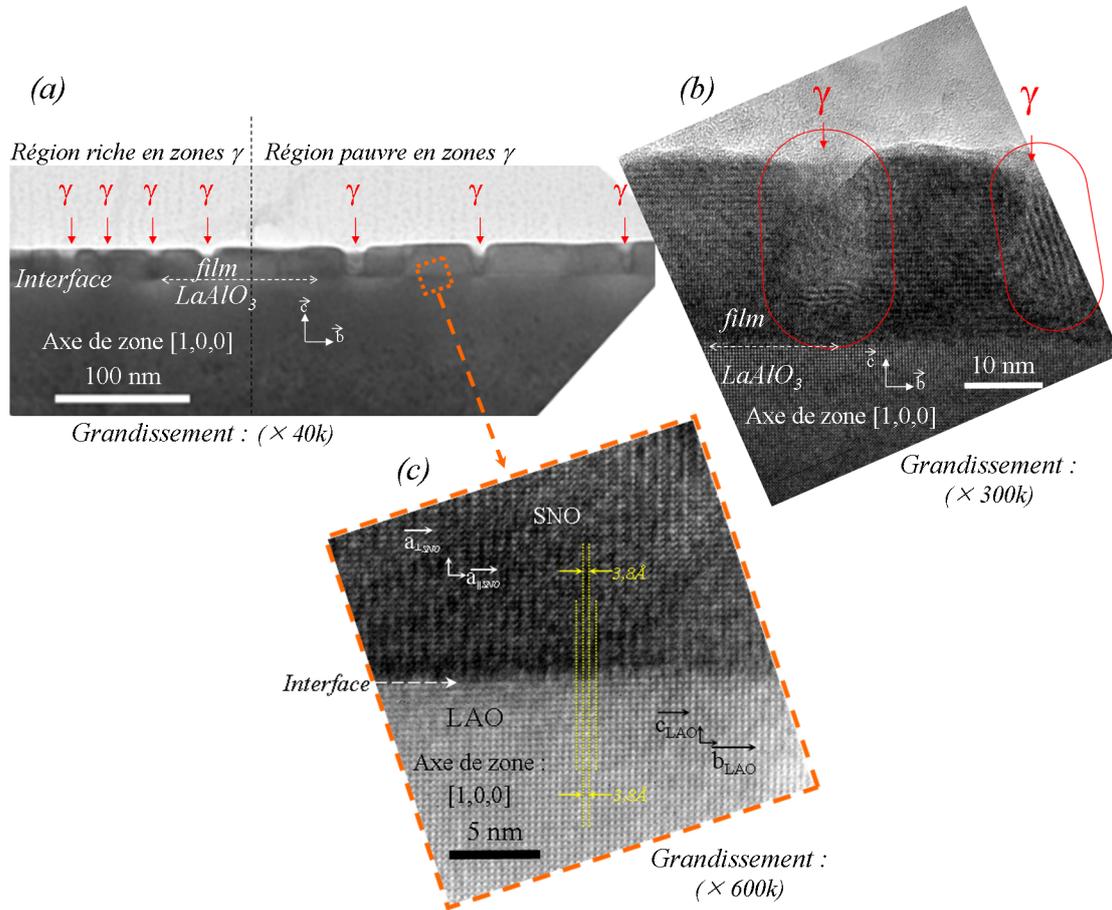


FIG. III.27 – Observations TEM en coupe d’un film mince SNO de 24 nm d’épaisseur déposé sur le substrat LAO, orienté suivant l’axe de zone [1,0,0], (a) vue globale à faible grandissement en champ clair et (b) observation TEM à un grandissement plus grand, les flèches indiquent la présence de zones différentes du reste du film que nous appelons “zones  $\gamma$ ” et qui apparaissent légèrement creusées à la surface du film ( zones entourées) (c) observation en imagerie haute résolution HREM de l’interface entre le film et le substrat.

Le film a une épaisseur de  $24 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$ . Il recouvre bien la surface du substrat avec deux types de zones que nous pouvons comparer avec les observations MEB présentées figure III.12(b) (p.85). Nous observons des zones bien cristallisées qui s’apparentent de par leurs proportions aux zones apparaissant en gris-clair sur les images MEB. Elles correspondent à une épitaxie de type cube sur cube de la phase SNO. D’autres zones de largeurs plus petites ( $\sim 10 \text{ nm}$ ) sont indiquées par des flèches figure III.27, nous les appelons par la suite “zones  $\gamma$ ”. Elles sont moins larges par rapport aux zones épitaxiées et leurs proportions correspondent aux zones sombres allongées observées au MEB. Les lignes sombres observées au MEB ne correspondent donc pas à des zones vides, mais à des zones cristallisées avec des orientations cristallographiques

différentes de celles du substrat. Nous observons des contrastes de type moiré (zones entourées sur l'image III.27(b)).

La figure III.27(c) montre la cohérence entre le film et le substrat au niveau de l'interface en imagerie haute résolution. Le contraste de gris nous permet facilement de différencier le film du substrat. Contrairement au film déposé sur STO, l'interface apparaît propre sans dislocation d'interface. L'alignement du film sur le substrat mis en évidence par des traits jaunes sur la figure montre la croissance cube sur cube. Nous remarquons deux contrastes de gris sur le film révélant une périodicité double du film par rapport au substrat.

#### 4.2.1 Identification des cristallites du film

Des analyses par diffraction électronique ont été réalisées sur différentes zones de l'échantillon. La figure III.28(a) est un cliché obtenu sur le substrat seul. Il sert de référence pour pouvoir ensuite différencier les taches de diffraction issues du film de celles du substrat pour le cliché réalisé à l'interface film/substrat. Les clichés de diffraction réalisés sur le film seul ne donne pas assez de signal pour permettre une analyse fiable car son épaisseur est trop petite, les clichés de diffraction électronique sont donc réalisés au niveau de l'interface film/substrat. Le cliché présenté figure III.28(b) est réalisé sur une zone du film pauvre en zone  $\gamma$  comme dans la partie droite de l'image III.27(a), les indexations des taches observées sont données sur la figure III.28(c). Le substrat est orienté suivant l'axe de zone  $[1,0,0]$  de la structure pseudo-cubique avec un paramètre de maille de  $3,790 \text{ \AA}$ , l'axe  $\vec{c}$  est l'axe perpendiculaire à l'interface.

Nous n'observons pas les défauts d'empilement que nous avons vu dans le cas du film déposé sur STO (cf. figure III.25(b), p.102).

Le cliché obtenu sur une zone contenant le film est confronté à des simulations faites par le logiciel Carine. Il nous permet de déterminer l'orientation des cristallites constitutifs du film en tenant compte d'une structure de SNO de symétrie orthorhombique de groupe d'espace Pnma, où les paramètres de maille théorique dans une symétrie orthorhombique sont  $\{a_o=5,433\text{\AA}, b_o=7,565\text{\AA} \text{ et } c_o=5,327\text{\AA}\}$ . Les indexations des taches observées figure III.28(b) sont indiquées sur la figure III.28(c). Le paramètre  $b_o$  correspond à "l'axe double" de la maille pérovskite orthorhombique. Deux orientations de la phase doivent être considérées pour indexer toutes les taches :

- suivant l'axe de zone  $[1,0,1]$  que nous appellerons orientation  $\alpha$  par la suite,
- suivant l'axe de zone  $[0,1,0]$  que nous appellerons orientation  $\beta$  par la suite.

L'axe de zone  $[1,0,1]$  avec une orientation de l'axe double perpendiculaire à l'interface ne concorde pas au cliché de diffraction obtenu car il manque les tâches de diffraction caractéristique de cette orientation, l'axe double apparaissant toujours parallèle à l'interface. Le film SNO de  $24 \text{ nm}$  d'épaisseur est donc structuré en domaines orthogonaux entre eux avec une orientation préférentielle. L'axe  $\vec{b}_o$  est parallèle à l'interface comme pour le films SNNO étudié par cartographie du réseau réciproque (cf. partie III.1.3, p.78).

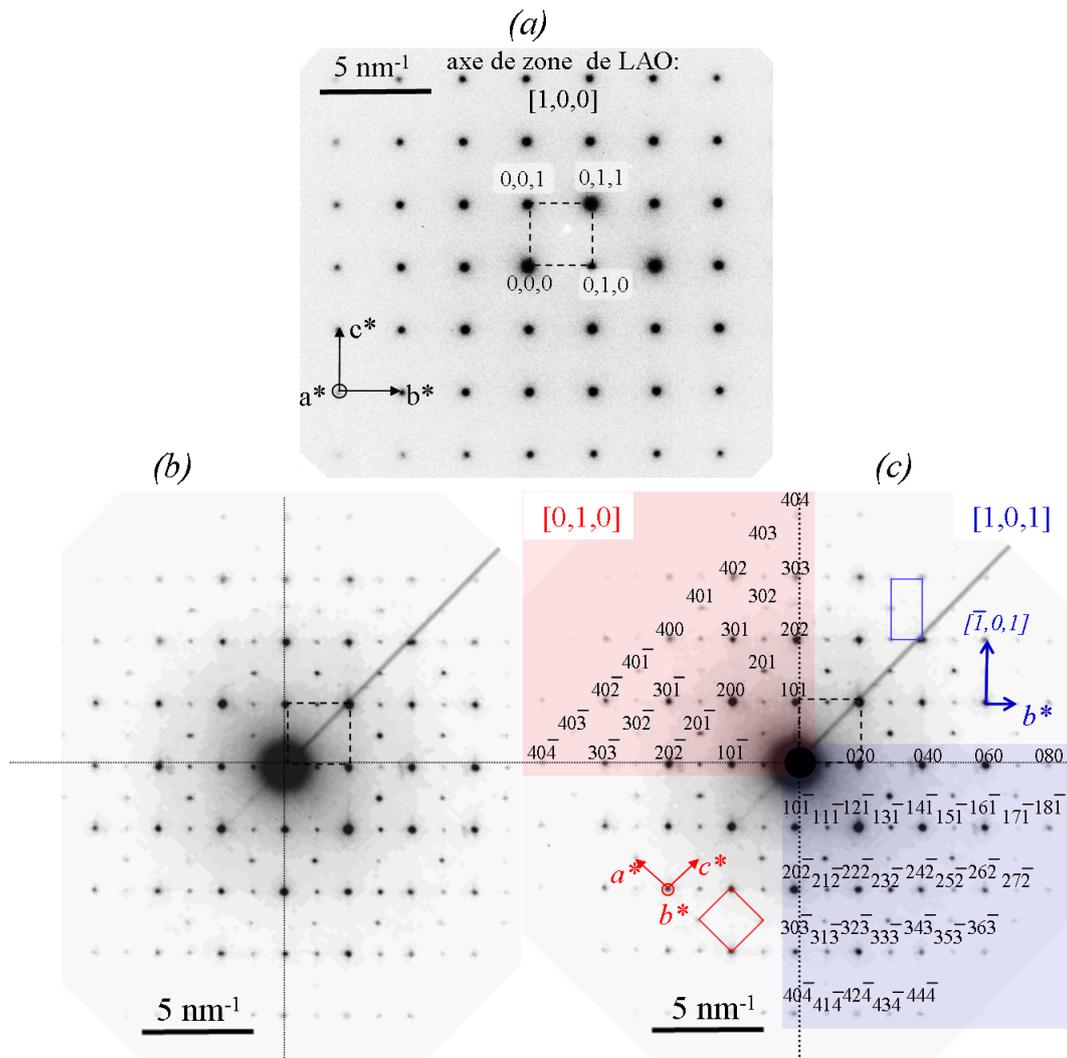


FIG. III.28 – Clichés de diffraction électronique réalisés sur (a) le substrat LAO seul, (b) sur le substrat et le film dans une région du film pauvre en zone  $\gamma$ . (c) indexation correspondant à la phase SNO décrite dans une structure orthorhombique du groupe d'espace  $Pnma$  suivant deux axes de zones :  $[0,1,0]$  fond rouge à gauche, et  $[1,0,1]$  fond bleu à droite. Le carré noir en pointillés représente la maille cubique du substrat.

Nous avons observé ces deux domaines par HREM (cf. figure III.29). Nous remarquons que le passage d'un domaine à l'autre est abrupte car l'interface entre les deux domaines est exempte de défauts. Les figures III.29(b), (c), et (d) représentent les analyses d'images réalisées par des transformées de Fourier (FFT) locales respectivement sur les zones  $\beta$  et  $\alpha$ , mais aussi sur le substrat qui sert de référence. Le carré en pointillés noir représente la maille pseudo-cubique du substrat. Dans les deux cas, nous observons des taches bien localisées, caractéristique d'un réseau bien défini avec peu de défauts. Le cliché de diffraction est différent selon le domaine analysé. Les indexations des taches obtenues sont possibles suivant les deux axes de zones rencontrés sur le cliché de diffraction présenté figure III.28 soient  $[0,1,0]$  et  $[1,0,1]$  où l'axe double apparaît toujours parallèle à l'interface dans les deux cas. Ces analyses confirment l'existence de deux orientations des cristallites sur l'image III.29(a).

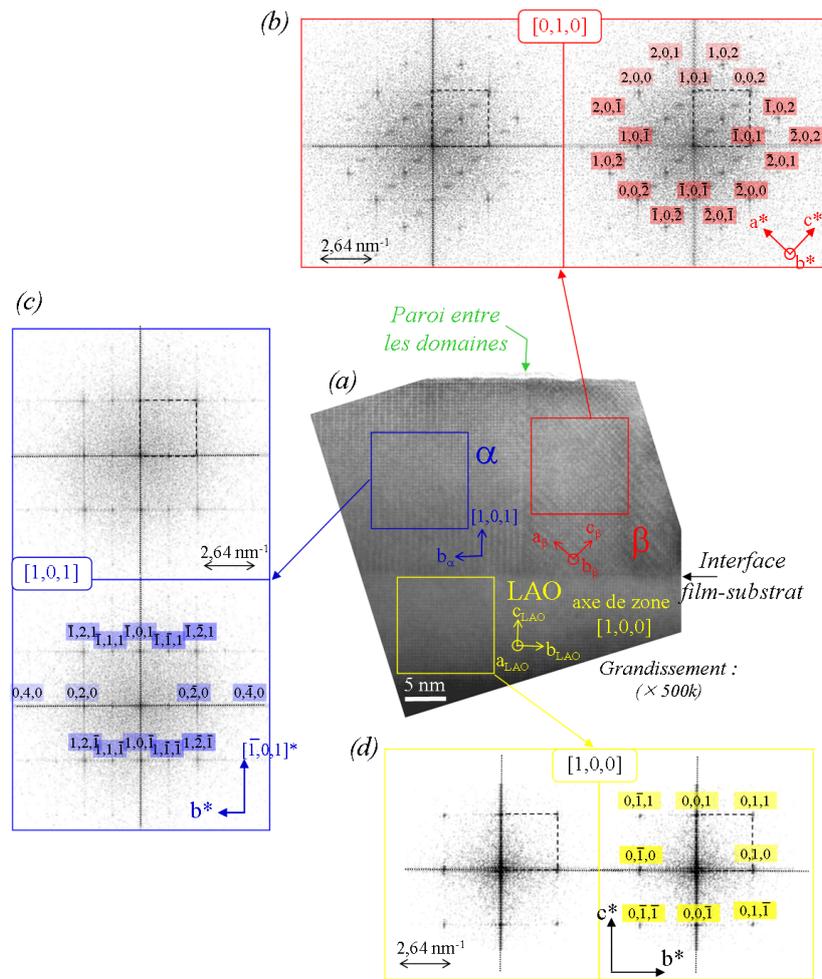


FIG. III.29 – (a) Image haute résolution obtenue par microscopie électronique à transmission sur une coupe transversale du film SNO de 24 nm d'épaisseur déposé sur LAO, (b), (c) et (d) analyses de l'image par des FFT locales respectivement sur la zone  $\beta$ , la zone  $\alpha$  et le substrat LAO.

La figure III.30 schématise les agencements atomiques du film SNO orienté  $\alpha$  et  $\beta$ . La croissance cube sur cube du film sur le substrat est mise en évidence par ce schéma. Nos observations concordent avec les travaux réalisés par l'équipe de M. A. Novojilov [46].

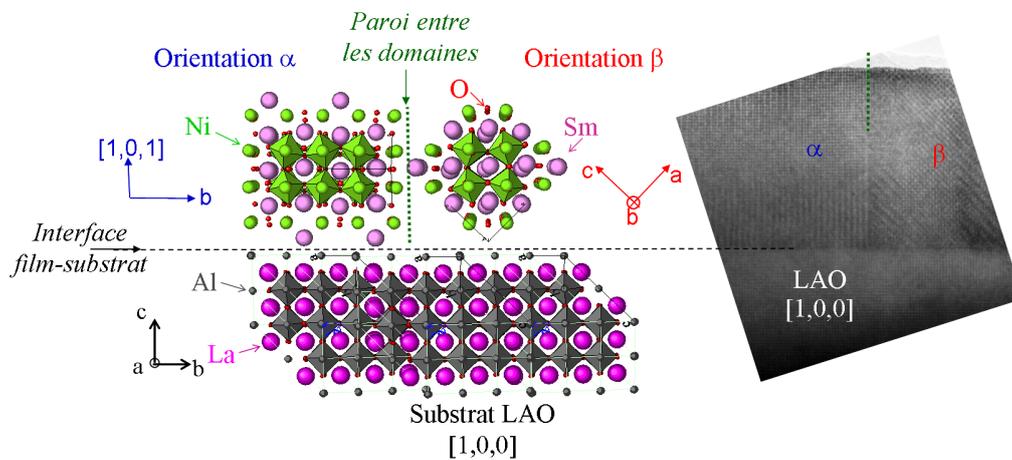


FIG. III.30 – Représentation dans l'espace direct de l'agencement des atomes du film SNO suivant les deux orientations  $\alpha$  et  $\beta$  sur le substrat LAO.

#### 4.2.2 Observation en vue plane de la surface du film

Pour pouvoir observer au TEM le film en vue de dessus, une partie de la surface du film a été grattée avec une pointe en diamant pour former une poudre. La figure III.31 compare les images obtenues par les deux techniques d'observation MEB et TEM. Les domaines épitaxiés ne constituent pas l'intégralité des films, des zones moirées apparaissent sur les vues planes, elles correspondent de par leurs proportions aux lignes sombres observées au MEB et aux zones  $\gamma$  observées sur les coupes transverses.

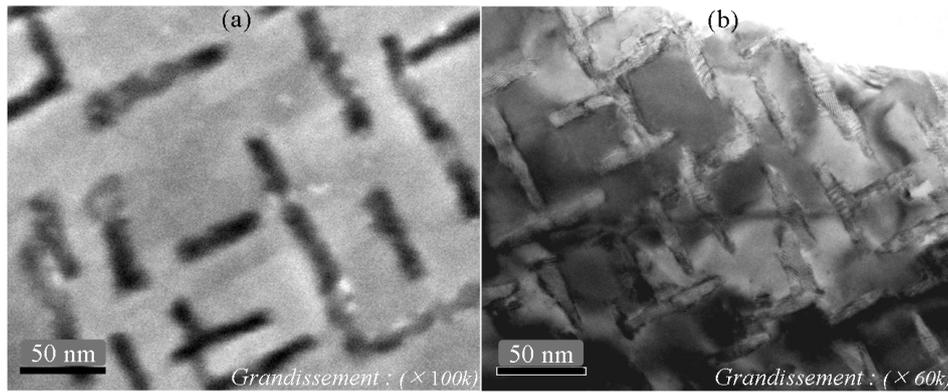


FIG. III.31 – Comparaison entre les observations (a) au MEB et (b) au TEM en vue plane du film SNO de 24 nm d'épaisseur déposé sur LAO.

Un cliché de diffraction électronique a été réalisé sur le film en vue plane ; il est présenté figure III.32.

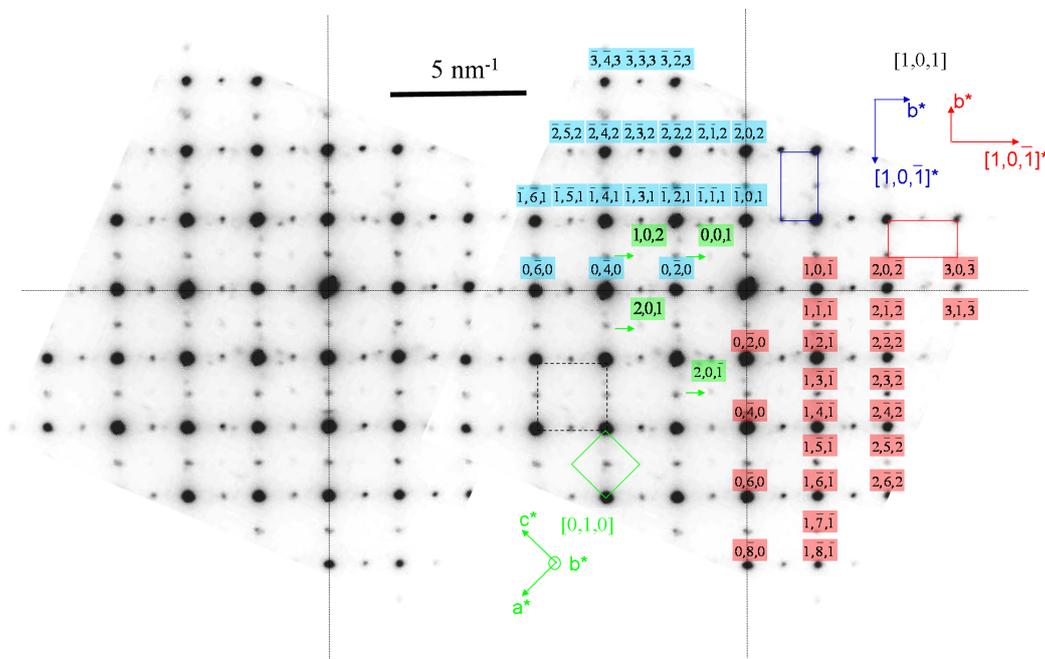


FIG. III.32 – Cliché de diffraction électronique réalisé sur le film SNO de 24 nm d'épaisseur déposé sur LAO ((a) en vue plane, (b) indexations correspondantes de la phase SNO décrite dans une structure orthorhombique du groupe d'espace  $Pnma$  suivant l'axe de zone  $[1,0,1]$  avec deux orientations du film perpendiculaires entre elles (en bleu et rouge), les notations en vert correspondent aux indexations des taches indiquées par des flèches vertes, elles sont relatives à SNO en axe de zone  $[0,1,0]$ .

Deux orientations de la phase doivent être considérées pour indexer les taches les plus intenses avec, dans les deux cas, l'axe  $\vec{b}^*$  parallèle à l'interface, ce qui correspond aux phases  $\alpha$  et  $\beta$  observées sur les coupes transversales dans le paragraphe précédent. Quelques taches de diffractions peuvent s'indexer suivant l'axe de zone  $[0, \bar{1}, 0]$  où l'axe  $\vec{b}^*$  est alors dans ce cas perpendiculaire à l'interface, elles sont indiquées par des flèches vertes sur la figure. Des domaines avec une telle orientation existent donc dans ces films mais en faibles quantités car les taches issus de ces domaines sont très peu intenses par rapport aux taches correspondant aux orientations  $\alpha$  et  $\beta$  de SNO.

Deux observations réalisées en haute résolution (HREM) en vue plane sont présentées figure III.33. Les différents domaines sont précisés sur les images. Nous retrouvons les domaines  $\alpha$  et  $\beta$ , où l'axe  $\vec{b}$  est parallèle à l'interface. Des parois d'antiphases entre deux domaines de même orientation sont parfois observées, un exemple est signalé par deux flèches jaunes entre les deux domaines  $\beta$  au centre de l'image de la figure III.33(b). Un domaine, appelé  $\epsilon$ , présente un alignement des atomes différents; les distances entre les rangées d'atomes sont cohérentes avec une orientation de la phase SNO où  $\vec{b}$  est perpendiculaire à l'interface. Les FFT locales réalisées depuis l'image de la figure III.33(c) sur un domaine  $\beta$  et le domaine  $\epsilon$  peuvent s'indexer suivant les axes de zones  $[1,0,1]$  et  $[0,1,0]$  confirmant l'existence de domaines où l'axe  $\vec{b}$  est perpendiculaire à l'interface.

Le film est donc structuré en domaines avec deux orientations majoritaires orthogonales entre elles où l'axe  $\vec{b}$  est orienté parallèlement à l'interface.

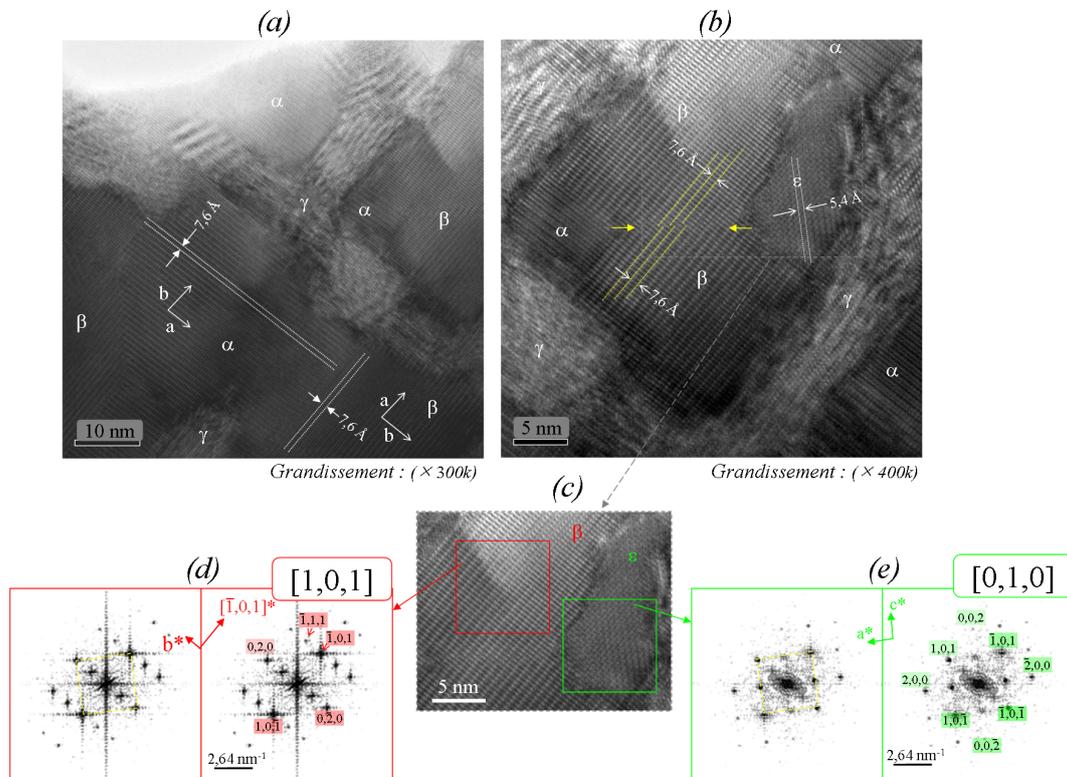


FIG. III.33 – (a) et (b) Observations en vue plane du film SNO de 24 nm d'épaisseur déposé sur LAO, (c) détail sur un domaine  $\beta$  adjacent au domaine  $\epsilon$ , (d) et (e) FFT réalisée sur ces domaines et correspondant à SNO selon les axes de zones  $[1,0,1]$  et  $[0,1,0]$ .

### 4.2.3 Étude des zones $\gamma$

Nous avons vu figure III.27(b) la présence de zones  $\gamma$  non épitaxiées que nous étudions plus en détail dans cette section. Une zone  $\gamma$  observée par HREM est présentée figure III.34. A proximité du substrat sur une épaisseur d'environ 5 nm, le film apparaît très sombre, caractéristique d'une phase amorphe ou mal cristallisée. Au-delà, le matériau se réorganise sous forme polycristalline. En bord de cette zone  $\gamma$ , du moiré apparaît.

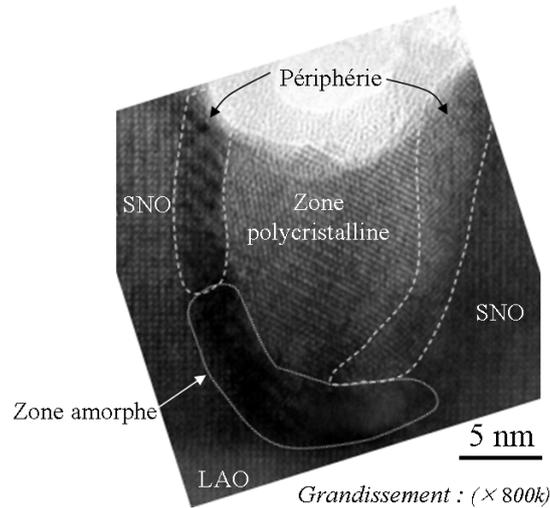


FIG. III.34 – Vue en coupe par imagerie haute résolution d'une zone  $\gamma$  du film SNO de 24 nm d'épaisseur déposé sur LAO.

Pour identifier la nature et la composition de ces zones, nous avons réalisé un cliché de diffraction électronique avec une diaphragme de sélection d'aire de  $0,2\mu\text{m}$  de diamètre sur une région dense en zones  $\gamma$  (comme sur la région de gauche de la figure III.27(a)); ce cliché est présenté figure III.35.

Nous remarquons l'apparition de nouvelles taches par rapport au cliché présenté figure III.28(b). Elles sont entourées en couleur sur la figure III.35. Deux familles de taches, en rose et orange, sont compatibles avec une phase NiO suivant l'axe de zone  $[1,0,0]$  de la structure cubique faces centrées de NiO avec deux variantes à  $45^\circ$ .

D'autres taches sont entourées en vert et bleu sur la figure III.35, et correspondent à deux nouvelles distances inter-réticulaires  $d_A$  et  $d_B$  matérialisées par des cercles. Les rayons des cercles vert (A) et bleu (B) sont égaux à respectivement  $3,56 \pm 0,03 \text{ nm}^{-1}$  et  $3,09 \pm 0,03 \text{ nm}^{-1}$ , ce qui correspond à des distances inter réticulaires  $d_A = 2,81 \pm 0,03 \text{ \AA}$  et de  $d_B = 3,23 \pm 0,03 \text{ \AA}$ . Elles semblent issues d'une phase présentant différentes orientations. Les distances  $d_A$  et  $d_B$  ne correspondent à aucune distance inter réticulaire de la phase SNO. Par contre, la position des taches et les distances mesurées sont compatibles avec différentes phases que nous avons regroupées dans le tableau III.9 à condition de considérer que les contraintes épitaxiales créent des distorsions par rapport aux structures théoriques. Le degré de déformations pour les trois phases présentant des distances inter-réticulaires proches est donné dans le tableau. La phase  $\text{Sm}_2\text{O}$  serait le composé le mieux adapté avec une déformation de sa structure de l'ordre de 1%.

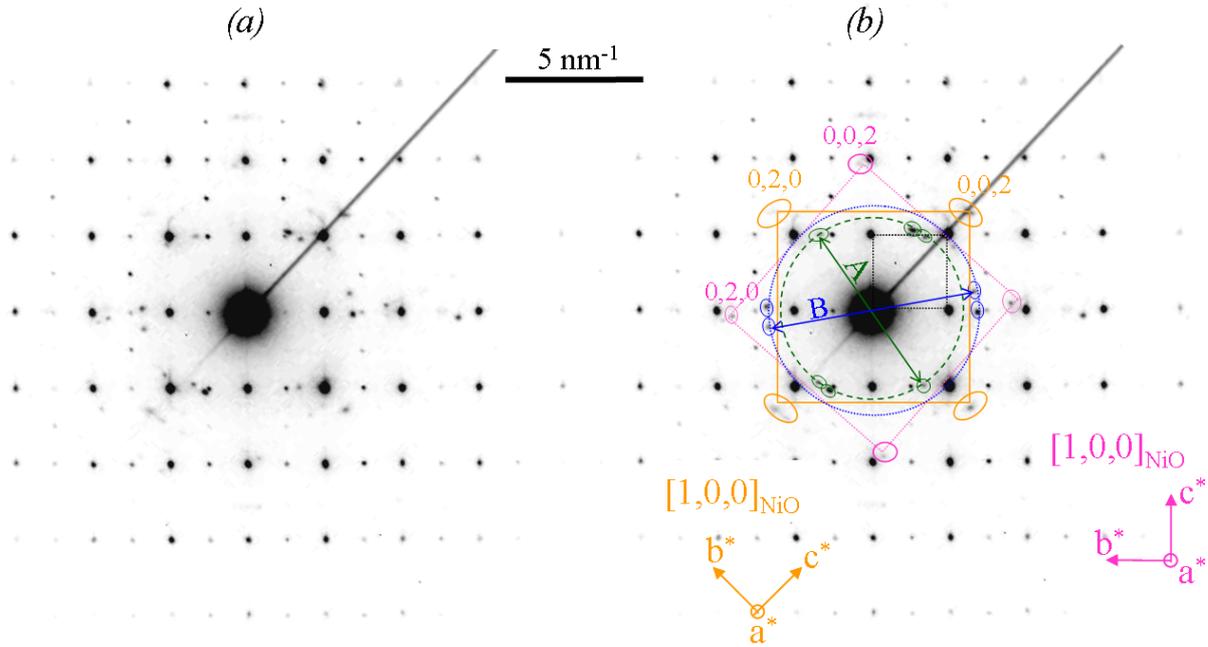


FIG. III.35 – Cliché de diffraction électronique réalisé sur le film SNO de 24 nm d'épaisseur déposé sur LAO dans une partie dense en zones  $\gamma$ . (a) cliché de diffraction seul, (b) indexation des taches supplémentaires observées par rapport au cliché de diffraction présenté figure III.28. Les indexations des taches en rose et orange correspondent à une phase NiO cubiques faces centrées observée suivant l'axe de zone  $[1,0,0]$ . Le carré noir correspond à la maille pseudo-cubique du substrat. Les taches entourées en vert (A) et bleu (B) correspondent à une phase non identifiée.

Composé	Plans compatibles	Distance d-théorique (Å)	Distance d-mesurée (Å)	distorsions (%)
$SmNiO_3$	111	3,400	$d_B = 3,23$	<b>4,9</b>
	200	2,719	$d_A = 2,81$	<b>-3,5</b>
$Sm_2O_3$	222	3,155	$d_B = 3,23$	<b>-2,5</b>
	400	2,731	$d_A = 2,81$	<b>-3,0</b>
$Sm_2O$	111	3,197	$d_B = 3,23$	<b>-1,1</b>
	200	2,769	$d_A = 2,81$	<b>-1,6</b>

TAB. III.9 – phase déformée compatible avec une indexations des taches supplémentaires observées sur le cliché de diffraction de la figure III.35

Une étude par des analyses locales de l'image complète les clichés de diffractions obtenus, elle est présentée figure III.36. Nous retrouvons le domaine épitaxié suivant l'orientation  $\beta$  (figure III.36(b)) ainsi qu'une distance inter-réticulaire de  $3,2 \text{ nm}^{-1}$ , valeur proche de celle mesurée sur le cliché de diffraction électronique réalisé sur une zone plus large de l'échantillon (figure III.36(c)). Le centre des zones  $\gamma$  correspond donc bien aux zones d'où sont issues les taches observées sur le cliché de diffraction (figure III.35) et est compatible avec une phase d'impuretés à base d'oxyde de samarium.

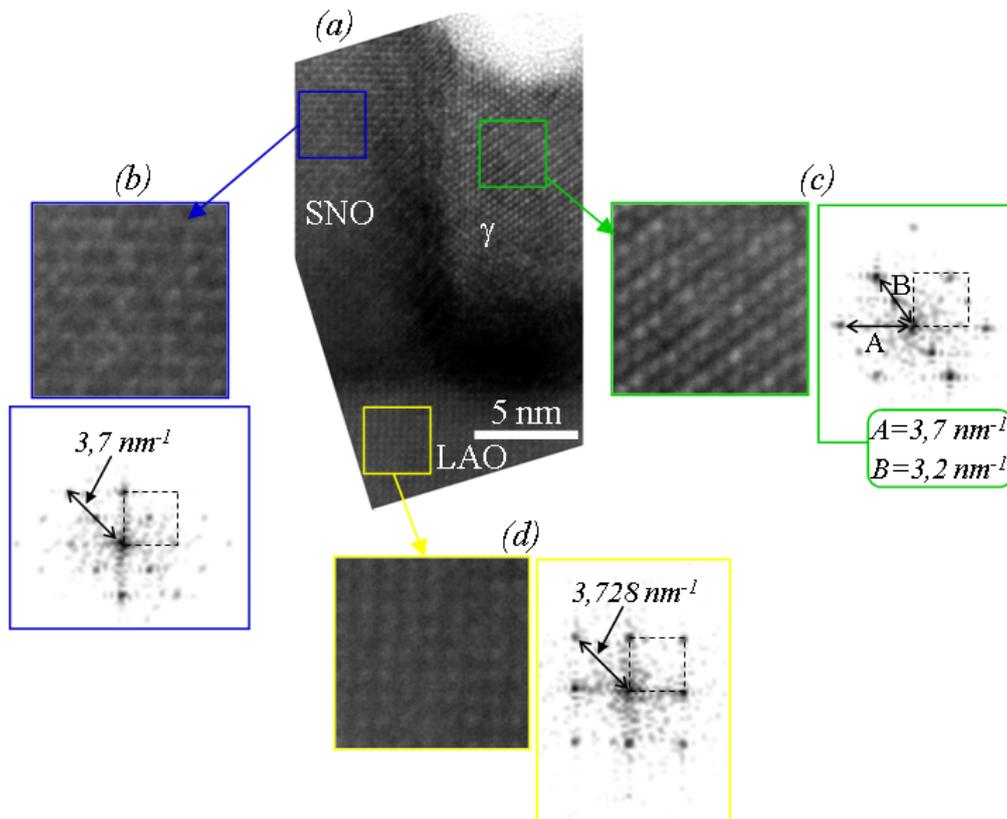


FIG. III.36 – (a) Vue en coupe réalisée par HREM sur une zone  $\gamma$ , (b) sur un domaine épitaxié (de type  $\beta$ ), (c) au centre de la zone  $\gamma$  et (d) sur le substrat. Le carré en pointillés noirs représente la maille du substrat.

Une phase de NiO cristallisée dans une structure cubique faces centrées est présente également d'après le cliché de diffraction électronique réalisé sur une zone plus large de l'échantillon, elle pourrait se localiser en périphérie des zones  $\gamma$  au niveau des moirées observés, mais nous n'avons pas pu les observer par HREM (figure III.36), car les zones périphériques sont trop étroites pour réaliser des analyses d'images locales fiables.

Le film mince SNO déposé sur LAO est donc constitué d'une phase  $SmNiO_3$  épitaxiée sur le substrat et structurée en domaines orthogonaux entre eux. L'axe double de la phase orthorhombique est très majoritairement orienté dans le plan de la phase. Quelques domaines où l'axe double est perpendiculaire à l'interface existent mais sont très minoritaires. Des impuretés ont été détectées dans nos films, elles sont confinées dans les lignes sombres observées au MEB, car les taches relatives à ces impuretés n'apparaissent pas dans le cliché de diffraction réalisé sur une zone de l'échantillon contenant peu de zones  $\gamma$ . Une phase à base d'oxyde de samarium constitue le centre et une phase à base de NiO se situerait au bord de ces zones. Ces observations s'accordent avec les études réalisées au MEB en mode rétrodiffusé (section 2.2.2, p :88).

Les contraintes interfaciales dues au désaccord paramétrique entre le film et le substrat sont donc relaxées au niveau des lignes sombres qui se distinguent nettement du reste du film. Un phénomène de démixion se produit au niveau de ces zones avec l'apparition d'impuretés composés de phases polycristallines de taille nanométrique constituées des oxydes dissociés de la phase  $SmNiO_3$ .

### 4.3 Film $\text{SmNiO}_3$ de 550 nm d'épaisseur déposé sur $\text{LaAlO}_3$

Nous avons étudié le film  $\text{SmNiO}_3$  plus épais (de 550 nm d'épaisseur) par TEM pour comparer avec l'étude développée dans le paragraphe précédent et voir les effets de l'épaisseur. L'échantillon a été observé suivant une coupe transverse. Une première observation en champ faible est présentée figure III.37(a). L'épaisseur mesurée est de 550 nm  $\pm$  3nm. Le film apparaît homogène sur toute la surface du substrat, nous n'observons plus de zones avec deux nuances de gris très différentes comme dans les deux études TEM précédentes réalisées sur les films SNO de 24 nm d'épaisseurs déposés sur STO et sur LAO.

Des images haute résolution ont été réalisées au niveau de l'interface, l'une d'elles est présentée figure III.37(b). Le film ne présente pas de défauts au niveau de l'interface sur les  $\sim$ 12 premiers nanomètres du film. Au-delà, la qualité cristalline du film se dégrade avec l'apparition de défauts d'empilement parallèlement à l'interface.

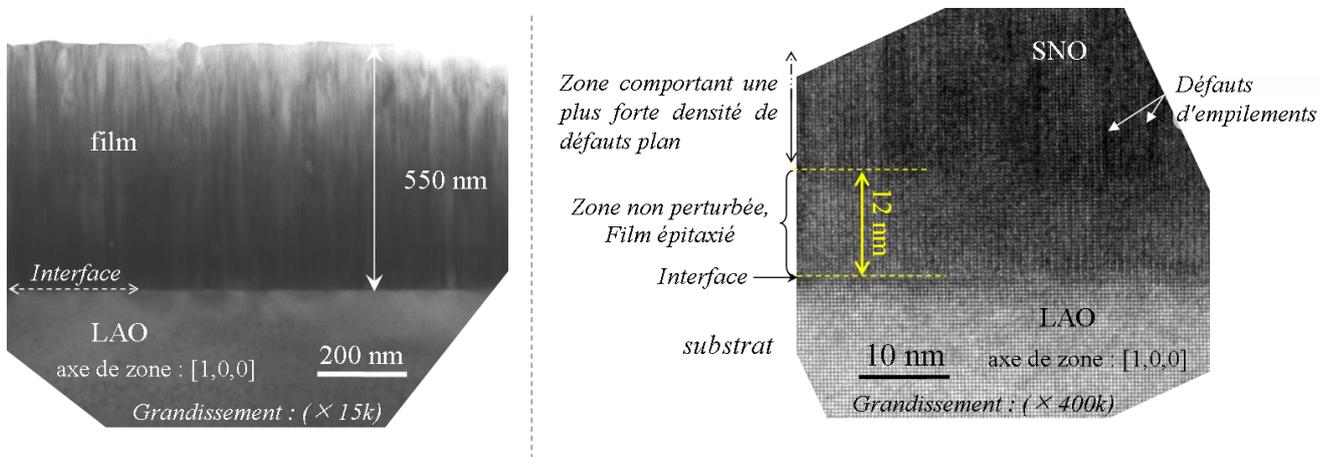


FIG. III.37 – Observations TEM de l'interface film/substrat de l'échantillon SNO de 550 nm d'épaisseur déposé sur LAO, (a) observation en champ faible, (b) image haute résolution.

Les analyses par diffraction électronique réalisées sur le substrat et sur le film sont présentées figure III.38.

Pour indexer toutes les taches de diffractions observées, les deux mêmes orientations que dans le cas du film de 24 nm étudiée dans le paragraphe précédent, doivent être considérées soient : suivant l'axe de zone [1,0,1] et l'axe de zone [0,1,0], l'axe b étant toujours orienté dans le plan parallèle à l'interface. Les clichés de diffraction révèlent ici une diffusion diffuse parallèle à l'interface (indiquée par des flèches vertes sur la figure III.38(b)) que nous n'observions pas sur le film plus mince et qui indique la présence de défauts d'empilement dans le film. La relaxation des contraintes peut se répartir sur une plus grande quantité de matière car le film est plus épais.

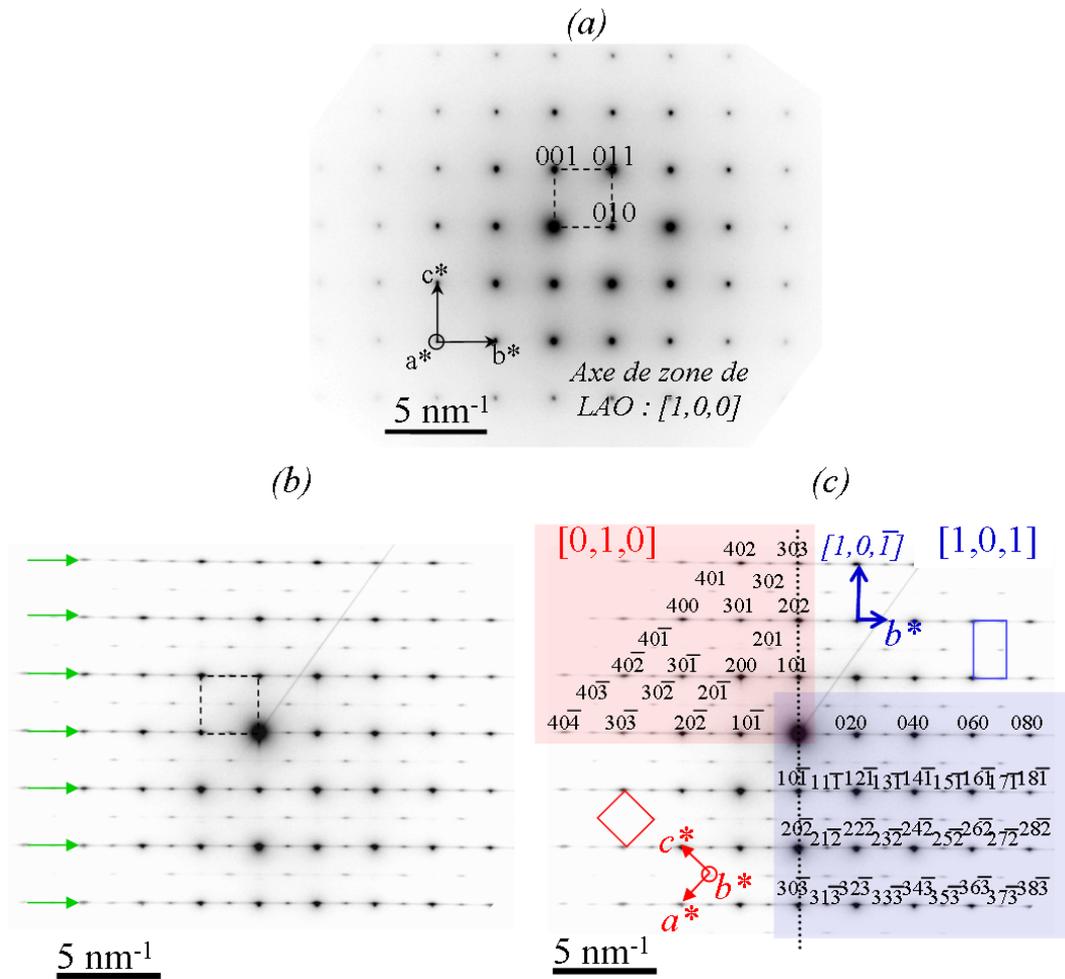


FIG. III.38 – Clichés de diffraction électronique réalisés sur (a) le substrat LAO seul, (b) sur le substrat et le film, (c) indexation correspondant à la phase SNO décrite dans une structure orthorhombique du groupe d'espace  $Pnma$  suivant deux axe de zones :  $[0,1,0]$  à gauche, et  $[1,0,1]$  à droite. Le carré noir en pointillé représente la maille cubique du substrat, les flèches vertes montrent les traînées dues à la diffusion diffuse.

Les deux orientations des cristallites ont été observées par HREM, la figure III.39(a) représente une régions du film comportant ces deux orientations au niveau de l'interface. Les analyses locales avec des transformés de Fourier (FFT) ont été réalisées à partir de l'image (figure III.39(b)). Le passage d'un domaine à l'autre, entourée en blanc sur l'image, n'est pas aussi propre que dans le film de 24 nm d'épaisseur, nous observons des perturbations qui se traduisent par des défauts d'empilements et du moiré.

Cette zone perturbée peut également s'apparenter à une zone  $\gamma$  telle que nous l'avons définie lors de l'étude TEM sur le film de 24 nm d'épaisseur (*cf. partie III.4.2.3*). Ces zones apparaissent ici noyées au milieu de défauts d'empilement qui ne sont pas répartis de façon régulière dans le film.

La figure III.39(c) représente une zone plus éloignée de l'interface. Les défauts d'empilement qui apparaissent à partir d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur se propagent donc sur toute l'épaisseur du film, la FFT réalisée sur cette image (figure III.39(d)) présente les traînées que

nous avons déjà observées sur les clichés de diffraction (indiquées par des flèches sur le figure). Le film conserve toutefois une structure cristalline bien définie.

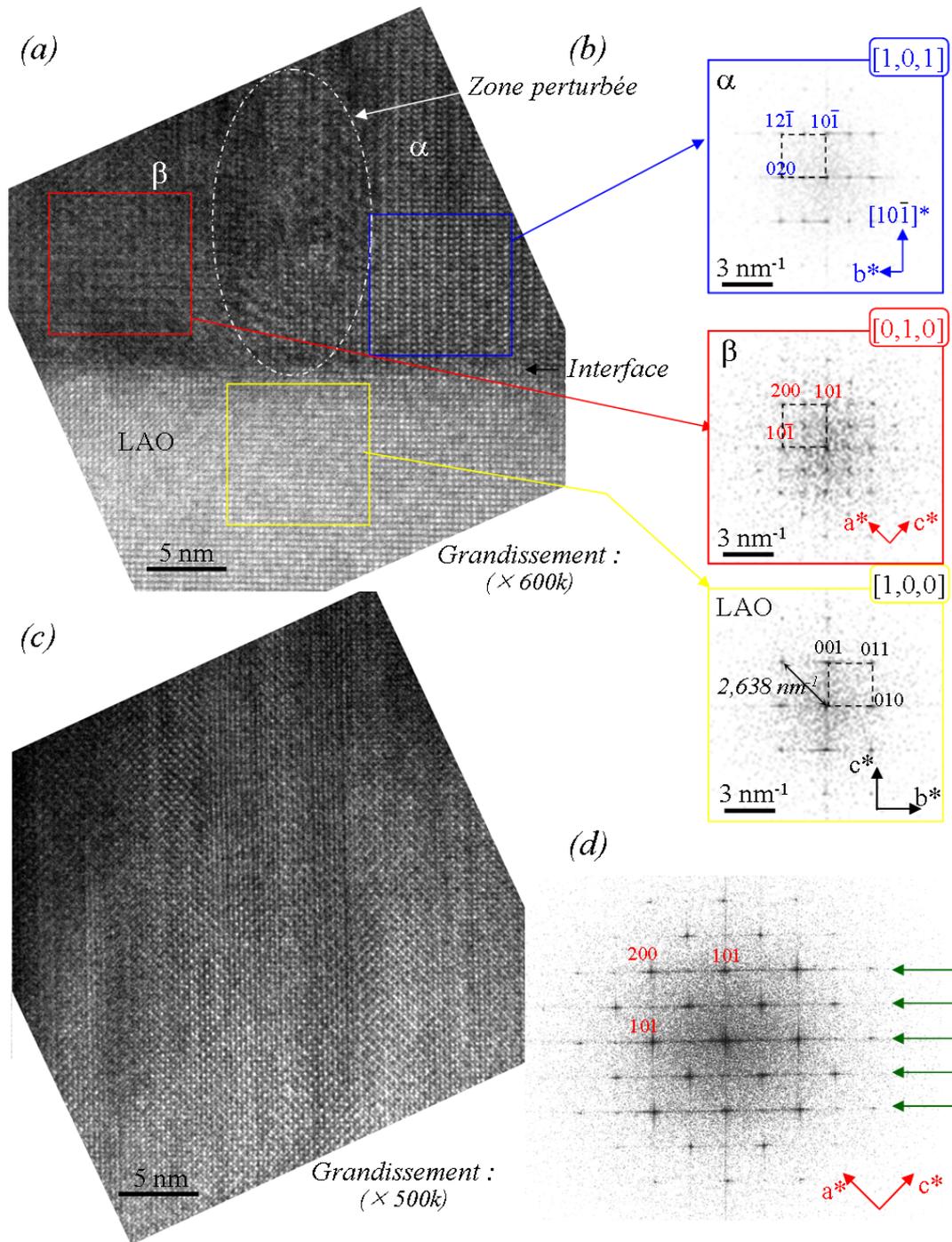


FIG. III.39 – Images sur une coupe transversale du film SNO de 550 nm d'épaisseur déposé sur LAO (a) HREM des domaines  $\alpha$  et  $\beta$  au niveau de l'interface, (b) analyses de l'image par des FFT locales sur le substrat et sur les domaines  $\alpha$  et  $\beta$ , (c) HREM dans une zone éloigné de l'interface, (d) FFT correspondante; les flèches vertes indiquent les traînées de diffusion diffuse caractéristique de défauts dans le plan.

### *Conclusion de ce chapitre*

*La phase  $RENiO_3$  est obtenue épitaxiée sur les substrats  $LaAlO_3$  et  $SrTiO_3$  avec toutefois quelques impuretés issues de la dissociation de la phase bimétallique dans les deux cas. En revanche, les films déposés sur Silicium sont composés seulement des oxydes  $Sm_xO_y$  et  $NiO$ , les conditions ne sont donc pas réunies pour obtenir une stabilisation épitaxiale.*

*De manière générale, les films déposés sur  $LaAlO_3$  présentent une meilleure cristallisation de la phase pérovskite et une quantité moindre de défauts par rapport aux films déposés sur  $SrTiO_3$ . Des différences structurales importantes sont observées selon le substrat considéré.*

- Dans le cas des films déposés sur  $SrTiO_3$ , la surface est homogène constituée de la phase pérovskite  $RENiO_3$  sous forme de nanograins de  $\sim 20$  nm de diamètre. Les mécanismes de relaxation des contraintes d'interfaces apparaissent liés à une phase d'impureté  $NiO$  qui est présente en quantité non-négligeable. Celle-ci apparaît cristallisée suivant une orientation préférentielle ( $\ell 00$ ) par diffraction des rayons X. Nous l'observons également par microscopie électronique sous forme de nanograins de  $\sim 10$  nm de diamètre. Ces grains sont régulièrement espacés, localisées entre les grains de la phase pérovskite  $RENiO_3$ .*
- Dans le cas des films déposés sur  $LaAlO_3$ , une orientation préférentielle des cristallites constituant la phase  $RENiO_3$  a été mise en évidence. L'axe double de la maille orthorhombique se situe majoritairement dans le plan de l'interface film/substrat suivant deux orientations préférentielles perpendiculaires entre elles. Un réseau rectangulaire homogène se dessine en surface de ces échantillons, il est composé sur de grandes zones homogènes de l'échantillon par la phase  $RENiO_3$  épitaxiée, séparées par un mélange issu de la démixion de la phase pérovskite en deux phases :  $NiO$  et  $Sm_xO_y$  polycristallines et désorientées. Une dégradation de la morphologie de surface des films et une hausse de la densité de défauts est observée avec l'épaisseur avec en particulier, l'apparition de défauts d'empilement à partir d'une dizaine de nanomètre d'épaisseur.*

---

---

# CHAPITRE IV

---

## PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE

---

1	Protocole de mesure . . . . .	120
1.1	Principe de la mesure . . . . .	120
1.1.1	Résistivité électrique d'un matériau . . . . .	120
1.1.2	Connectiques . . . . .	120
1.2	Dispositif expérimental . . . . .	123
1.2.1	Montage dédié aux basses températures . . . . .	123
1.2.2	Montage dédié aux hautes températures . . . . .	124
2	Propriétés de transport de films minces NdNiO <sub>3</sub> . . . . .	126
2.1	Analyse du film NdNiO <sub>3</sub> (25 nm) déposé sur LaAlO <sub>3</sub> . . . . .	126
2.1.1	Comportement général . . . . .	126
2.1.2	Comportement à haute température . . . . .	127
2.1.3	Comportement à basse température . . . . .	128
2.1.4	Détermination de la transition métal-isolant . . . . .	130
2.1.5	Comparaison avec la littérature . . . . .	130
2.2	Influence des contraintes à l'interface sur les propriétés de transport des films NdNiO <sub>3</sub> . . . . .	133
2.2.1	Effet de l'épaisseur . . . . .	133
2.2.2	Études des films NdNiO <sub>3</sub> déposés sur SrTiO <sub>3</sub> . . . . .	135
2.2.3	Analyse du rôle du substrat . . . . .	137
3	Propriétés de transport de films minces SmNiO <sub>3</sub> et Sm <sub>0,6</sub> Nd <sub>0,4</sub> NiO <sub>3</sub> . . . . .	140
3.1	Influence du substrat et de l'épaisseur sur les films SmNiO <sub>3</sub> . . . . .	140
3.2	Effet de l'épaisseur sur les films Sm <sub>0,6</sub> Nd <sub>0,4</sub> NiO <sub>3</sub> déposés sur LaAlO <sub>3</sub> . . . . .	142
3.3	Influence de la teneur en néodyme . . . . .	144

4	Effet de l'oxygène sur les propriétés de transport électronique . . . . .	<b>148</b>
4.1	Résultats expérimentaux . . . . .	148
4.1.1	Étude du film $\text{SmNiO}_3$ de 17 nm d'épaisseur déposé sur $\text{SrTiO}_3$ . . . . .	148
4.1.2	Étude du film $\text{SmNiO}_3$ de 17 nm d'épaisseur déposé sur $\text{LaAlO}_3$ . . . . .	149
4.1.3	Étude du film $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$ de 40 nm d'épaisseur déposé sur $\text{LaAlO}_3$ . . . . .	150
4.2	Discussion . . . . .	151

---

*Nous nous intéressons dans ce chapitre aux propriétés de conduction électronique des films élaborés au LMGP. La principale propriété caractérisant ces composés est une transition métal-isolant, nous allons voir comment celle-ci évolue en fonction de la présence de défauts structuraux, notamment au niveau de sa raideur mais également de la valeur de la résistivité à haute température. Notre étude s'est concentrée sur des mesures de résistivité en fonction de la température.*

*La description de la méthode de mesure employée et des techniques expérimentales mises en œuvre constitue la première partie de ce chapitre.*

*Nous détaillons ensuite le comportement général des propriétés de transport électronique des échantillons de  $\text{NdNiO}_3$  en fonction de la température. L'influence de l'épaisseur et du substrat est étudiée et nous comparons nos résultats avec ceux de la littérature.*

*L'influence de ces paramètres sur les propriétés électroniques des films composés majoritairement de samarium fait l'objet d'une troisième partie. Nous les comparons avec le cas des films composés majoritairement de néodyme.*

*Une dernière partie concerne l'étude de l'influence de l'oxygène sur les propriétés de conduction avec des mesures à  $350^\circ\text{C}$  sous atmosphère variable.*

# 1 Protocole de mesure

## 1.1 Principe de la mesure

### 1.1.1 Résistivité électrique d'un matériau

La résistivité électrique  $\rho$  est une propriété physique propre à chaque matériau. Sa valeur est indépendante de la configuration géométrique de l'échantillon, elle s'exprime en ohms.mètres ( $\Omega.m$ ).

La résistivité d'un matériau est habituellement connue grâce à des mesures de résistance sur un échantillon massif homogène parallélépipédique de côté ( $e$ ,  $l$  et  $L$ ). Elle se déduit de la mesure de la résistance électrique par (IV - i) :

$$\rho = R \times \frac{S}{l} \quad (\text{IV - i})$$

Un courant ( $I$ ) traverse le solide par le biais d'électrodes mises en contact sur les deux faces parallèles de section  $S$  ( $= e \times L$ ) et localisées au centre de ces sections de manière à former une ligne de courant parallèle à la longueur ( $l$ ) du solide homogène. La différence de potentiel entre les électrodes  $U$  est mesurée par un voltmètre connecté en parallèle de l'échantillon sur les électrodes. La résistance est obtenue en appliquant la loi d'Ohm ( $U=R \times I$ ) à partir des valeurs obtenues. La configuration des électrodes est schématisée figure IV.1.

Les variations de la résistivité en fonction de la température sont caractérisées par le coefficient de résistivité thermique (TCR) qui est sans dimension, défini par (IV - ii) :

$$TCR = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial T} \quad (\text{IV - ii})$$

Le développement des semi-conducteurs a favorisé l'émergence de techniques spécifiques de mesures pour répondre aux problématiques soulevées par la mise en forme en couches minces de matériaux. L'épaisseur  $e$  devient trop petite devant la largeur  $L$  du matériau pour permettre la connection des électrodes sur la section  $S$ . La mesure est alors réalisée directement en surface du film et non dans le volume comme dans le cas des matériaux solides.

### 1.1.2 Connectiques

Pour les matériaux dont la résistance devient très faible (de  $10^{-13}$  à  $10^{-3} \Omega$ ), la résistance des fils et les résistances de contacts entre le matériau et les électrodes deviennent non-négligeables par rapport aux résistances mesurées. L'utilisation de 4 électrodes connectées en surface d'un film permet de s'affranchir des résistances des fils : deux électrodes injectent le courant dans

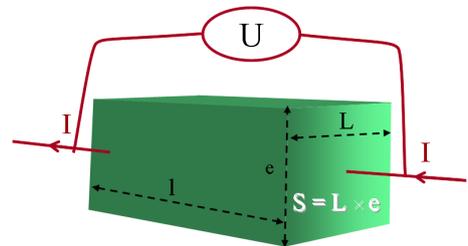


FIG. IV.1 – Configuration des électrodes pour la mesure de résistivité d'un échantillon massif.

l'échantillon et les deux autres mesurent la différence de potentiel générée par ce courant. Un dispositif de mesure complet est schématisé figure IV.2(a). Il comporte une cellule munie de 4 électrodes, un générateur très stable, un ampèremètre et un voltmètre. On mesure la différence de potentiel  $\Delta V$  induite entre deux électrodes lors du passage du courant  $i$  entre les deux autres. Un amplificateur peut être nécessaire lorsque les tensions mesurées sont très faibles. Le polariseur en sortie du générateur permet d'inverser la polarité du courant de façon cyclique avec une fréquence de l'ordre de  $\sim 1\text{Hz}$ , et d'éviter ainsi les dérives du signal dues au pouvoir thermoélectrique de l'échantillon.

Dans cette configuration, les lignes de champs ne sont plus strictement parallèles à la longueur du solide et il faut introduire un facteur de forme géométrique des lignes de courant [103]. Celles-ci forment des lignes d'équipotentiels circulaires autour de l'électrode comme le montre la figure IV.2(b).

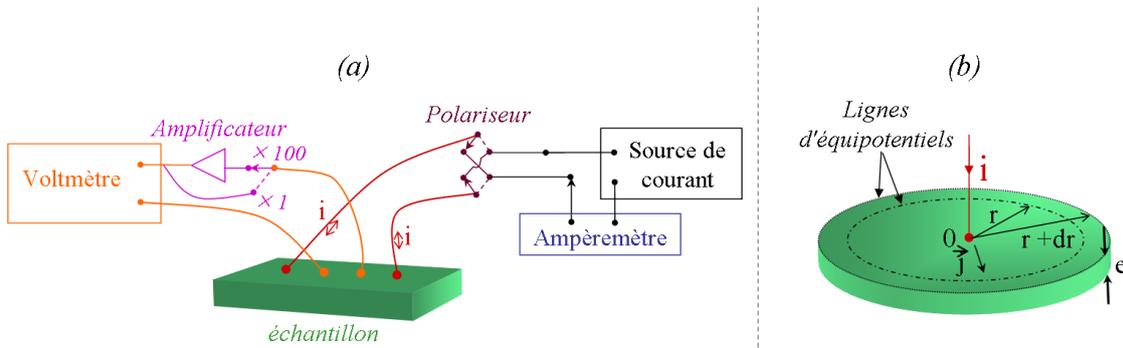


FIG. IV.2 – (a) Schéma d'un banc de mesure de résistivité à quatre électrodes ; (b) ligne d'équipotentielle autour d'une électrode.

Quand un substrat est isolant (*cas de nos échantillons*), les lignes de courant restent confinées dans le film. Le courant injecté diffuse radialement dans le matériau, la densité de courant ( $j$ ) est alors une fonction de la distance  $r$  de l'électrode et de l'épaisseur  $e$  du film. Le rapport entre le potentiel à  $r$ , le courant et la résistivité est donné dans l'équation (IV - iii), et est déduit du calcul suivant :

$$\begin{cases} j(r) = \frac{i}{2\pi \cdot e} \cdot \frac{1}{r} \\ j(r) = \frac{1}{\rho} E(r) \\ dV = -E(r) \cdot dr \\ \Rightarrow dV = -\rho \frac{i}{2\pi \cdot e} \cdot \frac{d(r)}{r} \end{cases}$$

$$V(r) = -\rho \cdot \frac{i}{2\pi \cdot e} \cdot \ln(r) + \text{constante} \quad (\text{IV - iii})$$

Dans une mesure, la distribution du potentiel est réalisée avec deux électrodes. le potentiel à un point M est alors :

$$V(M) = \rho \cdot \frac{i}{2\pi \cdot e} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) + \text{constante} \quad (\text{IV - iv})$$

Deux configurations de mesures sont représentées figure IV.3(a) et (b). Les électrodes sont équidistantes dans les deux cas.

Dans la figure IV.3(a), les électrodes sont alignées, la valeur du potentiel aux points A et B, soit au niveau des électrodes de mesures, sont alors égales à :

$$\begin{cases} V(A) = \rho \cdot \frac{i}{2\pi \cdot e} \cdot \ln(2) + C \\ V(B) = \rho \cdot \frac{i}{2\pi \cdot e} \cdot \ln(1/2) + C \end{cases}$$

Nous pouvons donc déduire la valeur de la résistivité (cf. équation (IV - v)) par le calcul suivant :

$$U = V(A) - V(B) = \rho \cdot \frac{i}{\pi \cdot e} \cdot \ln(2)$$

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} \times e \times \frac{U}{i} = \frac{\pi}{\ln(2)} \times e \times R \quad (\text{IV - v})$$

Dans la figure IV.3(b), les électrodes sont placées en carré, la valeur du potentiel aux points A et B, soit au niveau des électrodes de mesures, sont alors égales à :

$$\begin{cases} V(A) = \rho \cdot \frac{i}{2\pi \cdot e} \cdot \ln(\sqrt{2}) + C \\ V(B) = \rho \cdot \frac{i}{2\pi \cdot e} \cdot \ln(1/\sqrt{2}) + C \end{cases}$$

Nous pouvons donc déduire la valeur de la résistivité (cf. équation (IV - vi)) par le calcul suivant :

$$U = V(A) - V(B) = \rho \cdot \frac{i}{2\pi \cdot e} \cdot \ln(2)$$

$$\rho = \frac{2 \cdot \pi}{\ln(2)} \times e \times \frac{U}{i} = \frac{2 \cdot \pi}{\ln(2)} \times e \times R \quad (\text{IV - vi})$$

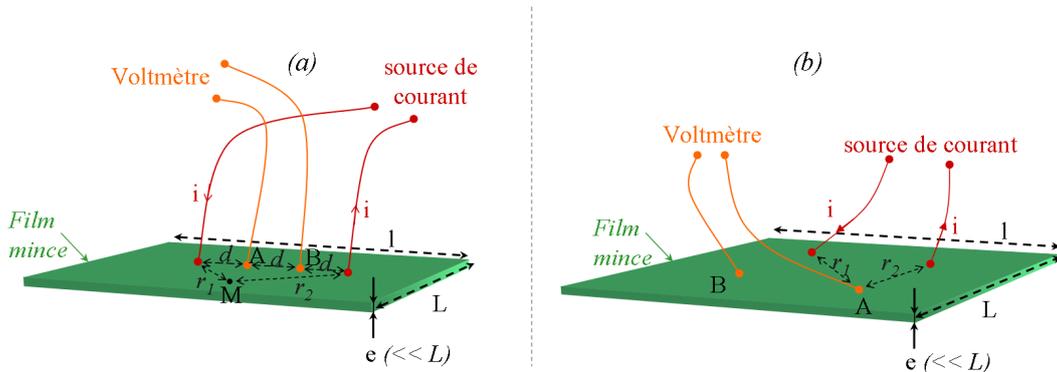


FIG. IV.3 – Configuration des électrodes pour une couche mince par la méthode des 4 points de contacts en configuration (a) alignée et (b) carrée.

Pour assurer une grande précision des mesures, la qualité des contacts entre l'échantillon et les électrodes est un facteur important. Ils doivent avoir la même surface (la plus petite possible) et la même qualité électrique. Plusieurs techniques sont possibles pour réaliser la connexion des électrodes sur l'échantillon :

- par contact mécanique où 4 pointes métalliques reliées à un système de ressort assure une pression équivalente pour chacune des pointes sur la surface de l'échantillon. Dans le cas des films minces, il faut cependant s'assurer que les pointes ne traversent pas l'épaisseur de la couche déposée.
- par contact chimique où des fils constitués d'un matériau bon conducteur tel que du platine ou de l'aluminium sont collés avec un point de colle conductrice. Les points de colle doivent alors avoir les mêmes dimensions. L'ensemble {fils + colle} doit être inerte chimiquement avec le matériau dans les conditions de mesures, et posséder un très faible coefficient de résistivité thermique (si les mesures sont réalisées à différentes températures).
- par microsoudure, où les fils sont soudés par ultra-son à la surface de l'échantillon.

## 1.2 Dispositif expérimental

L'étude du comportement électrique des couches minces a été réalisée à l'Institut Néel de Grenoble dans le pôle "caractérisations". Les dispositifs expérimentaux utilisés mesurent la résistivité des matériaux à haute (de l'ambiante à 1000°C) et basse température (de l'ambiante à 4 K) par la méthode des 4 points de contacts alignés en courant continu (DC).

### 1.2.1 Montage dédié aux basses températures

La figure IV.4 montre le système de connexions entre les électrodes et les échantillons. Les électrodes sont des fils de platine et les contacts entre l'échantillon et les électrodes sont réalisés par le biais d'une goutte de colle conductrice à base d'argent (fournit par la société DuPont) déposée en surface de l'échantillon qui maintient les fils de platine en contacts avec l'échantillon. Ceux-ci sont reliés à des électrodes métalliques par une laque d'époxy-argent. Le porte-échantillon est ensuite connecté à une canne de mesure par l'intermédiaire de connecteurs.

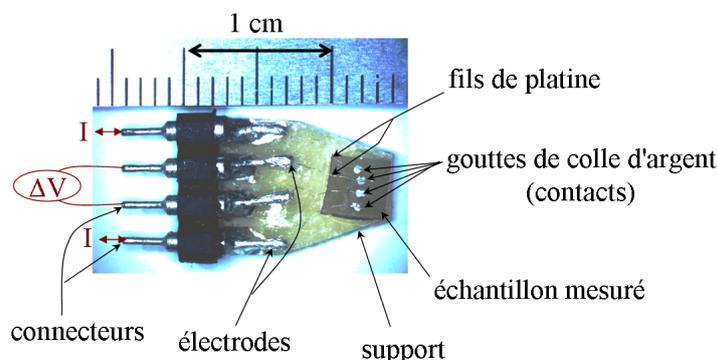


FIG. IV.4 – Photos des contacts réalisés sur un échantillon.

La canne est placée dans un vase d'hélium liquide de manière à immerger l'échantillon dans les vapeurs d'hélium au cours de la mesure. Le système reste immobile durant toute la durée de la mesure. Le chauffage est assuré par un enroulement résistif chauffant qui entoure le porte-échantillon, la température est régulée à  $\pm 0,5$  K assistée par un capteur de température situé sous l'échantillon. Un petit dewar en verre est ajouté autour de l'ensemble afin d'améliorer la stabilisation thermique à proximité de l'échantillon.

Les appareils constituant le dispositif de mesure sont :

- une source de courant de type Keitley 6220 qui délivre des courants du  $\mu\text{A}$  au  $\text{mA}$ .
- un nanovoltmètre Keitley 2182A

Plusieurs précautions sont prises pour améliorer la qualité des mesures :

- un second voltmètre est ajouté au montage pour mesurer la différence de potentiel entre les électrodes situées aux extrémités, nous obtenons ainsi une seconde mesure de résistance ( $R_{cont}$ ). Le rapport entre ces deux résistances ( $\frac{R_{ech}}{R_{cont}}$ ) doit rester constant au cours de la mesure car une dérive importante de sa valeur au cours d'une mesure traduit une différence de qualité électrique entre les contacts due à leur dégradation. La qualité des contacts est ainsi vérifiée ;
- la source de courant est couplée à un ampèremètre qui vérifie si le courant de consigne est bien appliqué au niveau de l'échantillon. Lorsque celui-ci devient trop résistif, nous observons une dérive du courant de consigne par rapport à la valeur réelle. La résistance de l'échantillon ne rentre alors plus dans la gamme de mesure de l'appareillage, celle-ci étant comprise entre 0 et  $5 \cdot 10^5 \Omega$  ;
- deux mesures successives à des courants inverses (à  $+I$  et  $-I$ ) à une fréquence d'environ 1Hz permet de compenser la dérive de la mesure causée par le pouvoir thermoélectrique de l'ensemble du système {électrodes-contacts-échantillon} ;
- deux mesures supplémentaires à  $(I+\Delta I)$  et à  $(-I-\Delta I)$  sont réalisées à chaque mesure afin de vérifier si l'échantillon possède un comportement ohmique.

Le système a été entièrement informatisé au moyen d'une carte d'acquisition et du logiciel labview. Les différents paramètres de mesure sont : le profil de la température (durée des paliers de température, valeur et vitesse des rampes de chauffage et de refroidissement), les courants  $I$  et  $\Delta I$  (en général :  $\Delta I = \frac{I}{10}$ ), et la fréquence d'enregistrement des mesures.

### 1.2.2 Montage dédié aux hautes températures

Le montage dédié aux mesures hautes températures est représenté figure IV.5(a). Il est constitué des mêmes appareillages (générateur de courant et voltmètre) que pour le montage dédié aux basses températures.

Le porte-échantillon diffère du montage basse-température car l'époxy ne supporte pas les températures supérieures à  $100^\circ\text{C}$ . L'ensemble est représenté figure IV.5(b). Le support utilisé est constitué d'un matériau réfractaire. La mise en contact entre les électrodes, les fils de platine et l'échantillon restent à base de colle d'argent comme pour les mesures à basse température. Un thermocouple est relié à un système de contrôle de température (Cerbère). Il est de type K

et sa jonction est placée dans le support, en dessous de l'échantillon. La canne est placée dans un tube en quartz, le chauffage est assuré par une lampe à incandescence située sous le tube en quartz au niveau de l'échantillon. La précision des rampes de chauffage et de refroidissement sont de l'ordre du degré Celsius.

L'utilisation d'une enceinte fermée (tube en quartz) dans le dispositif permet de réaliser des mesures de résistivité sous atmosphère contrôlée. Un système d'injection de gaz est prévu ; un flux continu d'argon ou d'oxygène pur peut être injecté au cours des mesures.

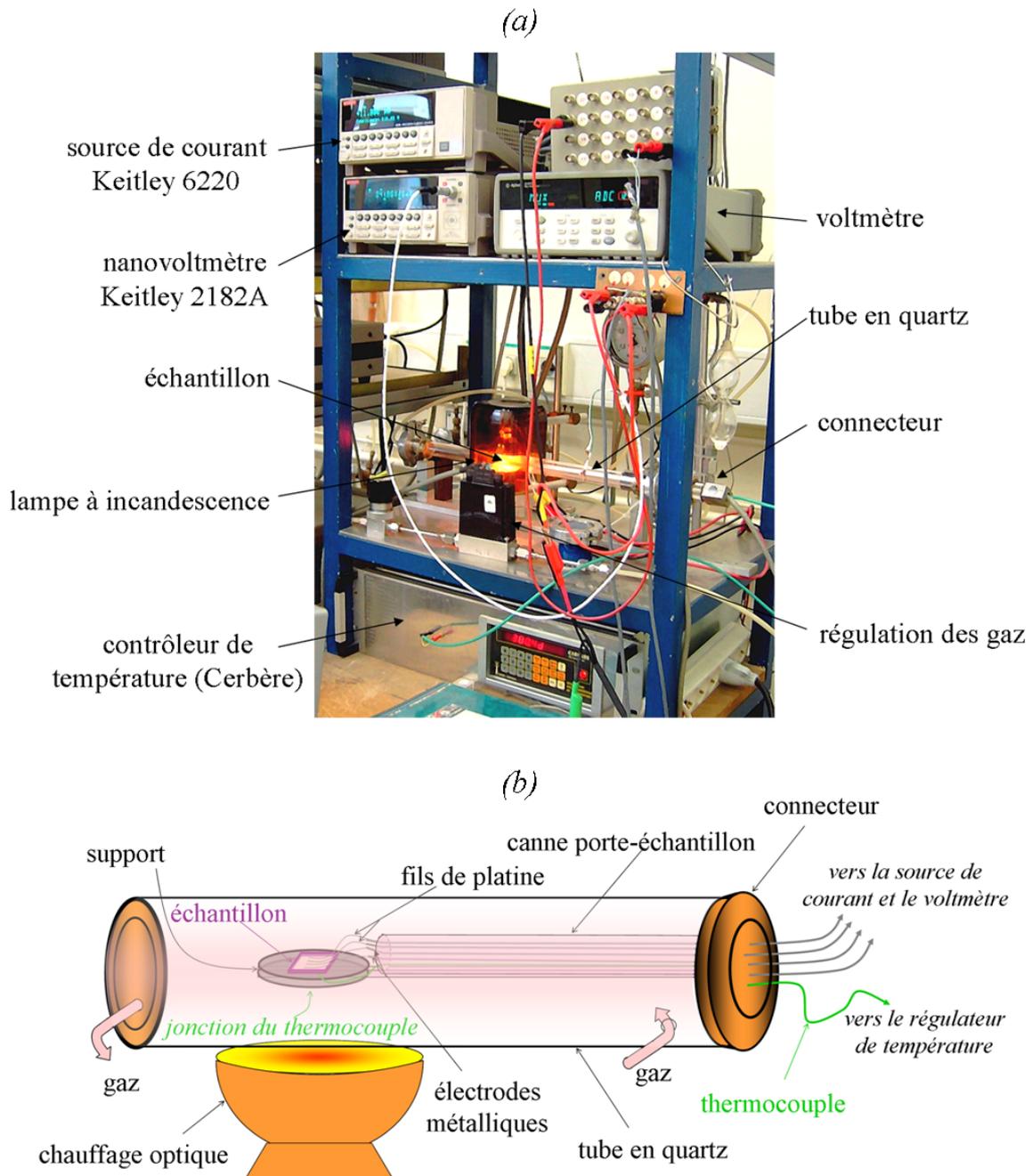


FIG. IV.5 – (a) Montage expérimental de mesure de résistivité hautes températures, (b) schéma du porte échantillon.

## 2 Propriétés de transport de films minces $\text{NdNiO}_3$

Parmi les nickelates de terres rares,  $\text{NdNiO}_3$  a été le plus étudié dans la littérature. Nous nous penchons ici sur les propriétés des échantillons  $\text{NdNiO}_3$  (NNO) que nous avons élaborés et comparons nos résultats avec ceux de la littérature.

### 2.1 Analyse du film $\text{NdNiO}_3$ (25 nm) déposé sur $\text{LaAlO}_3$

#### 2.1.1 Comportement général

Le comportement général de la résistivité avec la température du film NNO de 25 nm d'épaisseur déposé sur  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) est présenté figure IV.6. Les mesures ont été réalisées entre 40K et 250K. Nous n'avons pas pu réaliser nos mesures à plus basses températures car en dessous de 40K, la résistance de l'échantillon est au-delà de la limite de mesure de l'appareillage.

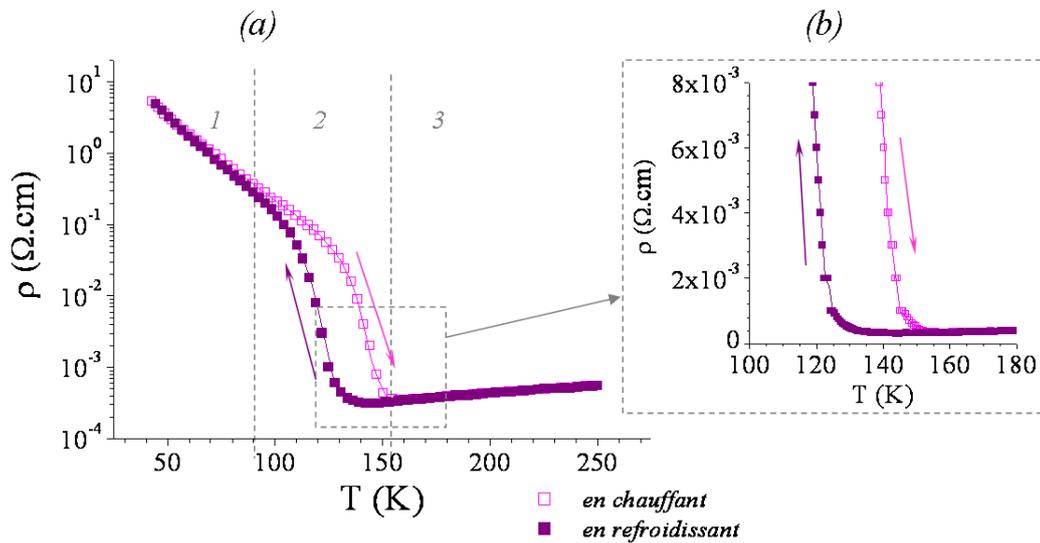


FIG. IV.6 – Résistivité électrique  $\rho$  en fonction de la température  $T$  du film NNO de 25 nm d'épaisseur déposé sur LAO (a) échelle logarithmique (b) agrandissement près de la transition, échelle linéaire.

$\text{NdNiO}_3$  présente une transition métal-isolant en fonction de la température; ce comportement était attendu.

Trois domaines de conduction dans ce film sont repérés et numérotés sur la figure :

1. aux plus basses températures, une diminution progressive de la résistivité est observée avec la température, caractéristique d'un comportement semi-conducteur
2. aux températures intermédiaires, une brusque variation de la résistivité de deux ordres de grandeurs dans un intervalle de température de  $\sim 30$  K se produit et une hystérésis est observée mettant en évidence la coexistence de deux phases.
3. aux plus hautes températures, une pente positive est observée, caractéristique d'un comportement métallique.

La figure IV.6(b) montre le caractère abrupte du passage du comportement métallique au comportement semi-conducteur.

### 2.1.2 Comportement à haute température

Pour  $T \geq 160$  K, la courbe de résistivité suit un comportement linéaire, caractéristique d'un comportement de type métallique de la phase (cf. figure IV.7(a)) [104].

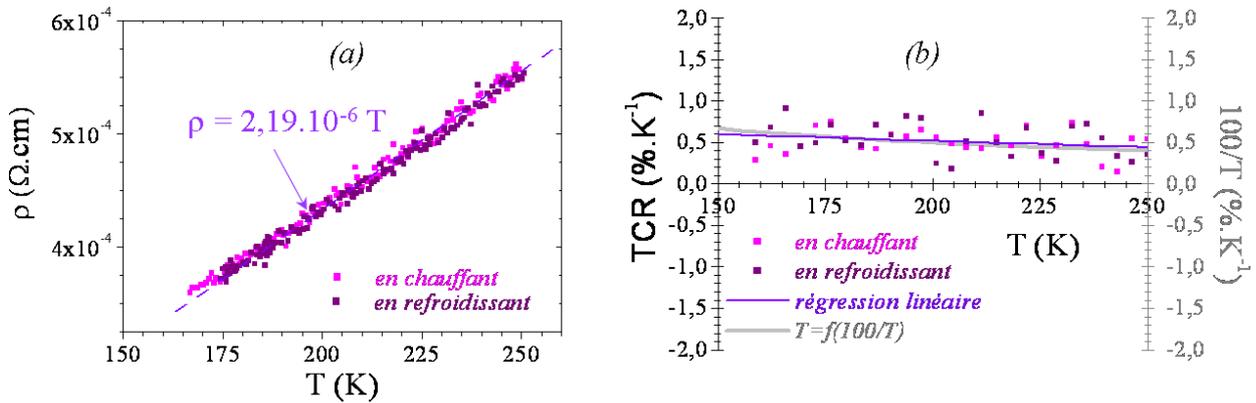


FIG. IV.7 – Comportement de la résistivité en fonction de la température  $T$  à haute température du film NNO de 25 nm d'épaisseur déposé sur LAO (a) résistivité en fonction de la température ( $\rho = f(T)$ ), (b) Coefficient de Résistivité Thermique en fonction de la température ( $TCR = f(T)$ ) : en noire, régression linéaire obtenue à partir des données, en gris, courbe  $\frac{100}{T} = f(T)$ .

En prenant en compte l'approche de Drude et la loi de Matthiessen, nous pouvons expliquer la dépendance en température de la résistivité en utilisant la relation (IV - vii) :

$$\rho = \frac{m^*}{n(E_F).e^2.\tau} = \rho_d + \rho_L(T) \quad (\text{IV - vii})$$

où  $m^*$  est la masse effective d'électron et  $n(E_F)$  la densité d'état électronique au niveau de Fermi,  $\frac{1}{\tau}$  est la taux d'électrons diffusés avec

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_d} + \frac{1}{\tau_L}$$

$\tau_d$  prend en compte la dispersion électronique issue des défauts présents dans le matériau (indépendant de la température) et  $\tau_L$  est relatif à la diffusion des phonons, ce taux augmente avec l'augmentation de la température de la manière suivante :

$$\frac{1}{\tau_L} \simeq \frac{k_B T}{\Gamma}$$

où  $\Gamma$  est un paramètre caractéristique de l'énergie d'échange entre les électrons et le réseau cristallin.

La qualité métallique de notre échantillon se quantifie donc à l'aide du facteur  $Q$  avec :

$$Q = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial T} = \frac{1}{\frac{\Gamma}{k_B \cdot \tau_d} + T} (= TCR) \quad (\text{IV - viii})$$

Ce facteur  $Q$  ne dépend que du processus de diffusion des électrons, et non de la densité d'état électronique au niveau de Fermi et nous permet par conséquent d'évaluer la qualité cristalline de ce film.

Les travaux de P. Laffez et al. ont montré l'importance de la microstructure sur la valeur de  $Q$  dans le cas de films minces de  $\text{NdNiO}_3$  déposés sur  $\text{NdGaO}_3$  [28]. Lorsque les films présentent une surface rugueuse avec une forte densité de joints de grains, la qualité métallique de ces matériaux est affectée ; les joints de grains constituent des centres de dispersion des électrons libres.

Dans la figure IV.7(b), la régression linéaire de la courbe  $TCR=f(T)$  à haute température se superpose presque à la courbe  $\frac{1}{T}=f(T)$  (en gris). Par conséquent nous pouvons considérer que le terme  $\frac{\Gamma}{k_B \cdot \tau_d}$  est négligeable devant  $T$ .  $\tau_d$  est donc très grand, montrant que les phénomènes de diffusion aux joints de grains sont négligeables dans notre film. Nos observations par microscopie électronique à balayage de cet échantillon (cf. figure IV.8) révèle une surface lisse et homogène, possédant peu de joints de grains émergeant en surface. Ces observations s'accordent donc avec nos mesures électriques.

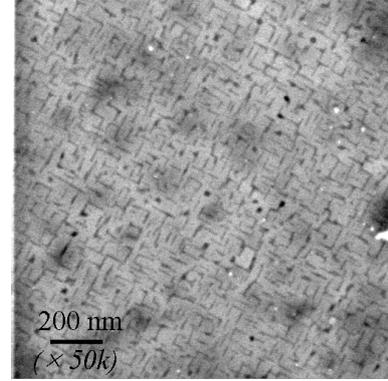


FIG. IV.8 – Observation par microscopie électronique à balayage du film  $\text{NdNiO}_3$  de 25 nm d'épaisseur déposé sur  $\text{LaAlO}_3$ .

### 2.1.3 Comportement à basse température

Pour les mesures à basse température, nous avons confronté les courbes à deux modèles de conduction :

- suivant une loi de type Arrhénius qui correspond à un mécanisme d'activation thermique classique défini par l'équation (IV - ix)

$$\sigma = C \cdot \exp\left(\frac{-E_g}{k_B \cdot T}\right) \quad (\text{IV - ix})$$

où  $C$  est une constante,  $E_g$  l'énergie d'activation et  $k_B$  la constante de Boltzman.

- un mécanisme de conduction par saut à distance variable, ou mode "VRH" (pour Variable Range Hopping) défini par l'équation (IV - x)

$$\sigma = A \cdot \exp\left(\frac{-B}{T^{1/4}}\right) \quad (\text{IV - x})$$

où A est une constante et B est une constante proportionnelle à  $[g(E_F)]^{-1/4}$ ,  $g(E_F)$  étant la densité d'état au niveau de Fermi. Ce type de conduction n'a généralement lieu qu'aux basses températures.

Les figures IV.9(a) et (b) montrent qu'aucun de ces deux modèles ne s'accorde de façon satisfaisante avec nos mesures, les mécanismes de conduction de ce film sont donc plus complexes.

Lorsque nous prenons en compte une somme de ces deux contributions en ajustant l'équation (IV - xi) avec nos résultats comme l'a suggérée G. Catalan et al. [35], la figure IV.9(c) montre un bon accord entre nos données expérimentales et la modélisation jusqu'à 110 K, température à partir de laquelle l'hystérésis apparaît.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = A \cdot \exp\left(\frac{-B}{T^{-1/4}}\right) + C \cdot \exp\left(\frac{-D}{T}\right) \quad (\text{IV - xi})$$

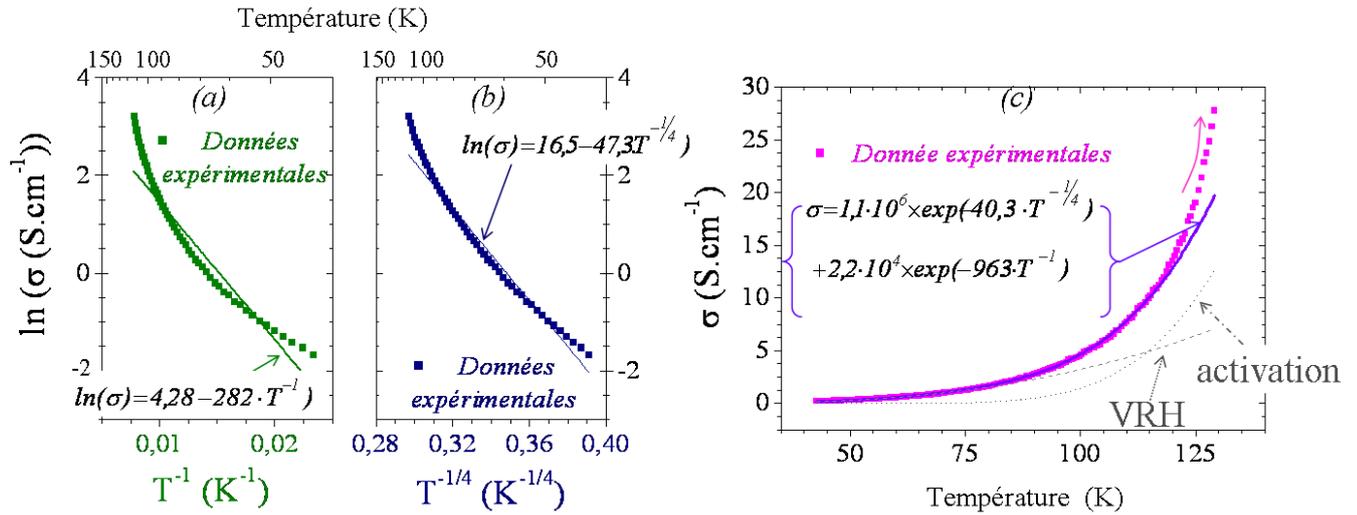


FIG. IV.9 – Confrontation entre les mesures de résistivité du film NNO de 25 nm d'épaisseur déposé sur LAO à basse température et deux modèles de mécanismes de conduction (a)  $\ln(\sigma)=f(T^{-1})$  pour un mécanisme d'activation thermique; (b)  $\ln(\sigma)=f(T^{-1/4})$  pour un mécanisme de type "VRH" (c) Courbe de la conductivité en fonction de la température ( $\sigma=f(T)$ ), et confrontation entre ces mesures et un mécanisme prenant en compte la somme d'une contribution de type activation thermique et d'une contribution de type "VRH".

Les courbes correspondant aux deux modèles VRH et d'activation adéquates sont tracées sur la figure en pointillés ainsi que la somme de ces deux courbes (en noire). Deux mécanismes de conduction ("VRH" et "activation") contribuent donc simultanément à la conduction électronique de nos échantillons aux basses températures.

Les valeurs obtenues pour A, B, C et D sont précisées sur la figure. L'énergie d'activation peut être déduite du coefficient D ( $=\frac{E_g}{k_B}$ ) de nos films, nous obtenons  $E_g = 83$  meV.

### 2.1.4 Détermination de la transition métal-isolant

La température de transition métal-isolant ( $T_{MI}$ ) est déterminée à l'aide de la courbe de  $TCR = f(T)$  et correspond à la température où cette courbe passe par 0 (cf. figure IV.10).

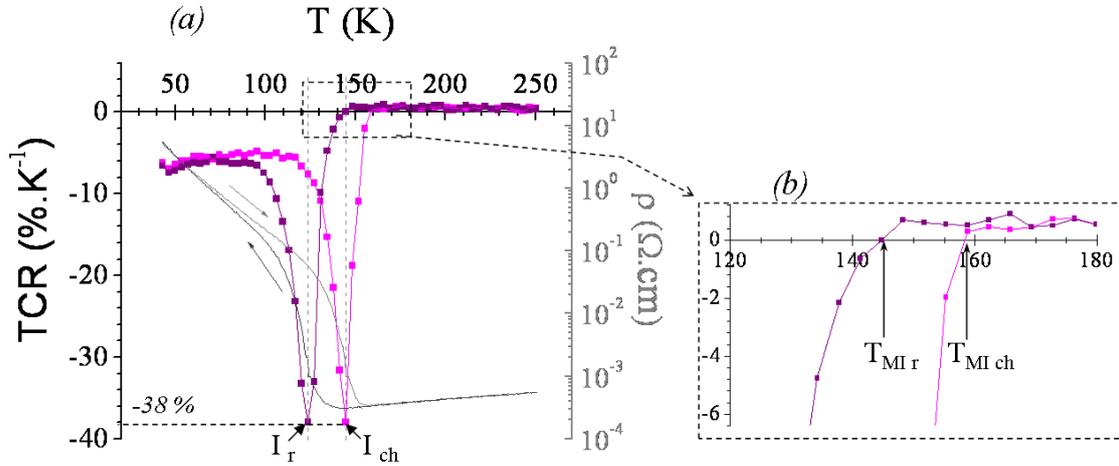


FIG. IV.10 – Courbe de TCR en fonction de la température  $T$  de l'échantillon NNO de 25 nm d'épaisseur déposé sur LAO (a) sur toute la gamme de mesure (entre 40K et 250 K), (b) agrandissement autour de la transition métal-isolant (entre 120 K et 180 K). Les indices  $r$  et  $ch$  correspondent respectivement aux mesures en refroidissant et en chauffant l'échantillon.

Les  $T_{MI}$  sont indiquées sur la figure avec les indices “ $r$ ” et “ $ch$ ” pour respectivement en refroidissant et en chauffant, nous obtenons  $T_{MI-r}=145$  K et  $T_{MI-ch}=158$  K. Les points  $I_r$  et  $I_{ch}$  correspondent aux minimums de chacune des courbes, ils se situent aux points d'inflexions des courbes  $\rho = f(T)$  lors de la transition et sont repérés respectivement à 124 K et 145 K. Notons que la température où se trouve  $I_{ch}$  est égale à  $T_{MI-r}$ . La valeur de TCR à ces points quantifie la raideur des transitions. Dans les deux cas, nous obtenons  $-38 \text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$ .

Une hystérésis est observée sur la courbe de résistivité en fonction de la température. Elle est calculée à partir des points d'inflexion  $I_r$  et  $I_{ch}$  et est égale à 21 K. La transition métal-isolant observée est donc une transition de phase du 1<sup>er</sup> ordre. En chauffant, la phase métallique germe donc dans la phase semi-conductrice puis coalesce ; l'inverse se produit lors du refroidissement. La proportion de chaque phase est donc différente lorsque nous chauffons ou refroidissons pour une température donnée, provoquant un décalage des courbes de résistivité en favorisant la phase d'origine par rapport à l'autre.

### 2.1.5 Comparaison avec la littérature

Nous comparons dans le tableau IV.1, nos données expérimentales avec les résultats répertoriés dans la littérature sur des couches minces de NdNiO<sub>3</sub> déposées sur le même substrat (LAO) et avec une céramique massive de NdNiO<sub>3</sub>. Les courbes de résistivité en fonction de la température relatives aux données de ce tableau sont présentées figure IV.11.

L'énergie d'activation que nous obtenons est un peu plus élevée que celles mesurées dans la littérature. Cependant, contrairement aux autres équipes, nous avons pris en compte dans notre calcul de la contribution de type VRH, or si nous considérons nos modélisation où seuls les mécanismes d'activation thermique sont pris en compte, nous obtenons une valeur de 24 meV, valeur en accord avec celles de la littérature.

Référence	NNO/LAO 25 nm	G. Catalan et al. [35]	P. Laffez et al. [20]	O.Y. Gorbenko et al. [47]	X. Granados et al. [105, 64] (massif)
$E_g$ (meV)	83		19		25-28
$Q$ (K <sup>-1</sup> ) à 300 K	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$		$3,5 \cdot 10^{-3}$
$T_{MI-ch}$ (K)	158	150	167	189	205
$T_{MI-r}$ (K)	145	120	130	167	195
Hystérésis (K)	21	20	37	22	10
$I_{ch}$ (%·K <sup>-1</sup> )	-38	-20	-16	-5	-70

TAB. IV.1 – Comparaison de nos résultats avec les données répertoriées dans la littérature pour des films minces de NdNiO<sub>3</sub> déposés sur LaAlO<sub>3</sub> et pour NdNiO<sub>3</sub> massif.

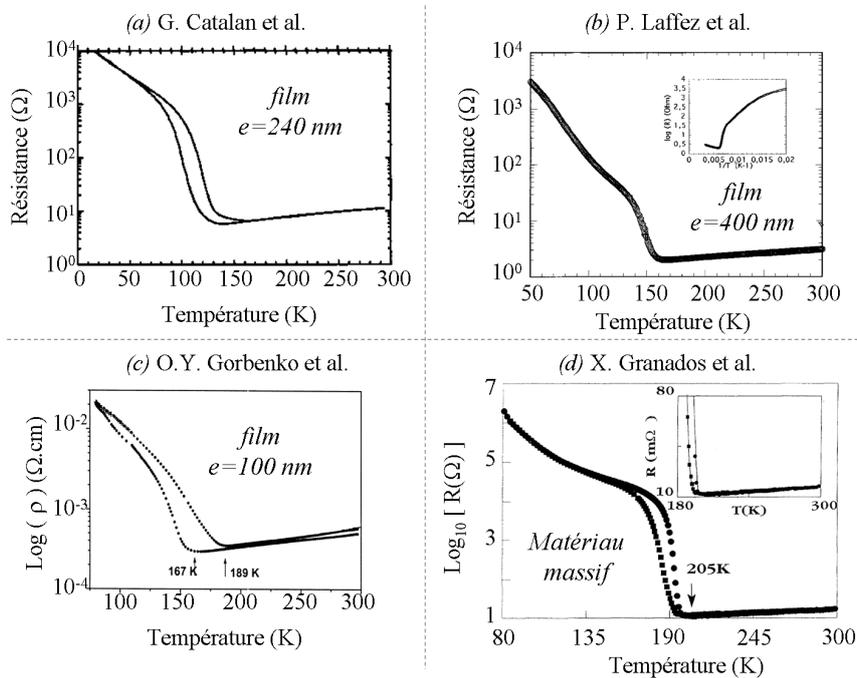


FIG. IV.11 – Mesures de résistivité issues de la littérature sur des composés NdNiO<sub>3</sub> en couches minces déposés sur LaAlO<sub>3</sub> et d'après (a) G. Catalan et al. [35], (b) P. Laffez et al. [20], (c) O.Y. Gorbenko et al. [47] et (d) en massif d'après X. Granados et al. [105].

Les températures de transition ( $T_{MI}$ ) diffèrent selon les auteurs, mais sont toujours inférieures dans le cas des films minces à la valeur mesurée sur les composés massifs ( $\sim 200$  K). La

$T_{MI}$  de notre échantillon se situe autour de 150 K, nous sommes donc en accord avec les autres travaux réalisés sur couches minces.

Nous avons vu dans le chapitre I (section 3.2, p :26) que les propriétés intrinsèques de conduction des nickelates de terres rares dépendent du recouvrement des orbitales et sont intimement liés aux angles  $\langle \text{Ni-O-Ni} \rangle$  et aux liaisons Ni-O. Ces paramètres influent sur la présence ou pas d'une transition métal-isolant et sur la température de cette transition ( $T_{MI}$ ), or ils dépendent fortement de la structure des matériaux. La stabilisation épitaxiale du film peut donc jouer un rôle important sur les propriétés de transport des films. L'état de contrainte du film  $\sigma_{\parallel}$  peut être évalué à partir des déformations du film que nous observons en appliquant l'équation (IV - xii).

$$\sigma_{\parallel} = \frac{E}{1 - \nu} \cdot \epsilon_{\parallel} \quad (\text{IV - xii})$$

où  $E$  et  $\nu$  sont respectivement le module d'Young et le coefficient de poisson de  $\text{NdNiO}_3$  et  $\epsilon_{\parallel}$ , la déformation de la structure dans le plan de l'interface.

La déformation  $\epsilon_{\parallel}$  par rapport au matériau massif est de 0,44%\* si nous considérons un film complètement contraint dans le plan de l'interface. Nous ne connaissons ni  $E$ , ni la valeur de  $\nu$  dans le cas de  $\text{NdNiO}_3$ . Cependant, la valeur de  $E$  pour  $\text{SmNiO}_3$  et  $\text{EuNiO}_3$  est respectivement de 1620 kbar (d'après M. Amboage et al. et [66]) et 1670 kbar (d'après R. Lengsdorf et al. [106]), nous pouvons donc considérer un module d'Young du même ordre de grandeur que ces deux composés soit  $E_{\text{NdNiO}_3} \sim 1600$  kbar. Le coefficient de poisson est généralement compris entre 0,2 et 0,4 dans les pérovskites, nous obtenons ainsi une contrainte  $\sigma_{\parallel}$  comprise entre 8,8 kbar et 11,7 kbar. Un abaissement linéaire de la  $T_{MI}$  avec la pression a été observée par X. Obradors et ses collègues avec une pente ( $\frac{\partial T_{MI}}{\partial P}$ ) de l'ordre de  $-4,2 \text{ K.kbar}^{-1}$  [63]. Si nous appliquons ce raisonnement à notre valeur de  $T_{MI}$  mesurée (150K), les contraintes exercées par le substrat sur le film équivaldraient à 12 kbar. Cependant les mesures réalisées par X. Obradors et al. sont réalisées sur des matériaux massifs sous pressions isostatiques, alors que dans notre cas, les contraintes exercées sur la film sont biaxiales, ce qui doit expliquer la différence que nous obtenons par ce calcul. Cependant si on compare nos valeurs calculées, aux incertitudes près, nous pouvons considérer que les contraintes exercées par le substrat peuvent s'apparenter à un effet similaire à celui des hautes pressions.

Les propriétés extrinsèques tel que la microstructure du film et les défauts existant dans le film déterminent la raideur de la transition et la qualité métallique à haute température des films. Des différences avec les matériaux massifs pouvant provenir des contraintes aux interfaces sont observées avec de manière générale, une hystérésis sur les films minces supérieure à celle observée sur le matériau massif et une transition métal-isolant moins raide.

Le facteur de métallicité  $Q$  de notre échantillon présente un comportement peu dépendant des centres de diffusions issus des défauts présents dans le film, ce qui traduit une bonne stabilisation épitaxiale du film sur le substrat avec un film possédant un réseau cristallin comportant peu de joints de grains. La valeur de  $Q$  est équivalente à celles mesurés dans la littérature. L'hys-

---

\* $\epsilon_{\parallel} = 0,44\% = \frac{a_{\text{LAO}} - a_{\text{NNO-massif}}}{a_{\text{NNO-massif}}} = \frac{3,790 - 3,807}{3,807}$

térésis observée pour la plupart des films minces correspond à celle que nous observons ( $\sim 20$  K) sauf dans le cas de P. Laffez et ses collègues. La transition métal-isolant est plus abrupte dans notre échantillon que pour les autres films minces, mais elle reste cependant moins raide que celle du matériau massif.

## 2.2 Influence des contraintes à l'interface sur les propriétés de transport des films NdNiO<sub>3</sub>

Nous avons étudié la résistivité en fonction de la température en variant l'épaisseur des films et le substrat sur lequel ils sont déposés afin de déterminer quelle est l'influence de ces paramètres dans le cas de nos films.

### 2.2.1 Effet de l'épaisseur

La figure IV.12 représente les mesures de résistivité en fonction de la température de trois films NNO déposés sur LAO. Le tableau IV.2 regroupe les caractéristiques principales que nous obtenons pour ces 3 films.

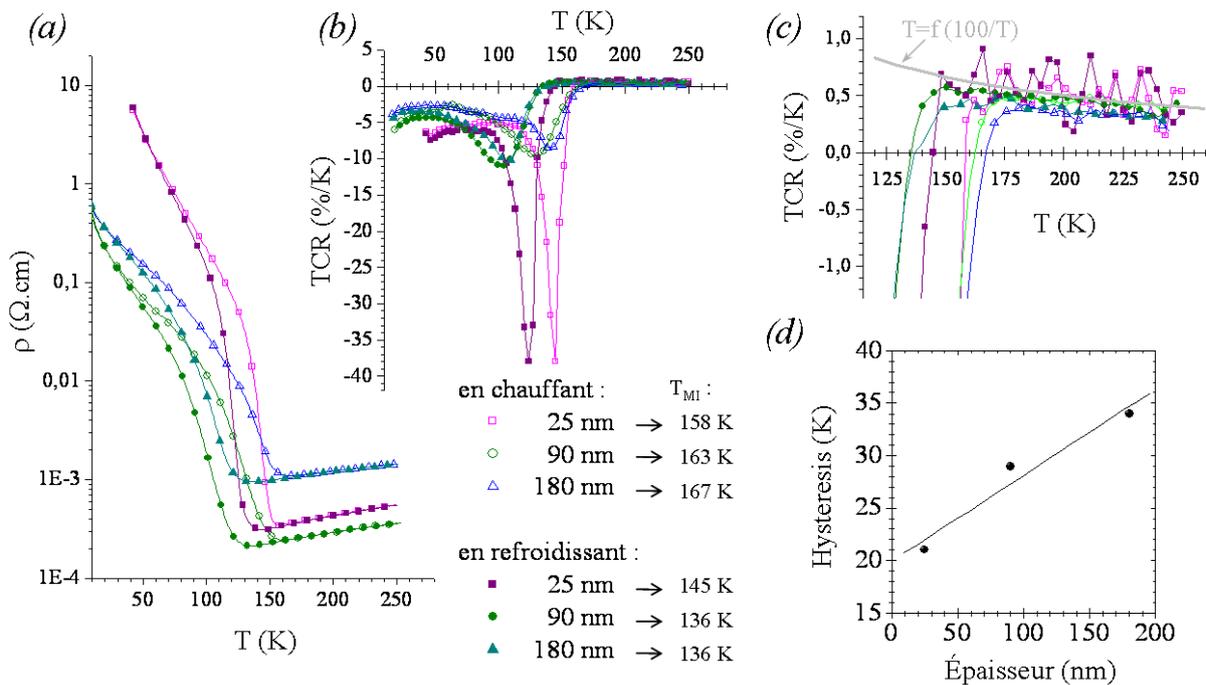


FIG. IV.12 – Comportement en fonction de la température (a) de la résistivité ( $\rho$ ) et (b) du Coefficient de Résistivité Thermique (TCR) des films minces NNO déposés sur LAO de différentes épaisseurs : 25 nm, 90 nm et 180 nm ; (c) agrandissement à haute température du TCR en fonction de la température ; (d) évolution de l'hystérésis avec l'épaisseur des films.

Épaisseur (nm)	$\rho_{MI-ch}$ ( $\Omega.cm$ )	$T_{MI-ch}$ (K)	$T_{MI-r}$ (K)	$I_{ch}$ (%. $K^{-1}$ )	$I_r$ (%. $K^{-1}$ )	Hysteresis (K)
25	$2,3 \cdot 10^{-4}$	158	145	-38	-38	21
90	$3,3 \cdot 10^{-4}$	163	136	-9	-11	29
180	$10,7 \cdot 10^{-4}$	167	136	-8	-10	34

TAB. IV.2 – Caractéristiques du comportement de la résistivité en fonction de la température des films NNO déposés sur LAO.

Nous remarquons tout d'abord la présence de la transition métal-isolant quelle que soit l'épaisseur avec une raideur plus marquée pour le film de plus petite épaisseur. Tous les films présentent une hystérésis qui s'accroît avec l'épaisseur.

La figure IV.12(c) est un agrandissement des courbes de TCR obtenues à haute température avec laquelle nous déterminons la  $T_{MI}$  en chauffant et en refroidissant. La valeur de la résistivité ( $\rho_{MI}$ ) à la  $T_{MI}$  est du même ordre de grandeur pour les trois films avec toutefois, une résistivité légèrement supérieure pour le film le plus épais. Cette différence n'est pas significative et est essentiellement due aux incertitudes liées aux conditions de mesure.

Lorsque nous comparons le TCR à haute température avec la courbe  $T=f(100/T)$ , nous remarquons que la courbe de 180 nm d'épaisseur est légèrement en dessous des deux autres, traduisant une augmentation de la densité de défaut avec l'épaisseur. Les observations par microscopie électronique à balayage corrobore cette mesure (cf. figure IV.13). Nous observons quelques grains qui émergent sur la surface de cet échantillon, alors que les deux autres films présentent une même morphologie de surface : lisse et homogène.

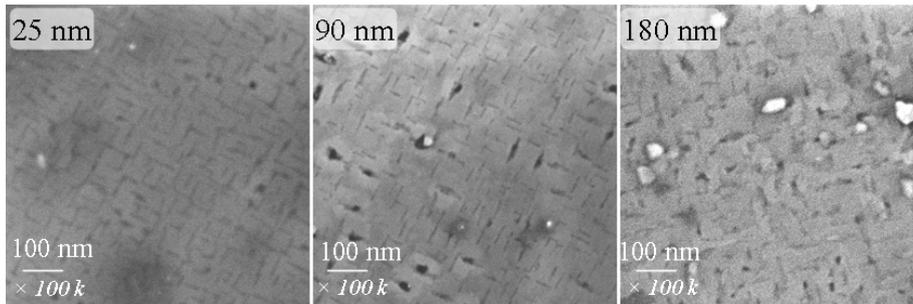


FIG. IV.13 – Observations par microscopie électronique à balayage des films NNO déposés sur LAO.

L'hystérésis s'agrandit avec l'épaisseur comme le montre la figure IV.12(d). Elle correspond à la différence de température entre les points d'inflexion  $I_r$  et  $I_{ch}$ . La transition métal-isolant a lieu vers 150 K si on prend en compte la valeur médiane entre la température de transition obtenue en chauffant et celle obtenue en refroidissant. Nous n'observons donc pas d'évolution significative de la température de transition avec l'épaisseur. Nos observations réalisées par diffraction aux rayons X ont mis en évidence l'absence d'évolution du paramètre de maille perpendiculaire à l'interface. Ces résultats nous permettent de conclure que les contraintes dans le film ne varient pas significativement avec l'épaisseur.

Deux études sur l'effet de l'épaisseur des films NNO déposé sur LAO ont été reportées dans la littérature, les résultats sont présentés figure IV.14 et montrent des comportements radicalement différents des nôtres. Contrairement au cas de nos films élaborés par MOCVD, la température de transition métal-isolant  $T_{MI}$  augmente avec l'épaisseur et un amollissement de la transition est observé chez ces deux auteurs lorsque l'épaisseur diminue et non lorsqu'elle augmente comme c'est le cas dans nos échantillons. La transition disparaît même dans le cas du film de 53 nm d'épaisseur réalisé par A. Kumar et ses collègues [45].

Les auteurs attribuent cette variation avec l'épaisseur à un effet des contraintes interfaciales. Celles-ci stabilisent la phase métallique en redressant les angles  $\langle \text{Ni-O-Ni} \rangle$  dans le plan de l'interface.

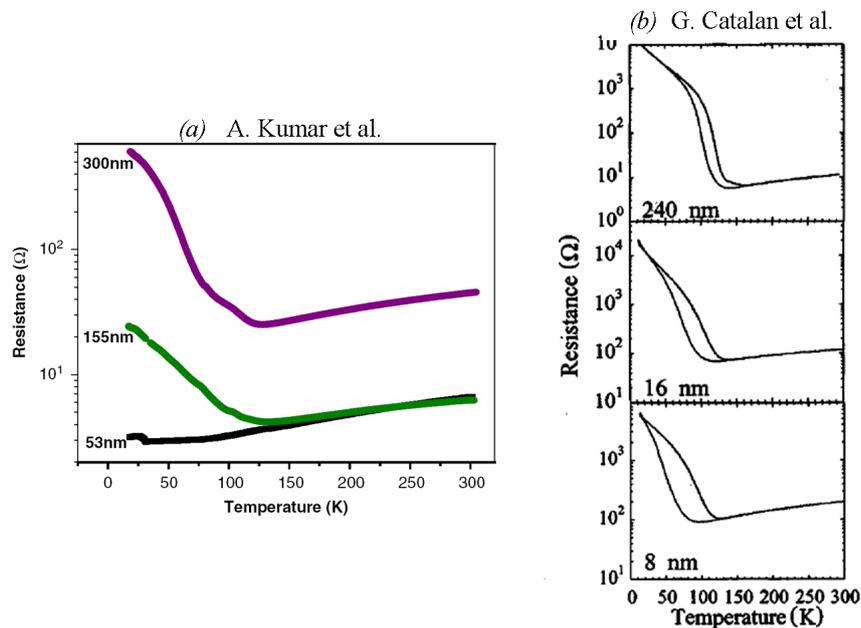


FIG. IV.14 – Effet de l'épaisseur sur la résistivité en fonction de la température de films NNO déposés sur LAO, courbes issues des travaux de (a) A. Kumar et al. [45] et (b) G. Catalan et al. [35].

Deux points sont à considérer pour expliquer ces différences de comportement entre nos films et ceux de la littérature :

1. dans les deux cas, les films ont été réalisés par PLD, donc des conditions d'élaborations différentes des nôtres,
2. il a été observé dans la littérature qu'une sous-stœchiométrie en oxygène provoque un adoucissement de la transition (cf. section I-3.2.3, p :29) [77, 107]. Une différence sur la stœchiométrie en oxygène avec nos échantillons est donc possible.

## 2.2.2 Études des films NdNiO<sub>3</sub> déposés sur SrTiO<sub>3</sub>

Les courbes de résistivité et de TCR des films NNO déposés sur STO sont présentées figure IV.15(a) et (b). Les propriétés électriques des films déposés sur STO sont différentes de celles des films déposés sur LAO. Le comportement de la résistivité en fonction de la température est

le même quelle que soit l'épaisseur, aucun effet de l'épaisseur n'est donc observé. Nous pouvons dissocier deux régimes en fonction de la température.

À basse température ( $\leq 150$  K), nous avons confronté nos courbes aux trois modélisations (activation thermique, VRH et somme des deux contributions) déjà proposées pour l'échantillon NNO déposé sur LAO (cf. section IV-2.1.3, p :128). Les résultats sont présentés figure IV.15(c), (d) et (e). Les courbes obtenues pour  $\ln(\sigma) = f(T^{-1})$  et  $\ln(\sigma) = f(T^{-1/4})$  (où sont considérés respectivement des mécanismes d'activation thermique et des mécanismes "VRH" seuls) ne donnent pas un comportement linéaire.

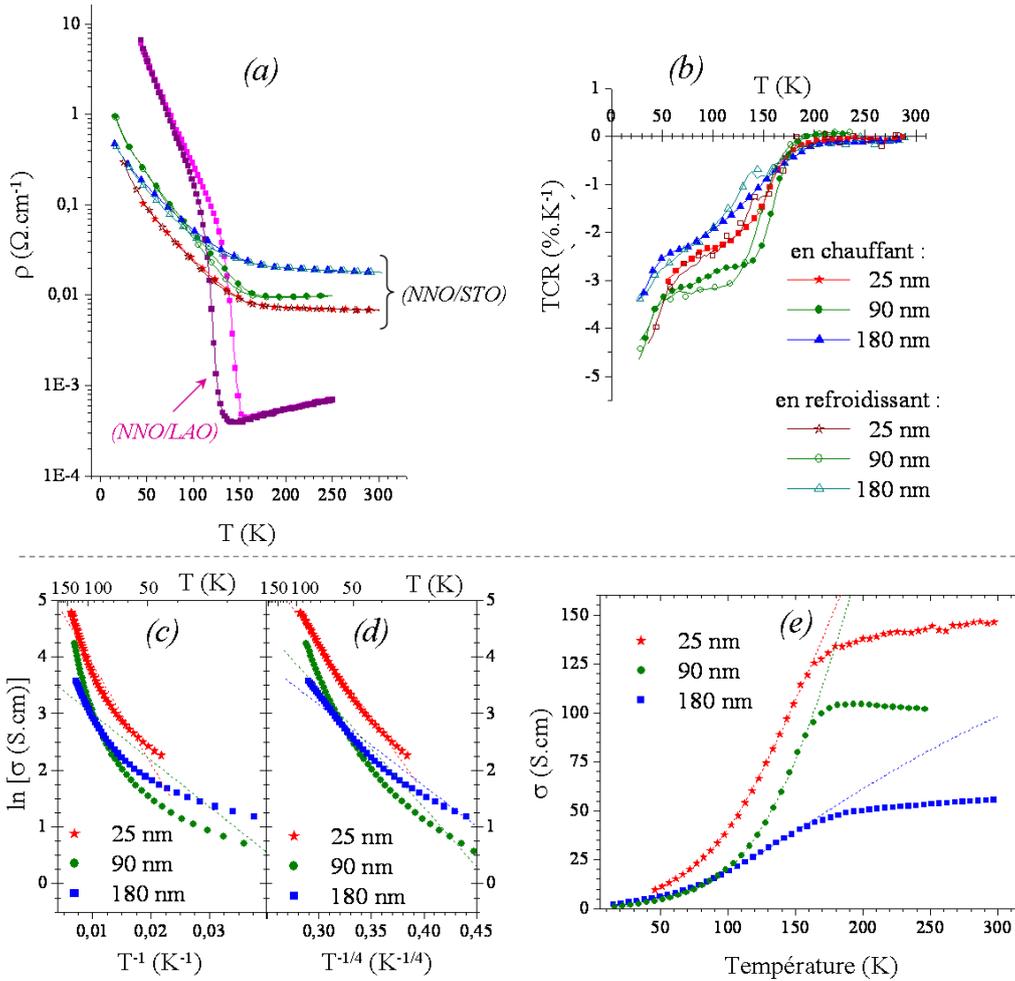


FIG. IV.15 – (a) Mesures de la résistivité  $\rho$  en fonction de la température  $T$  des films minces NNO déposés sur STO de 25 nm, 90 nm et 180 nm d'épaisseur, comparaisons avec le film de 25 nm d'épaisseur déposé sur LAO, (b) Coefficient de Résistivité Thermique (TCR) en fonction de la température. Confrontation entre la conductivité de ces films à basse température et plusieurs modèles de mécanismes de conduction, (c)  $\ln(\sigma)=f(T^{-1})$  suivant un mécanisme d'activation thermique; (d)  $\ln(\sigma)=f(T^{-1/4})$  suivant un mécanisme de type "VRH" et (e)  $\sigma=f(T)$ , en prenant en compte la somme des deux contributions (VRH + activation).

Si on prend en compte une somme des deux contributions (VRH+activation) comme dans le cas des films déposés sur LAO, nous obtenons un bon accord avec les courbes jusqu'à 150 K. L'énergie d'activation est déduite du coefficient  $D (= \frac{Eg}{k_B})$  pour chacun des films, nous obtenons 35 meV (25 nm), 55meV (90 nm) et 28 meV (180 nm). Ces valeurs sont plus faibles que pour

les films déposés sur LAO, traduisant une évolution plus molle de la conductivité en fonction de la température.

À hautes températures ( $\geq 190$  K), le TCR est nul, la résistivité est donc constante quelle que soit la température au dessus de 190 K.

Une seule étude a été reportée dans la littérature concernant les propriétés de conduction en fonction de la température de films NNO de différentes épaisseurs déposés sur STO, elle est présentée figure IV.16.

Contrairement à nos observations, une évolution en fonction de l'épaisseur est observée. Lorsque l'épaisseur diminue, un amollissement de la transition métal-isolant due en partie à une hausse de la résistivité dans le régime à haute température et un décalage de la température de transition vers les plus basses températures sont observés. La transition métal-isolant est alors seulement signalée par une hystérésis des courbes et la distinction entre l'état métallique et l'état semi-conducteur est peu marquée. La qualité de l'état métallique diminue à tel point que, pour les couches les plus minces, la pente de la courbe à haute température est négative, traduisant la perte du caractère métallique des films lorsque l'épaisseur diminue.

Comme dans le cas des films déposés sur LAO, les auteurs attribuent cette évolution avec l'épaisseur à un effet des contraintes interfaciales qui modifient l'angle  $\langle \text{Ni-O-Ni} \rangle$  dans la structure.

En considérant cette hypothèse, nous n'aurions pas d'effets dus aux contraintes d'interface dans nos films, la structure de NNO sur STO serait donc complètement relaxée dans notre cas.

### 2.2.3 Analyse du rôle du substrat

Dans le cas de nos films déposés sur STO, la transition disparaît et les films ne présentent pas de caractère métallique à haute température comme dans le cas des films déposés sur LAO.

Nous avons vu dans la section précédente (2.1) que la microstructure a une influence sur la raideur de la transition et sur la stabilisation du régime de conduction métallique. La microstructure de nos films est très différente selon le substrat, ce qui s'accorde avec cette hypothèse (cf figure IV.17).

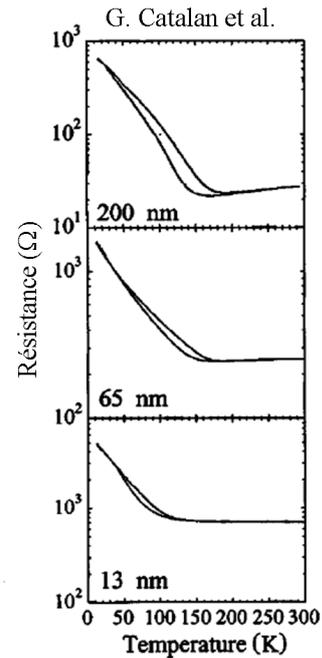


FIG. IV.16 – Résistivité en fonction de la température de films NNO déposés sur STO à différentes épaisseurs d'après G. Catalan et al. [35].

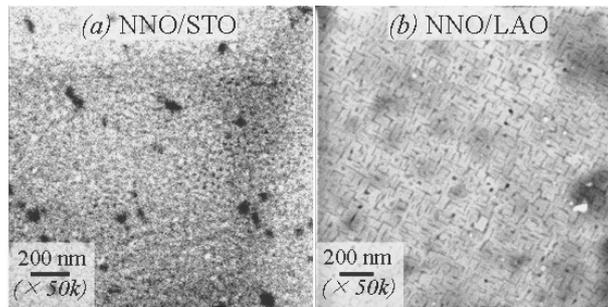


FIG. IV.17 – Observations par microscopie électronique à balayage des films  $\text{NdNiO}_3$  de 25 nm d'épaisseur déposés (a) sur  $\text{SrTiO}_3$  et (b) sur  $\text{LaAlO}_3$ .

Les différences selon le substrat correspondent à celles que nous avons observées sur les films SNO (cf. chapitre III, section III.12, p :85). Sur STO, la morphologie de surface est homogène, constituée de nanograins. Sur LAO, le film présente une surface lisse constituée des larges domaines épitaxiaux présentant une symétrie carrée.

Deux hypothèses peuvent expliquer la différence de comportement selon le substrat :

- un effet de l'état des contraintes aux interfaces différents selon le substrat, sur STO, les films sont sous contraintes extensives et sur LAO, sous contraintes compressives ;
- un effet du désaccord paramétrique entre NNO et STO beaucoup plus important que entre NNO et LAO.

Le rôle du substrat sur les propriétés de conduction des films minces a été étudié par deux équipes, les mesures sont reportées figure IV.18.

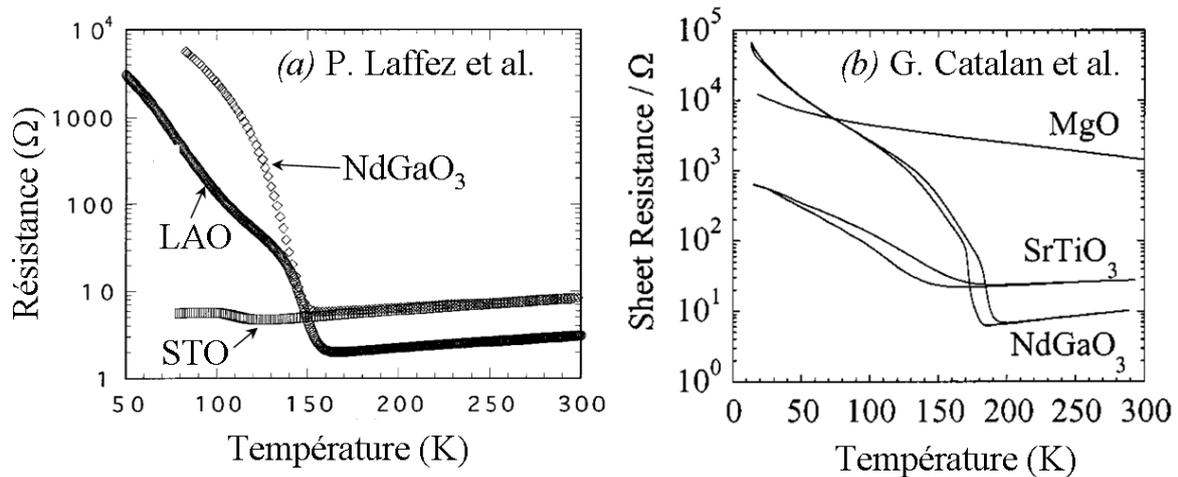


FIG. IV.18 – Rôle du substrat sur le comportement de la résistivité en fonction de la température de films NNO ; courbes issues des travaux de (a) P. Laffez et al. [20] et (b) G. Catalan et al. [36].

Dans l'étude de P. Laffez et al. [20], présentée figure IV.18(a), NNO a été déposé sur trois substrats différents : LAO,  $\text{NdGaO}_3$  (NGO) et STO de structure pérovskite. Les paramètres de la maille pseudo-cubique et le désaccord paramétrique avec NNO de chacun de ces substrats

sont reportés dans le tableau IV.3\*. Nous remarquons que le comportement de la résistivité est similaire dans le cas des deux films déposés sur NGO et LAO malgré des contraintes à l'interface opposées avec la présence d'une transition abrupte. Sur STO, la transition est très peu marquée.

Dans l'étude réalisée par G. Catalan et al. [35, 36], présentée figure IV.18(b), les trois substrats utilisés sont NGO, STO et MgO, dont les paramètres de maille sont supérieurs à ceux de NNO dans les trois cas. Les contraintes imposées par ces substrats sur les films dans le plan de l'interface sont donc toutes de type extensives et le désaccord paramétrique avec NNO augmente de NGO jusqu'à MgO (cf. tableau IV.3). Nous remarquons que l'augmentation du désaccord paramétrique induit un adoucissement de la transition métal-isolant jusqu'à sa disparition, le régime métallique n'est pas observé lorsque le paramètre de maille du substrat est trop grand par rapport à celui de NdNiO<sub>3</sub>.

	LAO	NGO	STO	MgO
Paramètre de maille pseudo-cubique	3,790 Å	3,855 Å	3,905 Å	4,216 Å
Désaccord paramétrique avec NNO	- 0,45 %	+ 1,26 %	+ 2,57 %	+ 10,74 %

TAB. IV.3 – Paramètres de maille des substrats sur lesquels ont été déposés des films NNO, et désaccords paramétriques avec NNO.

Le type de contrainte au niveau du plan de l'interface n'apparaît donc pas comme le facteur déterminant la raideur de la transition et la stabilisation de la phase métallique. Le désaccord paramétrique entre le film et le substrat semble influencer de façon plus importante ces paramètres. Il influe directement sur la croissance épitaxiale et donc sur la microstructure des films et par conséquent sur les propriétés de conduction.

\*Paramètres de mailles de NNO correspondant à une configuration pseudo-cubique calculés d'après les valeurs du composé en massif données par M. Medarde [59], soit  $a_{pc-NNO}=3,807\text{Å}$ .

### 3 Propriétés de transport de films minces $\text{SmNiO}_3$ et $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$

Nous avons étudié les effets de l'épaisseur des films et celui du substrat sur les propriétés de transport de nos films  $\text{SmNiO}_3$  et  $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$  par des mesures de résistivité en fonction de la température. Peu de travaux sur des films minces de  $\text{SmNiO}_3$  ont été reportés dans la littérature et parmi les quelques travaux sur ce type de film [33, 44, 42, 46], l'étude du comportement de la résistivité en fonction de la température n'a pas toujours été réalisée. Les travaux de F. Capon et al. ont porté sur des échantillons déposés sur silicium [33] et ceux de A. Ambrosini et al. sur des films déposés sur NGO [44]. Seul les travaux de A. Venimhadav et al. [42] et ceux de M.A. Novojilov et al. [46] reportent des mesures de résistivité en fonction de la température sur des films de  $\text{SmNiO}_3$  déposés sur  $\text{LaAlO}_3$ , cependant l'effet de l'épaisseur n'a jamais été étudié et l'effet d'un substrat tel que STO non plus.

#### 3.1 Influence du substrat et de l'épaisseur sur les films $\text{SmNiO}_3$

Les résistivités mesurées pour une gamme de températures comprise entre  $25^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$  sur les films SNO de 17 nm et de 550 nm d'épaisseur et sur les films SNO\* (sur-stœchiométrique en samarium) de 25 nm d'épaisseur déposés sur les deux substrats sont présentés figure IV.19(a). La figure IV.19(b) représente les TCR de ces films en fonction de la température.

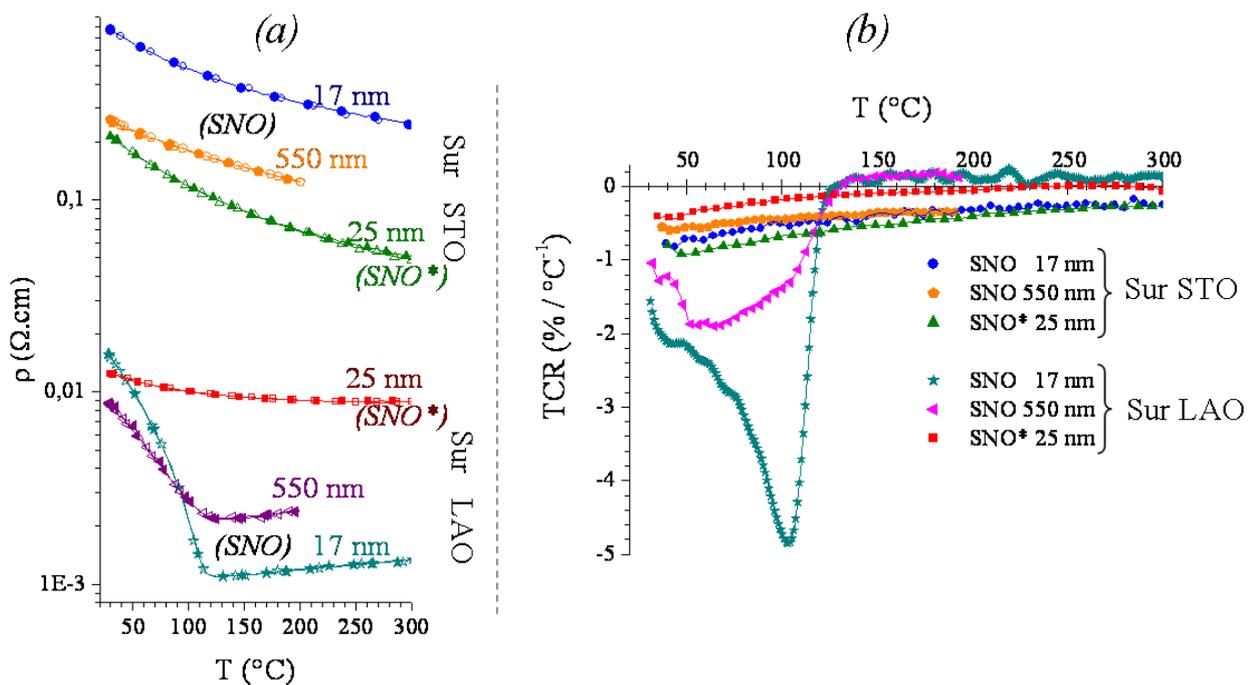


FIG. IV.19 – (a) Comparaisons du comportement de la résistivité  $\rho$  en fonction de la température des films minces SNO de 17 nm et de 550 nm d'épaisseur et SNO\* de 25 nm d'épaisseur déposés sur les deux substrats LAO et STO en chauffant (symbole plein) et en refroidissant (symbole vide), (b) Coefficient de Résistivité Thermique (TCR) en fonction de la température.

Contrairement aux films NNO déposés sur LAO, aucune hystérésis n'est observée.

Dans le cas du film SNO de 17 nm d'épaisseur déposé sur LAO, une transition métal-isolant abrupte est observée à  $129 \pm 2$  °C ( $=402\text{K}$ ), ce qui s'accorde avec les températures de transition métal-isolant données dans la littérature pour  $\text{SmNiO}_3$  massif (d'après [13, 108]). En dessous de la transition, la résistivité diminue d'un ordre de grandeur entre 25°C et 110°C. La courbe de TCR en fonction de la température forme un pic qui correspond au point d'inflexion de la transition comme dans le cas des films NNO déposés sur LAO. Aux hautes températures, le TCR est positif traduisant un comportement métallique. Sa valeur oscille autour de  $0,1 \text{ \%} \cdot \text{K}^{-1}$ .

La transition métal-isolant est toujours observée pour le film de 550 nm d'épaisseur à la même température (129 °C). À haute température, la résistivité est plus élevée. La courbe de  $\text{TCR}=\text{f}(\text{T})$  présente également un minimum avec toutefois un pic plus large et de plus faible amplitude que pour le film moins épais, la transition est donc moins franche. L'augmentation de l'épaisseur a donc pour effet de diminuer la raideur de la transition. D'un point de vue structural, nous avons vu dans le chapitre III que l'augmentation de l'épaisseur augmente la quantité de défauts dans les films et entraîne une diminution de la qualité épitaxiale avec l'apparition de défauts d'empilements. L'amollissement de la transition métal-isolant est donc due à l'augmentation de la densité de défaut.

Lorsque l'échantillon présente une forte sur-stœchiométrie en samarium comme dans le cas du film SNO\* de 25 nm d'épaisseur, il n'existe pas de transition métal-isolant. La chimie du composé n'est plus la même que SNO. Outre la différence de composition, nous avons mis en évidence lors de nos études structurales une quantité de défauts plus importante et une stabilisation épitaxiale du film de moins bonne qualité, ce qui montre l'importance et l'influence de la chimie sur les propriétés de transports de ces composés.

Dans le cas des films déposés sur STO, le comportement de la résistivité en fonction de la température est le même pour les trois films étudiés. L'augmentation de l'épaisseur n'influe donc pas sur les propriétés de conduction des films. La valeur de la résistivité est supérieure de deux ordres de grandeurs à celle du film de 17 nm d'épaisseur déposé sur LAO avec une résistivité de l'ordre de  $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  à 300°C. Le TCR est toujours négatif et évolue très peu avec la température. Aucune transition métal-isolant n'est donc observée quelle que soit l'épaisseur. La confrontation de ces données avec le modèle de conduction relatif à une loi d'activation thermique classique montre un bon accord (cf. figure IV.20), le comportement de ce film est donc de type semi-conducteur suivant un mécanisme d'activation thermique dans la gamme de température considérée (entre 25°C et 250°C). La régression linéaire obtenue pour chacune des courbes est indiquée sur la figure. Nous obtenons ainsi une énergie d'activation de 63 meV pour l'échantillon SNO de 17 nm d'épaisseur, 53 meV pour celui de 550 nm d'épaisseur et 80 meV pour l'échantillon SNO\* de 25 nm d'épaisseur.

Dans le cas du film SNO de 17 nm d'épaisseur, des mesures ont été réalisées sur une gamme élargie de température soit pour des températures comprises entre -173°C ( $=100 \text{ K}$ ) et 550°C ( $=823 \text{ K}$ ) (*non présentées ici*). Le comportement observé ne varie pas, il est toujours de type

semi-conducteur suivant un loi d'activation thermique classique et ce quelle que soit la température.

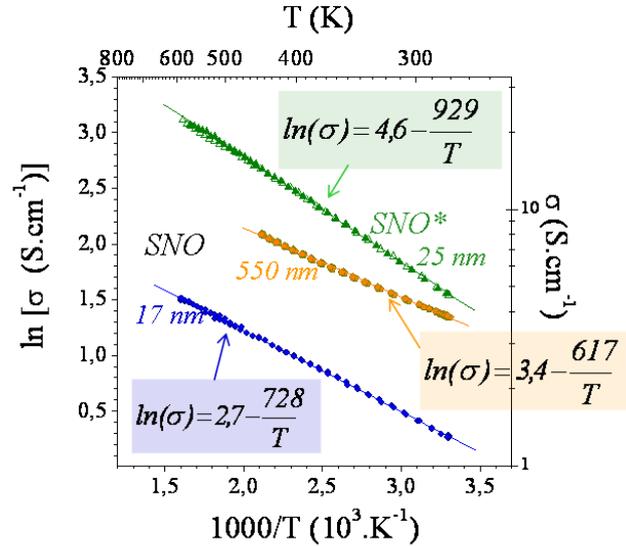


FIG. IV.20 – Conductivité  $\sigma$  en fonction de l'inverse de la température des films SNO déposés sur STO.

Les défauts structuraux que nous avons observés dans le chapitre III ont donc une répercussion sur l'évolution de la résistivité avec la température. Sur LAO, nous avons observé des domaines bien épitaxiés formant des grains rectangulaires de  $\sim 100$  nm de côté séparés par des zones perturbées alors que les films SNO sur STO possèdent plus de défauts que les films déposés sur LAO avec une densité importante de NiO et de défauts d'empilements même aux petites épaisseurs.

Lorsque la densité de défauts est importante, comme dans le cas des films déposés sur STO, aucune transition métal-isolant n'est observée et la phase métallique se stabilise pas. Les défauts d'empilements observés sur le film déposé sur LAO le plus épais perturbent également la transition car elle apparaît moins marquée que pour le film NNO déposé sur LAO de 17 nm d'épaisseur qui présentent une bonne qualité cristalline.

La stabilisation de la phase  $\text{SmNiO}_3$  ne suffit pas pour obtenir un comportement de conduction présentant une transition métal-isolant marquée, il faut également que la phase possède peu de défauts.

### 3.2 Effet de l'épaisseur sur les films $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$ déposés sur $\text{LaAlO}_3$

Les mesures de la résistivité en fonction de la température des films SNNO de différentes épaisseurs déposés sur LAO sont présentées figure IV.21. La transition est trop proche de l'ambiante pour que nous puissions l'observer en utilisant le fonctionnement habituel de l'appareillage. Nous avons donc dû refroidir le dispositif par le biais d'injection de petites quantité

d'azote liquide dans le tube en quartz à proximité de l'échantillon. Nous avons ainsi pu descendre jusqu'à  $-30^\circ\text{C}$ . La température de transition ( $T_{MI}$ ) mesurée pour ces films est reportée dans le tableau IV.4.

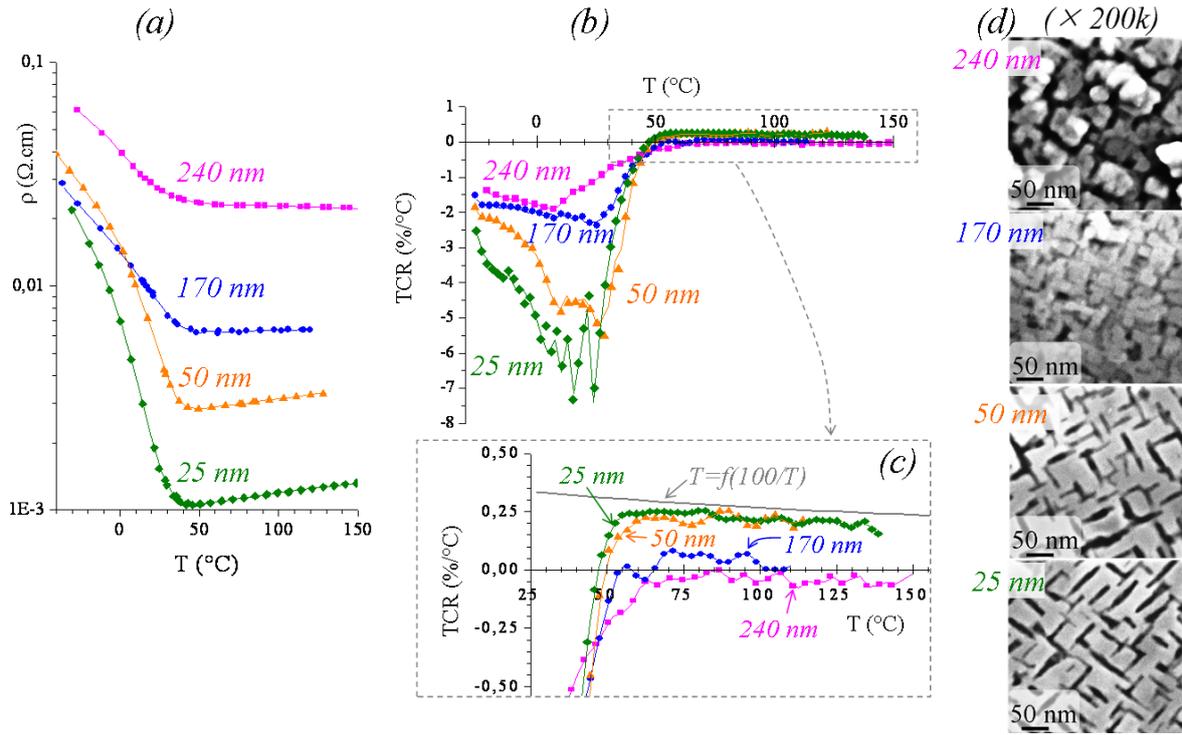


FIG. IV.21 – Comparaison du comportement de la résistivité en température des films minces SNNO de 25 nm, 50 nm, 170 nm et 240 nm d'épaisseur (a) mesure de la résistivité  $\rho$  en fonction de la température  $T$ , (b) Coefficient de Résistivité Thermique (TCR) en fonction de la température  $T$ , (c) agrandissement aux hautes températures de la courbe  $\text{TCR}=f(T)$ , (d) Observations par microscopie électronique à balayage des films.

Épaisseur	$T_{MI}$	
(nm)	(°C)	(K)
25	47	320
50	50	323
170	54	327
240	pas de transition MI	

TAB. IV.4 – Température de la transition métal-isolant ( $T_{MI}$ ) des films SNNO déposés sur LAO.

Nous remarquons que :

- pour les films de 25 et de 50 nm d'épaisseurs, une transition métal-isolant a lieu.
- le film de 170 nm d'épaisseur montre un adoucissement de la transition par rapport aux films plus minces.

- le film de 240 nm d'épaisseur ne présente pas de transition, son comportement à haute température ne correspond pas à un comportement métallique (le TCR reste négatif).

La figure IV.21(c) est un agrandissement des courbes de  $\text{TCR}=f(T)$ . Nous les comparons avec la courbe  $T=f(100/T)$  et constatons que le facteur  $Q$  est proche de cette courbe pour les films de faibles épaisseurs, mais très en-dessous dans le cas des films plus épais, traduisant une augmentation de la densité de défaut avec l'épaisseur. Nous avons observé dans le chapitre III, partie 2.2 (p.87), une évolution graduelle de la morphologie de surface des films SNNO déposés sur LAO, (rappelé figure IV.21(d)) avec une augmentation du nombre de joints de grains avec l'épaisseur. Cette évolution se traduit donc sur les propriétés de conduction par un adoucissement de la transition métal-isolant et une moins bonne stabilisation de la phase métallique à haute température.

Aux incertitudes près, la température de transition est constante et correspond à celle du composé massif. Ce résultat est en accord avec nos analyses structurales réalisées par diffraction aux rayons X (cf. chapitre III, partie 3.1, p :90) où aucune évolution avec l'épaisseur du paramètre de maille perpendiculaire à l'interface n'est observée. La distance inter-réticulaire que nous avons mesurée correspond à la distance inter-réticulaire  $d_{101}$  théorique du matériaux massifs, suggérant l'absence de contraintes à l'interface. Il n'est donc pas surprenant que la température de transition correspondent à celle des matériaux massifs.

### 3.3 Influence de la teneur en néodyme

Nous comparons ici la résistivité en température des films  $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$  (SNNO) et  $\text{SmNiO}_3$  (SNO) avec  $\text{NdNiO}_3$  (NNO) et  $\text{Sm}_{0,35}\text{Nd}_{0,65}\text{NiO}_3$  (NSNO). Les films sont tous déposés sur le substrat LAO et leur épaisseur est inférieure à 50 nm. Les courbes de la résistivité et du TCR en fonction de la température sont présentées figure IV.22.

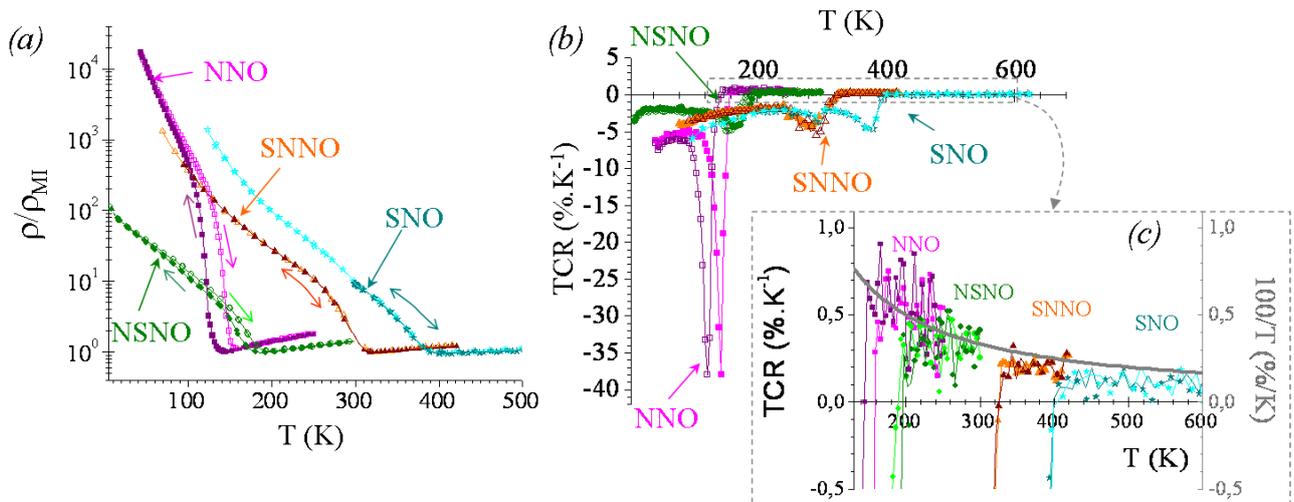


FIG. IV.22 – Comparaisons du comportement de la résistivité en température des films minces SNO, SNNO, NSNO et NNO d'épaisseurs respectivement 17 nm, 50 nm, 50 nm et 25 nm déposés sur LAO en chauffant (symbole plein) et en refroidissant (symbole vide) (a) courbe de résistivité normalisée en fonction de la température et (b) Coefficient de Résistivité Thermique (TCR) en fonction de la température  $T$ , (c) agrandissement aux hautes températures de la courbe  $\text{TCR}=f(T)$ .

Les courbes de résistivité en fonction de la température présentent une transition métal-isolant quelle que soit la composition des films. Toutes les courbes  $TCR=f(T)$  possèdent un pic en dessous de la transition.

Une augmentation de la température de transition a lieu avec la quantité de samarium dans les films, ce résultat était attendu.

Le minimum du TCR du film NNO est plus fin et son minimum est beaucoup plus bas que les autres films (SNO, SNNO, et NSNO), traduisant une plus grande raideur de la transition métal-isolant. Un adoucissement de la transition avec l'augmentation de la quantité de samarium a donc lieu, ce résultat est en accord avec les résultats observés par ailleurs sur les composés massifs [85], mais également sur des couches minces déposées sur  $NdGaO_3$  [44]. Un agrandissement du TCR aux hautes températures est ajouté (figure IV.22(c)) afin de déterminer de façon précise les températures de transition. Les caractéristiques relatives à chacun de ces échantillons sont reportées dans le tableau IV.5.

Échantillon	% de Sm	$T_{MI-ch}$ (K)	$T_{MI-r}$ (K)	Hysteresis (K)	minimum du TCR (%.K <sup>-1</sup> )
NNO/LAO 25 nm	0	158	145	21	-38
NSNO/LAO 50 nm	35	196	188	14	-4,9
SNNO/LAO 50 nm	60	323	323	0	-4,8
SNO/LAO 17 nm	100	400	400	0	-4,7

TAB. IV.5 – *Caractéristiques des courbes de résistivité des films mince  $Sm_xNd_{1-x}NiO_3$  de moins de 50 nm d'épaisseur déposés sur LAO.*

La qualité métallique est reliée entre autre à la microstructure des films. Nous comparons également dans la figure IV.22(c) la valeur des TCR à haute température avec la courbe  $T=f(100/T)$  (en gris). La dépendance en  $1/T$  du facteur Q (=TCR) est ainsi mise en évidence pour tout les échantillons. Nous remarquons toutefois que lorsque la teneur en néodyme diminue, ce facteur est légèrement plus éloigné de la courbe grise, traduisant l'existence de plus de centres de diffusion dans le cas des films plus riches en samarium, donc une quantité plus importante de défauts.

Les observations réalisées par microscopie électronique à balayage sur ces films sont présentées figure IV.23.

La morphologie de surface est relativement lisse, constituée de deux phases distinctes formant un réseau structuré carré, délimité par des zones sombres. La microstructure de nos films évolue peu en fonction de la composition. Notons cependant, une petite différence dans le film NSNO ( $x=0,35$ ), où les zones sombres ne coalescent pas.

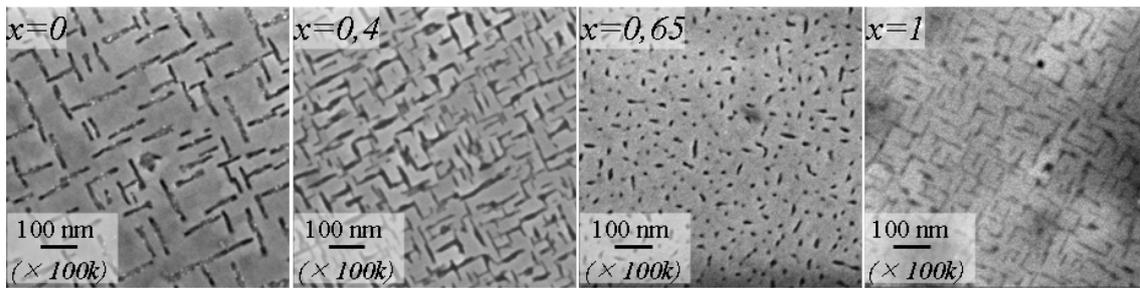


FIG. IV.23 – Observations par microscopie électronique à balayage de la surface des composés  $Sm_{1-x}Nd_xNiO_3$  en fonction de  $x$ .

La différence de raideur de la transition avec la quantité de samarium doit s'expliquer par d'autres phénomènes telles que :

- la stœchiométrie en oxygène,
- la déformation de la structure pérovskite par rapport à la structure idéale, celle-ci étant plus importante lorsque la quantité de samarium augmente,
- la structure magnétique de ces échantillons. Nous reviendrons dans le chapitre V sur cette dernière hypothèse.

La figure IV.24 correspond à l'évolution de la température de transition en fonction de  $x$ . Nous comparons nos résultats avec les valeurs de  $T_{MI}$  obtenues sur les matériaux massifs d'après les résultats donnés par G. Frand et al. [80] et par I.V. Nikulin et al. [85].

Lorsque nous comparons les résultats expérimentaux avec les températures de transition des composés massifs répertoriés dans la littérature, nous observons des différences selon la quantité de samarium présent dans nos films. Deux comportements se distinguent :

- pour les films riches en samarium, la température de transition mesurée est équivalente à celle des matériaux massifs.
- pour les films riches en néodyme, la transition a lieu à une température plus basse que pour les composés massifs impliquant un effet de la mise en forme en couche mince et donc un effet des contraintes à l'interface.

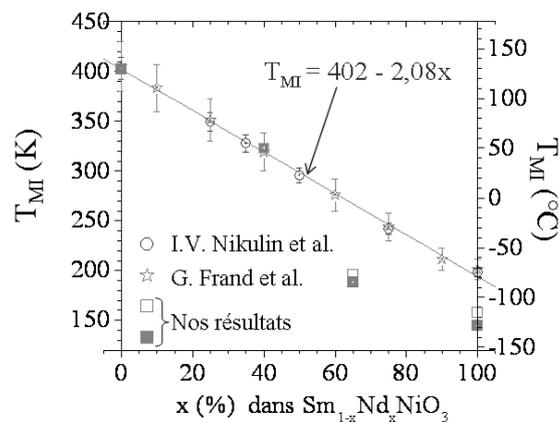


FIG. IV.24 – Température de transition ( $T_{MI}$ ) en fonction de la quantité de samarium dans les films, comparaison avec les matériaux massifs d'après [80, 85].

D'après les observations pas diffraction aux rayons X, le paramètre de maille perpendiculaire à l'interface  $a_{\perp}$  de SNNO présente une déformation de l'ordre de 0,05%, nous pouvons donc considérer aux incertitudes près que ce film est entièrement relaxé alors que la paramètre  $a_{\perp}$  du film NNO présente une déformation plus importante de l'ordre de 0,10 %, ce qui suggère que ce film est légèrement contraint. Dans le cas du film NSNO, les analyses pas diffraction aux rayons X (non présentées) révèlent une déformation du paramètre de maille perpendiculaire à l'interface de l'ordre de 0,15%. Nous supposons donc que ce film est lui aussi légèrement contraint dans le plan de l'interface, d'où une température de transition inférieure à la température de transition du matériau massif correspondant.

Nous n'avons pas pu réalisé d'analyse par diffraction aux rayons X sur le film SNO car le signal de ce film n'est pas suffisamment intense par rapport à celui du substrat, cependant d'après les mesures de résistivité, nous pouvons émettre l'hypothèse que l'état de contrainte de ce film doit correspondre à celui de SNNO, c'est à dire qu'il doit être entièrement relaxé.

## 4 Effet de l'oxygène sur les propriétés de transport électronique

Il a été observé dans la littérature des modifications du comportement de la résistivité sur des composés  $\text{NdNiO}_{3-\delta}$  en lien avec la stœchiométrie en oxygène : lorsque  $\delta$ , augmente, une augmentation de la résistivité et une perte progressive de l'hystérésis ont été observées d'une part par A. Tiwari et al. [107] et un adoucissement de la transition a été observé d'autre part par I.V. Nikulin et al. [77]. L'oxygénation des films est donc un facteur important qui peut expliquer les variations que nous avons observées d'un film mince à l'autre sur le comportement de la résistivité avec la température. Nous n'avons pas pu mesurer le taux d'oxygène dans nos films car les substrats sont de type oxydes, et la méthode WDS est trop imprécise pour les éléments légers. Toutefois, nous avons observé un effet à 350°C de l'atmosphère selon sa composition en oxygène sur nos mesures électriques par des expérimentations sous atmosphère contrôlée, réalisées sur l'appareil de mesure dédié aux hautes températures.

Le comportement de la résistivité en fonction du temps a été étudié à 350°C avec des paliers de plusieurs heures. Un flux continu d'argon pur ou d'oxygène pur est injecté à proximité de l'échantillon pendant que les mesures de résistivité sont enregistrées. Trois échantillons ont été étudiés : les films SNO de 17 nm d'épaisseur déposés sur STO et sur LAO et le film SNNO de 40 nm d'épaisseur déposé sur LAO, pour les trois échantillons une variation de la résistivité a été observée au cours des mesures. Nous les relierons à des variations de l'oxygénation de nos films.

### 4.1 Résultats expérimentaux

#### 4.1.1 Étude du film $\text{SmNiO}_3$ de 17 nm d'épaisseur déposé sur $\text{SrTiO}_3$

Les mesures de résistivité sont présentées figure IV.25. Plusieurs paliers à 350°C ont été réalisés :

1. sous oxygène pendant 10 h, où la résistivité décroît sans atteindre de palier
2. sous oxygène pendant 20 h, où la résistivité décroît encore avec le temps
3. sous Ar pendant 142 h, où la résistivité croît avec le temps
4. sous oxygène pendant 45 h, où la résistivité décroît avec le temps jusqu'à atteindre un palier
5. sous Ar pendant 120 h, où la résistivité croît à nouveau avec toutefois une pente plus faible que lors du troisième palier
6. sous oxygène pendant 45 h, où la résistivité présente un comportement similaire en fonction du temps que lors du quatrième palier.

Entre chaque palier à 350°C, une mesure en température est réalisée entre 350°C et l'ambiante (25°C). La transition métal-isolant n'est jamais observée, ce film reste semi-conducteur quel que soit le temps de recuit et le gaz utilisé.

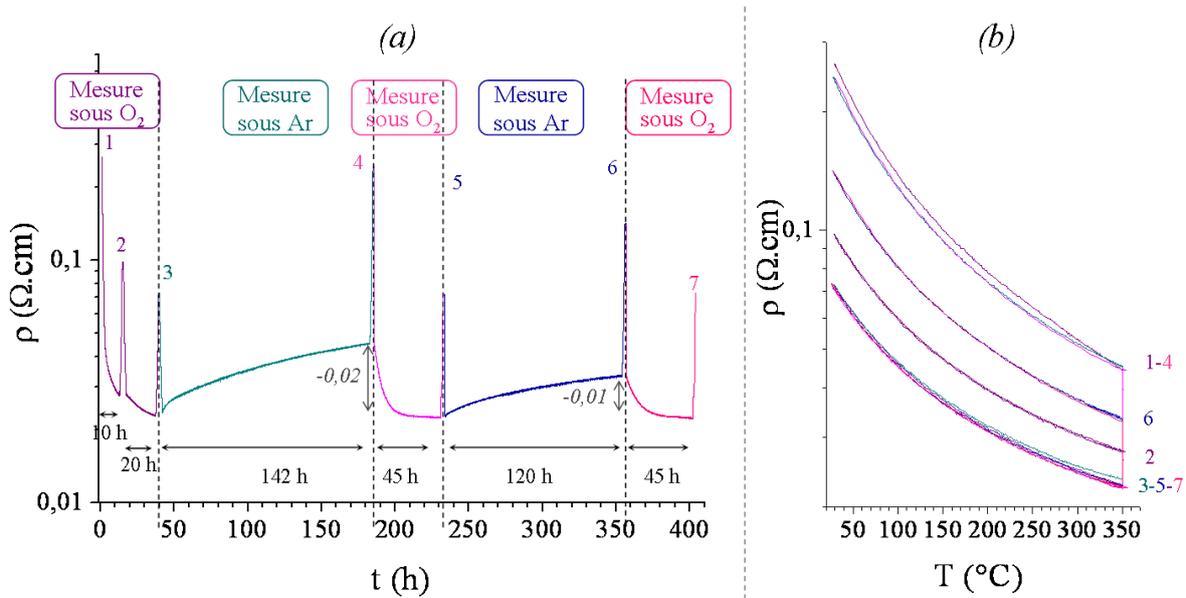


FIG. IV.25 – Mesures de la résistivité de SNO de 17 nm d'épaisseur déposé sur STO (a) en fonction du temps (durée des paliers à 350°C précisée); (b) en fonction de la température. Les points numérotés correspondent aux montées/descentes en température entre 25°C et 350°C.

#### 4.1.2 Étude du film SmNiO<sub>3</sub> de 17 nm d'épaisseur déposé sur LaAlO<sub>3</sub>

Des mesures équivalentes ont été réalisées sur le film de 17 nm déposé sur LAO qui a été élaboré lors de la même synthèse que le film déposé sur STO, donc dans exactement les mêmes conditions de synthèse. La figure IV.26(a) présente les mesures de la résistivité en fonction du temps. Les figures IV.26(b), (c), (d) et (e) présentent les mêmes mesures de résistivité mais en fonction de la température.

Comme pour le film SNO déposé sur STO, plusieurs paliers à 350°C ont été réalisés, entrecoupés de montées/descentes jusqu'à la température ambiante :

1. de 0 à 17 h, les mesures sont réalisées sous oxygène avec 2 montées/descentes entre 25°C et 350°C et 1 palier de 8h à 350°C. Aucune évolution de la résistivité avec le temps n'est observée,
2. de 17 h à 118 h, les mesures sont réalisées sous argon à 350°C avec 8 montées/descentes entre 25°C et 350°C avant une redescente finale à 25°C, la résistivité augmente progressivement lors des paliers et la transition métal-isolant s'adoucit au fur et à mesure du temps passé sous argon à 350°C; une augmentation de 3 décades est observée après les 54h de recuit à 350°C sous argon,
3. de 118 h à 165 h, les mesures sont réalisées sous oxygène à 350°C avec 4 montées/descentes avant une descente finale jusqu'à 25°C. La résistivité revient à son comportement initial, avec une chute très rapide de la valeur de la résistivité dès 200°C pour atteindre la même valeur que lors des premières mesures sous oxygène, puis aucune évolution n'est observée ensuite,

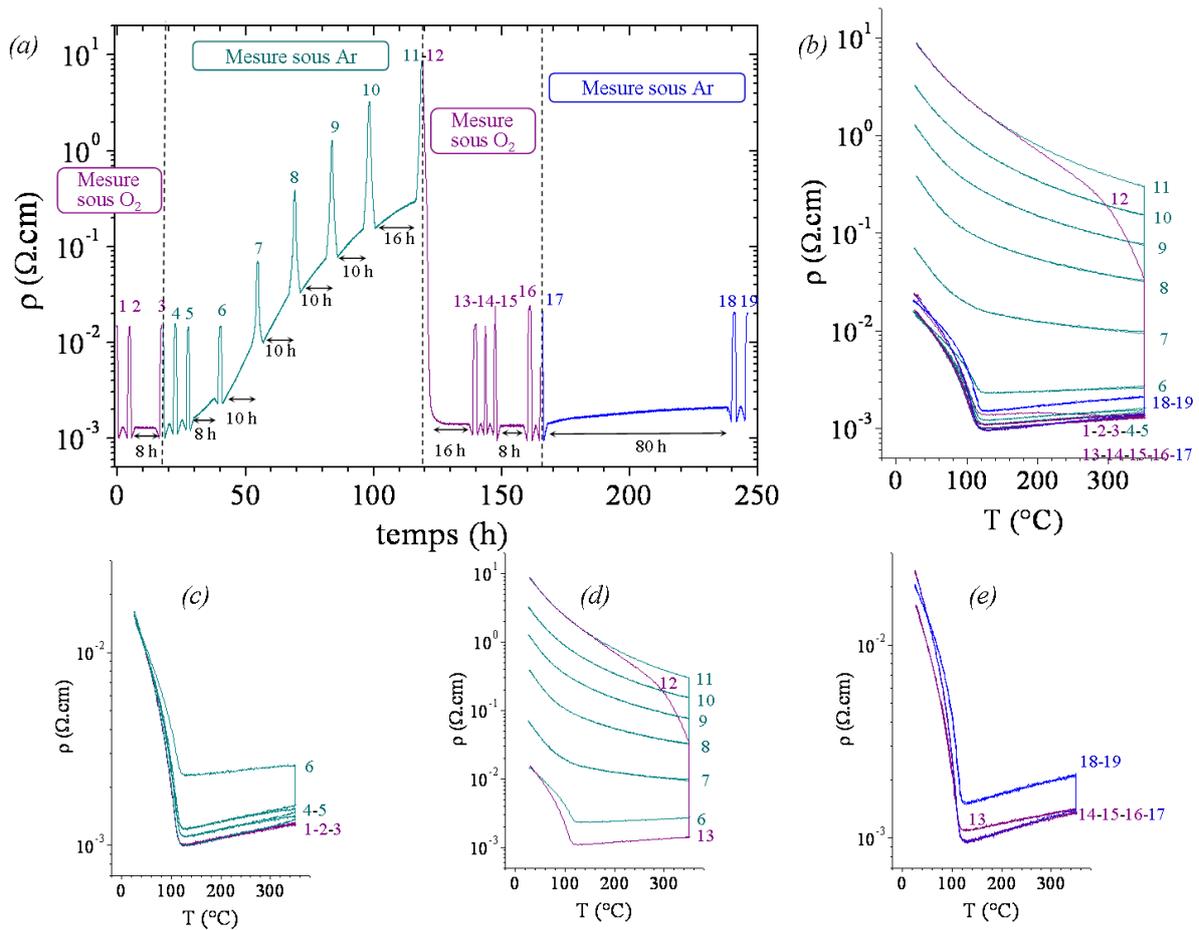


FIG. IV.26 – Mesures de la résistivité de SNO de 17 nm d'épaisseur déposé sur LAO (a) en fonction du temps, (b) en fonction de la température ; (c), (d) et (e) détails de la figure (b).

- de 165 h à la fin (247h), les mesures sont à nouveau réalisées sous argon avec 2 montées/descentes entre 25°C et 350°C : une augmentation de la résistivité est observée au cours du temps, cependant elle est beaucoup plus lente que lors de la première mesure réalisée sous argon, la valeur de la résistivité est seulement multipliée par un facteur 2 après 80 h de recuit sous argon à 350°C.

Lors de la première mesure sous argon, la variation de la valeur de la résistivité est plus grande que celle observée sur l'échantillon déposé sur STO. Par contre, l'évolution lors de la seconde mesure sous argon en est proche.

#### 4.1.3 Étude du film $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$ de 40 nm d'épaisseur déposé sur $\text{LaAlO}_3$

Les mesures sur l'échantillon SNNO de 40 nm d'épaisseur déposé sur LAO sont présentées figure IV.27. Les paliers sont réalisés à 350°C, les mesures sont d'abord réalisées sous argon, puis sous oxygène, à nouveau sous argon et ensuite sous oxygène. Ils sont entrecoupés de montées/descentes en température (numérotées sur la figure IV.27(a)).

Une sensibilité à la quantité d'oxygène présent dans l'atmosphère à 350°C a également été observée sur cet échantillon.

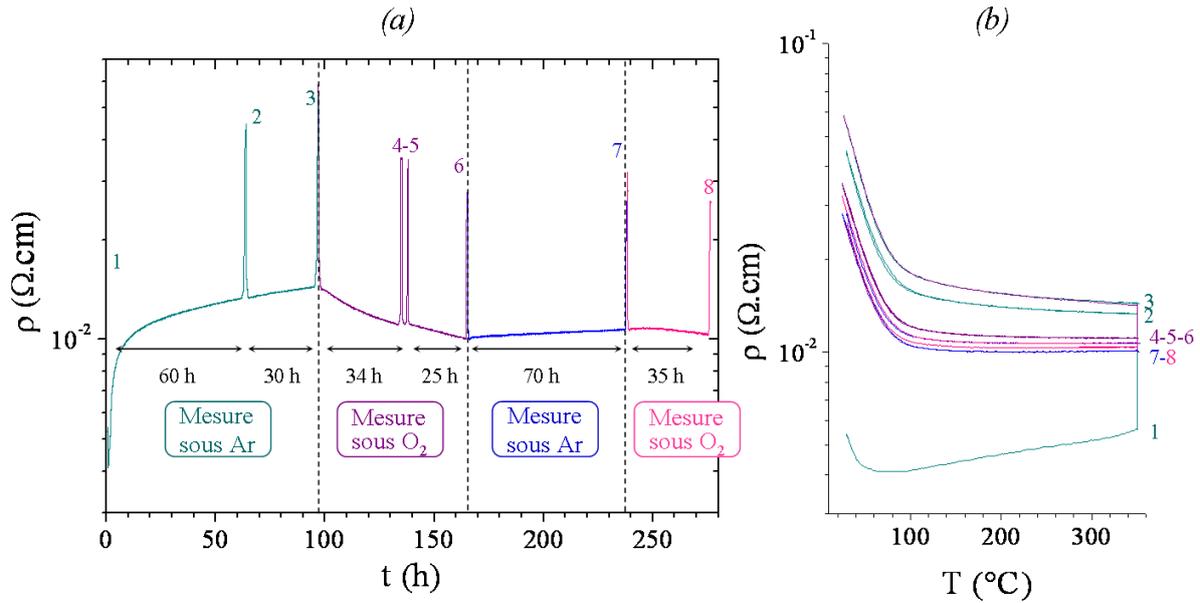


FIG. IV.27 – Mesures de la résistivité de SNNO de 40 nm d'épaisseur déposé sur LAO (a) en fonction du temps; (b) en fonction de la température. Les points numérotés correspondent aux allers-retours en température entre 25°C et 350°C.

La transition métal-isolant disparaît dès la deuxième descente en température au bout de 60 heures de recuit sous argon. Le comportement à 350°C observé ressemble aux observations précédentes avec une première évolution importante de la résistivité sous argon puis une évolution très faible lors de la deuxième mesure sous argon. Nous remarquons une légère différence du comportement de la résistivité sous oxygène avec une chute de sa valeur moins rapide que dans les deux autres films de SNO.

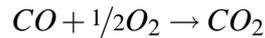
## 4.2 Discussion

Nous avons observé sur les 3 échantillons étudiés une variation de la résistivité en fonction du temps à 350°C sous deux atmosphères : l'une riche en oxygène avec un flux continu d'oxygène pur, et l'autre pauvre en oxygène sous un flux continu d'argon pur. Une augmentation importante de la résistivité a lieu sous argon lors de la première montée en température, suivie d'une décroissance de la résistivité lorsque l'échantillon est placé sous un flux d'oxygène pur à 350°C (très rapide dans le cas des films SNO, plus lente pour le film SNNO). Les recuits suivants réalisés sous argon ne présentent pas de variations aussi importantes que lors de la première mesure dans les trois cas. Les mesures sous argon ne sont donc pas reproductibles; un phénomène irréversible se produit lors de la première montée sous argon.

Une dégradation lente des contacts à la surface des échantillons lors de la première mesure sous argon et/ou un processus de diffusion de l'argent dans les films, modifiant les propriétés électriques sont envisageables mais ne sont pas cohérentes avec les mesures de contrôle des contacts réalisées au cours de la mesure, de plus la résistivité retrouve la même valeur que

celle de départ lors des recuits sous oxygène, ce résultat n'est donc pas compatible avec ces hypothèses.

Des mesures par spectroscopie de photo-électrons (XPS) ont été réalisées sur cet échantillon (*non présentées*), révélant la présence de carbones résiduels dans le film. Nous supposons qu'ils proviennent de la dégradation des précurseurs organo-métalliques lors de la synthèse. Le recuit in-situ sous oxygène réalisé au cours de l'élaboration des films stabilise la phase, mais n'évacue pas complètement tous les résidus de la réaction. Sous l'effet de la température et d'une atmosphère pauvre en oxygène, une réaction de type :



est à envisager. Le CO serait issu des résidus carbonés et l'oxygène de la phase  $SmNiO_{3-\delta}$ . L'évacuation des résidus carbonés serait favorisée lors des longs recuits sous argon par des phénomènes d'entraînement avec les ions  $O^{2-}$  mobiles présents dans le film. La perte de l'oxygène dégraderait alors les propriétés de conduction des films et aurait pour effet d'augmenter leur résistivité.

Une activité catalytique sur l'oxydation de CO a déjà été observée sur  $SmNiO_3$  massif [109] (cf. figure IV.28). Dans cette expérience, une poudre compressée  $SmNiO_3$  est chauffée dans un mélange  $CO : O_2 : N_2 = 1 : 2 : 97$  mol. Pour chaque point repéré sur la figure IV.28, la température est maintenue constante jusqu'à ce que la réaction aie atteint son équilibre. L'activité intrinsèque correspond au nombre de mol de CO converti en  $CO_2$  par  $m^3$  par minute, mesuré par chromatographie gazeuse.

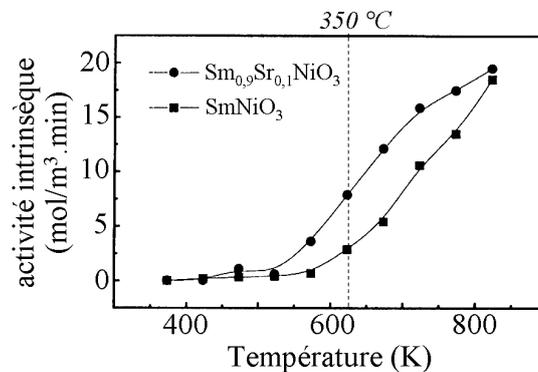
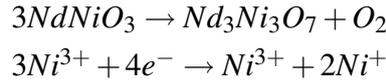


FIG. IV.28 – *Activité intrinsèque d'oxydation catalytique de CO en fonction de la température de composés  $SmNiO_3$  et  $Sm_{1-x}Sr_xNiO_3$  d'après Falcon et al. [109].*

Nous remarquons sur cette figure qu'il existe déjà une activité catalytique de  $SmNiO_3$  à partir de 597 K ( $\simeq 324^\circ C$ ), ce qui s'accorde avec nos observations expérimentales. L'activité catalytique sur CO de  $SmNiO_3$  est de  $\sim 2,5 \text{ mol.m}^{-3}.\text{min}^{-1}$  à  $350^\circ C$ . La hausse importante de la résistivité lors des recuits sous argon seraient alors due à la perte de l'oxygène utilisé pour permettre la réduction de CO. L'oxygène serait issu des ions  $O^{2-}$  présent dans le film, probablement à sa surface. Un processus de réduction de l'ion nickel proposé par T. Moriga et

al. de type :



pourrait avoir lieu suite à l'augmentation de la quantité de lacunes d'oxygène de manière à garantir l'équilibre en charge dans le solide. Une modification de la structure cristallographique locale du film accompagnerait ce processus de réduction (cf. figure IV.29) [110]. Ce modèle est peut-être transposable à nos films  $\text{SmNiO}_3$ .

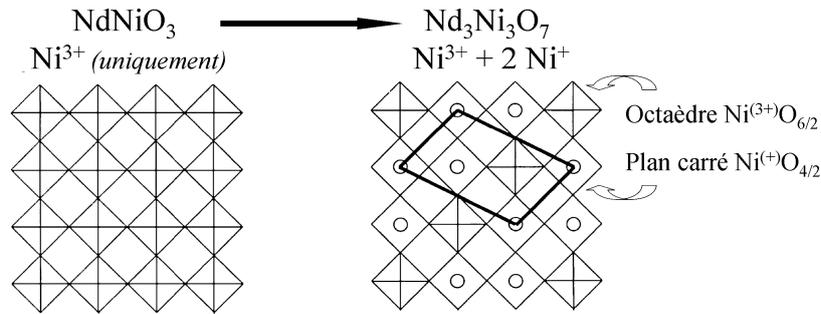


FIG. IV.29 – Représentation du processus de réduction de pérovskite de type  $\text{RENiO}_3$  ( $\text{RE}=\text{Pr}, \text{Nd}$ ) d'après [110].

Lors des recuits sous oxygène, le film ré-absorberait l'oxygène perdu, comblant ainsi les lacunes créées lors des recuit sous argon, expliquant ainsi pourquoi la conductivité de l'échantillon augmente.

Rappelons l'existence d'une phase  $\text{NiO}$  dans les films, or  $\text{NiO}$  présente des propriétés semi-conductrices de type p, ce matériau est utilisé pour des capteurs de différents gaz tel que  $\text{CO}$  ou  $\text{H}_2$  [111, 112], cette phase peut donc jouer un rôle actif sur le comportement de la résistivité sous atmosphère contrôlée de nos films en favorisant le processus de réduction des résidus carbonés et donc en amplifiant le phénomène. Cependant, l'évolution sous argon serait alors plus importante dans le cas du film déposé sur  $\text{STO}$  que sur  $\text{LAO}$  car il possède une plus grande quantité de  $\text{NiO}$ , ce qui ne correspond pas à nos observations.

Nos mesures sous argon méritent des études complémentaires avec des mesures sous atmosphères réductrices telles que sous  $\text{H}_2$  ou des mesures d'impédance complexe qui pourraient nous aider à mieux comprendre les propriétés de transport ioniques de nos échantillons en lien avec les propriétés de transports électroniques. Des études cristallographiques pourraient également nous permettre de vérifier si une déformation structurale a lieu lors des recuits sous argon.

Les variations de la résistivité que nous observons sur nos échantillons à une température relativement basse et la décroissance rapide de la valeur de la résistivité sous oxygène pour les échantillons à base de samarium nous permettent d'envisager une application éventuelle de ces films comme capteur de gaz.

### *Conclusion de ce chapitre*

*De manière générale, la courbe de résistivité en fonction de la température est fortement liée à la densité de défauts structuraux, en particulier sur la présence ou pas d'une transition métal-isolant, et sur la stabilisation de la phase métallique. Les propriétés électriques ne sont pas les mêmes pour les films déposés sur STO et sur LAO. Premièrement, la résistivité à haute température est inférieure d'au moins un ordre de grandeur par rapport à celle des films déposés sur STO et deuxièmement, la résistivité n'évolue pas de la même façon avec la température.*

*Dans le cas des films déposés sur STO, les films ne présentent pas de transition métal-isolant, le désaccord paramétrique avec le substrat est trop important, impliquant une forte densité de défauts structuraux dans les films qui perturbent fortement les propriétés de transport des films et aucun effet de l'épaisseur n'est observé. Dans le cas des films déposés sur LAO, la transition métal-isolant est toujours présente et est comparable à celle observée sur des composés massifs. Un adoucissement de sa raideur se produit avec l'augmentation de l'épaisseur mais la température de transition  $T_{MI}$  reste inchangée. Un amollissement de la transition existe lorsque la quantité de samarium par rapport à celle du néodyme augmente. De plus, la  $T_{MI}$  correspond à la température de transition du massif correspondant lorsque la quantité de samarium est supérieure à 50%, sinon, elle a lieu à plus basse température, cette différence semble liée à l'état de contrainte à l'interface film/substrat.*

*Une variation du comportement de la résistivité est observée à 350°C en fonction de la teneur en oxygène. Sous un flux d'argon pur, une hausse de la résistivité se produit couplée à des phénomènes irréversibles que nous attribuons à une éventuelle désorption des résidus carbonés issus de la synthèse des films. Sous oxygène, la résistivité diminue jusqu'à un palier. Des études complémentaires avec des analyses structurales ainsi que des mesures sous d'autres atmosphères (de type  $H_2/N_2$ ) sont cependant nécessaires car les mécanismes responsables de ce comportement ne sont pas complètement compris.*

---

---

# CHAPITRE V

---

## ÉTUDE EXPÉRIMENTALE PAR SPECTROMÉTRIE RAMAN

---

1	La spectroscopie Raman . . . . .	<b>158</b>
1.1	Principe . . . . .	158
1.2	Dispositif expérimental . . . . .	159
1.3	Allure des Spectres Raman expérimentaux . . . . .	161
1.3.1	Cas des substrats . . . . .	161
1.3.2	Cas d'un film NdNiO <sub>3</sub> déposé sur LaAlO <sub>3</sub> . . . . .	161
2	Effet de la terre rare . . . . .	<b>164</b>
2.1	Comparaison des spectres à 25°C . . . . .	164
2.2	Comparaison des spectres à -180°C . . . . .	165
3	Évolution des spectres avec la température . . . . .	<b>167</b>
3.1	Résultats expérimentaux . . . . .	167
3.1.1	Cas de NdNiO <sub>3</sub> . . . . .	167
3.1.2	Cas de SmNiO <sub>3</sub> et de Sm <sub>0,6</sub> Nd <sub>0,4</sub> NiO <sub>3</sub> . . . . .	168
3.2	Discussion . . . . .	170

---



La structure des nickelates de terres rares a longtemps été considérée comme une structure orthorhombique du groupe d'espace  $Pnma$  dans ses deux régimes (isolant et métallique) et aucune transition structurale ne semblait se produire lors de la transition métal-isolant [14, 59]. Les travaux de J.A. Alonso et al. réalisés en 1999 [60] sur les composés à base de petites terres rares ( $RE = Dy, \dots, Lu$ ) ont considérablement modifié ce point de vue et ont suscité un vif intérêt : deux sortes d'octaèdres  $NiO_6$  ont été observées dans la phase isolante entraînant une distorsion de la structure vers une symétrie monoclinique suivant le groupe d'espace  $P2_1/n$  avec deux positions non-équivalentes des ions  $Ni^{3+}$ . Des travaux sur les nickelates contenant des terres rares plus volumineuses ( $Pr$  et  $Nd$ ) suggèrent également un agencement de la structure du même type à basse température [68, 25, 113]. Le cas des composés à base de terres rares de tailles intermédiaires ( $R = Sm, Eu, Gd$ ) reste encore à élucider ; en effet, aucune transition structurale n'a encore été mise en évidence pour ces composés [76, 82]. La compréhension du mécanisme de la transition structurale reste sujet à controverses, cependant, il est généralement admis qu'une déviation locale de la structure moyenne joue un rôle clef. Malgré la mise en évidence d'une transition structurale associée à la transition métal-isolant (M-I) dans certains  $RENiO_3$ , la nature électrique, magnétique et structurale des nickelates de terres rares n'est toujours pas comprise. Les objectifs de ce chapitre sont donc :

1. de vérifier si  $SmNiO_3$  présente un changement de symétrie, sachant qu'aucune transition n'a été observée par diffraction aux rayons X haute- résolution,
2. d'étudier les mécanismes structuraux autour de la transition MI pour vérifier si les phénomènes sont équivalents lorsque  $T_N = T_{MI}$  (cas de  $NdNiO_3$ ) et lorsque  $T_N \neq T_{MI}$  (cas de  $SmNiO_3$  et  $Sm_{0,6}Nd_{0,4}NiO_3$ ),
3. d'observer l'évolution de la signature des phonons lors des transitions magnétiques et électriques.

Pour répondre à ces objectifs, nous avons utilisé la spectroscopie Raman. Dans une première partie, nous verrons le principe de cette technique et le dispositif expérimental mis en œuvre. Dans une seconde partie, nous verrons l'influence de la terre rare sur les spectres Raman à la température ambiante et à  $-180^\circ C$ . La troisième partie sera dédiée à l'évolution de ces spectres en fonction de la température suivie d'une discussion à propos de ces résultats expérimentaux.

# 1 La spectroscopie Raman

## 1.1 Principe

La spectroscopie de diffusion Raman est une méthode d'analyse optique non destructive des matériaux. Elle permet l'observation des états vibrationnels d'un matériau sous l'effet d'une onde électromagnétique monochromatique d'énergie  $E_0 = h\nu_0$  où  $h$  est la constante de Planck ( $=6,6261 \cdot 10^{-34}$  J.s) et  $\nu_0$  sa fréquence (en Hz), connue avec précision.

La majeure partie des photons incidents est réfléchi ou absorbé par le matériau. Parmi les photons diffusés dans toutes les directions de l'espace, on distingue deux types de diffusion : la diffusion Rayleigh et la diffusion Raman, illustrés figure V.1.

La diffusion Rayleigh correspond à une diffusion élastique ; les photons incidents et diffusés par la molécule ou le cristal ont la même énergie, donc la même fréquence  $\nu_0$ . Cette diffusion est largement dominante.

La diffusion Raman ne concerne qu'une partie infime des photons diffusés. Les photons incidents et diffusés n'ont pas la même énergie dans ce cas, mais présente une diminution ou une augmentation de fréquence de valeur  $\nu$  entre l'onde incidente et l'onde diffusée par le matériau. On parle de diffusion inélastique. Deux cas se distinguent :

- la diffusion Stokes, les photons diffusés ont une énergie plus faible que le photon incident. Ceux-ci ont donc cédé au matériau irradié une quantité d'énergie  $h\nu$  correspondant à l'énergie de vibrations nécessaire à la transition entre un état de basse énergie et un état excité du matériau ;
- la diffusion anti-Stokes qui correspond au phénomène inverse ; la différence d'énergie mise en jeu entre la lumière incidente et diffusée est la même que pour la diffusion Stokes, soit  $h\nu$ , avec toutefois une intensité plus faible.

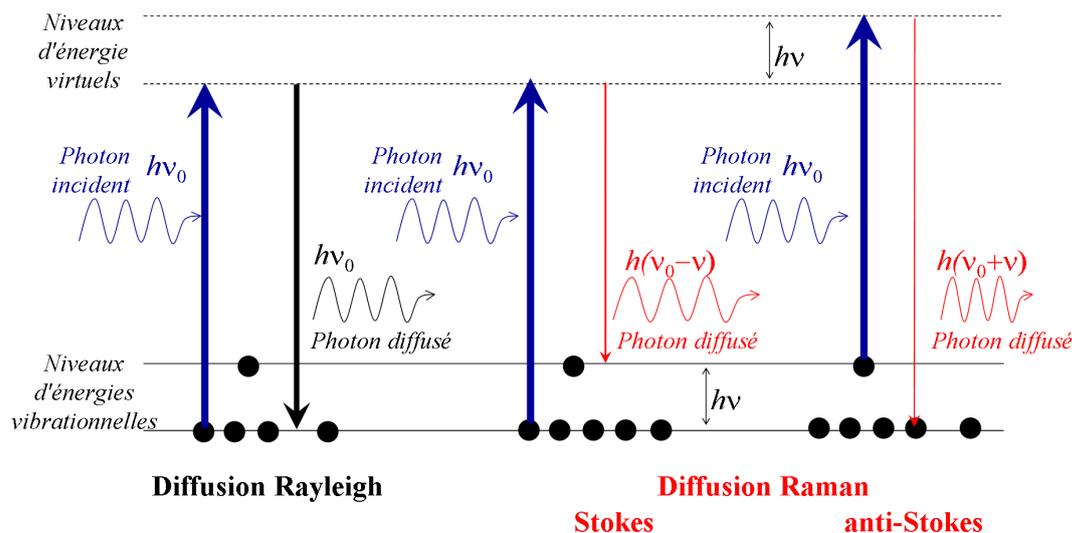


FIG. V.1 – Types de diffusion de la lumière par la matière.

Les différents écarts de fréquence  $\nu$  observés pour un matériau sont donc égaux aux fréquences de vibrations des molécules le constituant. Seul la diffusion Stokes est prise en compte

lors des analyses Raman car elle est moins sensible aux effets de la température et possède une intensité plus forte.

Expérimentalement, la spectrométrie Raman mesure les différences d'énergie ( $h\nu$ ) entre les photons absorbés et les photons ré-émis par l'échantillon analysé et les traduit sous forme de spectre. Chaque spectre Raman est donc caractéristique d'un matériau qui contient plusieurs modes de vibrations possibles en fonction de différents paramètres liés à sa structure. Leur nombre dépend du nombre d'atome présent dans la maille élémentaire et de la structure cristallographique caractérisant le matériau. Notons que l'obtention d'un spectre Raman répond à des règles de sélection et dans la majorité des matériaux, la diffusion Raman ne permet pas d'observer tous les modes de vibrations du matériau. Nous pouvons cependant, par cette technique, détecter de faibles distorsions structurales. Elle est en particulier bien adaptée au cas de films minces d'oxydes de type pérovskite [114, 115].  $\nu$  est généralement converti en une grandeur correspondant au nombre d'onde  $\bar{\nu}$  égal au rapport de la fréquence  $\nu$  sur la célérité  $c$  ( $= 3,1 \cdot 10^{10} \text{cm.s}^{-1}$ ),  $\bar{\nu}$  étant exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres obtenus représentent les intensités des raies diffusées en fonction de  $\bar{\nu}$ .

Les signaux expérimentaux ne sont jamais constitués de pics infiniment étroits. Plusieurs facteurs importants contribuent à l'élargissement des raies de diffusion dans le spectre comme l'étalement des niveaux d'énergie des molécules ou l'effet Doppler dû au mouvement des particules [116]. Les raies apparaissent alors sous forme de bandes élargies ayant un profil de type pseudo-Voigt. Une déconvolution de l'ensemble des bandes obtenues pour un matériau nous donne ensuite la position des différentes raies Stokes actives en Raman du matériau, leur intensité relative et leur largeur. Ce dernier paramètre nous renseigne en particulier sur le désordre existant dans la structure.

## 1.2 Dispositif expérimental

Une installation de spectrométrie Raman doit comprendre [117] :

- une source laser dont le faisceau est focalisé sur l'échantillon à analyser par une optique appropriée ;
- une platine porte-échantillon ;
- une optique de collection de la lumière diffusée ;
- un système d'analyse spectrale ;
- un détecteur de rayonnement très sensible ;
- une électronique d'acquisition et de traitement des données spectrales.

L'ensemble instrumental utilisé pour l'analyse de nos échantillons est représenté sur la figure V.2. Il s'agit d'un spectromètre LabRam HORIBA/Jobin-Yvon situé au LMGP. Les analyses sont réalisées en mode micro-Raman dans une géométrie rétrodiffusée, c'est à dire que le signal collecté correspond au signal diffusé par l'échantillon suivant un angle de  $180^\circ$  par rapport au signal incident.

La source incidente provient d'un laser Hélium-Néon émettant dans le visible avec une longueur d'onde de 632,8 nm (de couleur rouge). Le rayonnement est focalisé par un microscope

Olympus BX41-confocal muni d'un objectif  $\times 50$  LMPlanFi à longue distance ayant une résolution spatiale de  $1\mu\text{m}^2$ . Une caméra est reliée à un écran afin de régler la focalisation avant chaque mesure. Un filtre d'injection envoie le laser sur l'échantillon et sépare le signal Raman de la diffusion Rayleigh renvoyé par l'échantillon. Le signal est ensuite collecté sur une barrette CCD (*Charged-Coupled Device*) reliée à un ordinateur où l'analyse des spectres est réalisée à l'aide du logiciel Labspec. La précision instrumentale est de  $2,8\pm 0,2\text{ cm}^{-1}$ .

Aucun effet d'échauffement local n'a été observé au cours de nos différentes analyses.

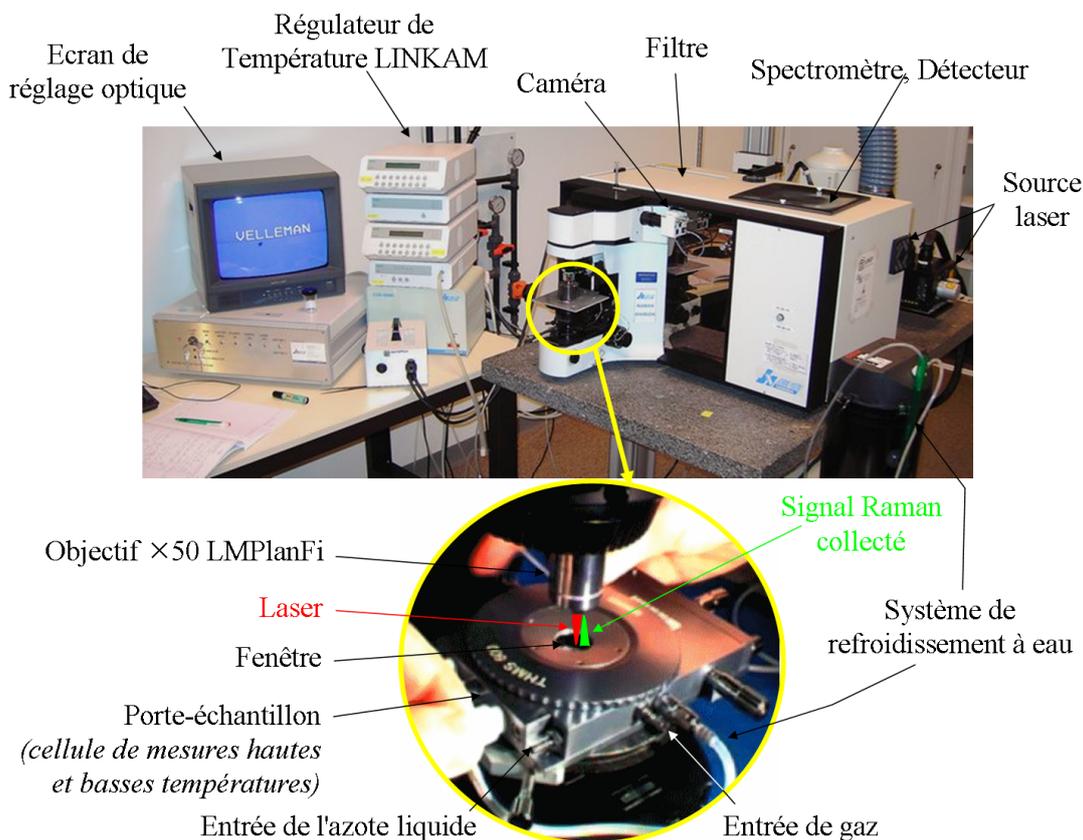


FIG. V.2 – Photographie du dispositif expérimental utilisé pour les analyses.

Le porte échantillon utilisé est une cellule fermée muni d'une fenêtre située entre l'objectif et l'échantillon qui laisse passer le laser incident et les photons (Raman + Rayleigh) diffusés. Des mesures à hautes et basses températures sont possibles. Le refroidissement jusqu'à 80 K de la cellule est obtenu à l'aide d'azote liquide.

La régulation de la température est assurée par un système commercial LINKAM muni d'un régulateur en liaison avec un thermocouple et une résistance chauffante située sous l'échantillon à l'intérieur de la cellule fermée. Un système de refroidissement à eau fonctionne en continu pour éviter la dégradation de la cellule aux hautes températures.

Nous avons analysé nos échantillons dans une gamme de température située entre  $-180^\circ\text{C}$  (proche de l'azote liquide) et  $150^\circ\text{C}$  (*La cellule peut monter à plus haute température, mais nous n'avons pas utilisé cette fonctionnalité dans notre étude*). Toutes les mesures ont été réalisées en chauffant après stabilisation de la température à  $-180^\circ\text{C}$ .

## 1.3 Allure des Spectres Raman expérimentaux

### 1.3.1 Cas des substrats

La figure V.3 représente les spectres obtenus sur les substrats  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) et  $\text{SrTiO}_3$  (STO) seuls à température ambiante.

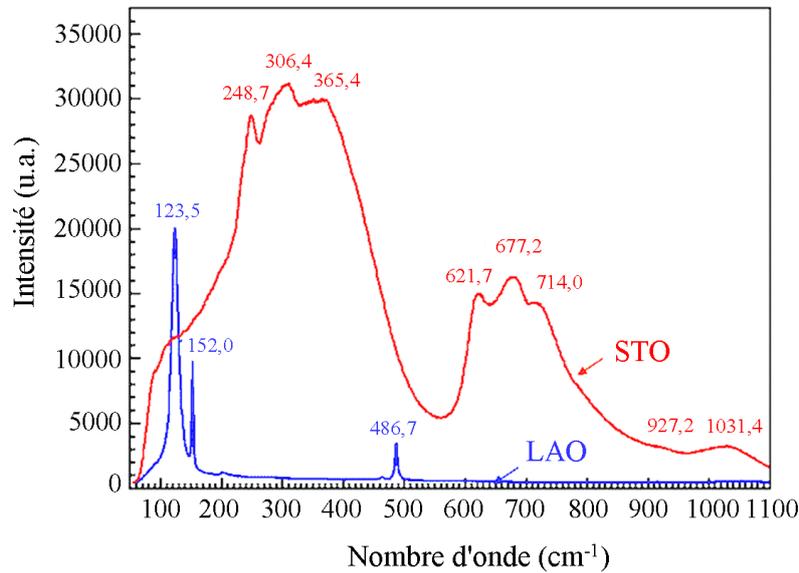


FIG. V.3 – Spectres Raman obtenus sur les substrats LAO et STO seuls, la position des pics est indiquée sur la figure.

Dans le cas de STO, les raies observées sont larges et très intenses rendant l'analyse des films déposés sur ce substrat difficile car les signaux Raman issus du film ne peuvent pas être dissociés de ceux du substrat.

Dans le cas de LAO, les pics sont bien localisés et très étroits, donc facilement repérables sur un spectre où un autre matériau est analysé comme c'est le cas de nos films minces. Notre étude Raman sur nos films s'est donc limitée aux échantillons déposés sur le substrat LAO.

### 1.3.2 Cas d'un film $\text{NdNiO}_3$ déposé sur $\text{LaAlO}_3$

La figure V.4(a) représente le spectre Raman brut obtenu pour l'échantillon NNO (de 90 nm d'épaisseur à  $25^\circ\text{C}$  (en bleu)). Le traitement de ce spectre est réalisé à l'aide du logiciel Labspec fourni avec le spectromètre. Seul la zone comprise entre  $130\text{ cm}^{-1}$  et  $600\text{ cm}^{-1}$  présente des raies de diffusion Raman. En dessous de cette zone, un filtre Notch éteint le signal, et au delà de cette zone, nous n'observons plus de bandes de diffusion Raman relatives à l'échantillon, cette zone étant généralement la zone de diffusion de molécules organiques contenant des éléments légers, donc non représentatives de nos échantillons.

Le bruit de fond peut être soustrait, il correspond à la ligne de base présentée sur le spectre en magenta, pour obtenir le spectre expérimental représenté en noir sur les figures V.4(a) et (b) et permettre ensuite son analyse par déconvolution. La méthode mathématique utilisée pour

modéliser ce spectre utilise des fonctions de type pseudo-Voigt suivant l'équation V - i.

$$a \cdot \left[ \eta \cdot \text{Gauss}(X \cdot \sqrt{2}) + (1 - \eta) \cdot \text{Lorentz}(X) \right] \quad (\text{V - i})$$

avec  $X = (x-p)/w$  où  $p$  est la position du pic,  $w$  sa largeur à mi-hauteur, et  $a$  son aire,  $\eta$  une constante comprise entre 0 et 1. "Gauss" correspond à une fonction Gaussienne et "Lorentz" à une fonction Lorentzienne.

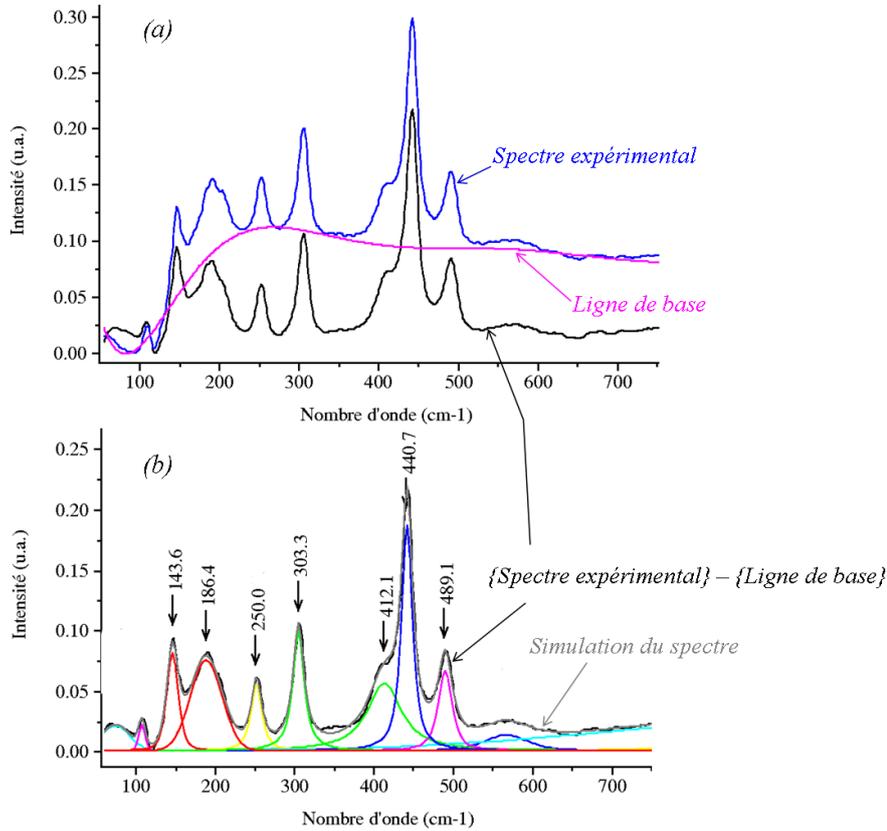


FIG. V.4 – Spectre Raman du film  $\text{NdNiO}_3$  de 90 nm d'épaisseur à l'ambiante (a) en bleu : spectre brut; en noir : spectre après soustraction de la ligne de base (dessinée en magenta) (b) analyse du spectre et déconvolution des différents pics détectés, en gris : somme des raies modélisées.

La modélisation obtenue se superpose de manière quasi-parfaite au spectre expérimental (en gris sur la figure V.4(b)). Plusieurs bandes sont observées, leur position est indiquée sur la figure.

Les raies du substrat ne sont pas observées car le signal issu du film est plus intense que celui du substrat et le couvre entièrement.

La maille de notre composé présente dans sa phase métallique une distorsion de type orthorhombique suivant le groupe d'espace  $\text{Pnma}$  par rapport à la maille pérovskite idéale (cubique) à la température considérée. La maille primitive contient donc 20 ions ( $Z=4$ ) qui possèdent 60 modes normales de vibrations dont seuls les 24 modes rappelés ci-dessous sont actifs en Raman [21] :

$$\Gamma_{\text{Raman}, \text{Pnma}(\text{métallique})} = 7A_{1g} + 7B_{1g} + 5B_{2g} + 5B_{3g}$$

Peu d'études par spectrométrie Raman ont été réalisées sur les nickelates de terres rares. Citons les travaux de M. Zaghioui durant sa thèse sur des films de NdNiO<sub>3</sub> déposés sur silicium [21, 25, 22]. Le tableau V.1 compare la position de nos pics avec les résultats obtenus dans ces travaux à température ambiante sur des films de même composition.

NdNiO <sub>3</sub> déposé sur LAO (cm <sup>-1</sup> )	NdNiO <sub>3</sub> déposé sur Si avec différentes méthode d'après [21] (cm <sup>-1</sup> ) <i>Échantillons :</i>	
	<i>1</i>	<i>2</i>
144	143	145
186	191	192
250	254	258
303	303	305
412	413	410
441	437	437
489	489	491

TAB. V.1 – Fréquences des modes de vibrations en cm<sup>-1</sup> observés à l'ambiante dans le cas de films NdNiO<sub>3</sub> déposés sur Si avec différents recuits d'après [21] et nos résultats pour le film NdNiO<sub>3</sub> de 90 nm d'épaisseur déposé sur LaAlO<sub>3</sub>. (L'échantillon 1 correspond à un film déposé à 600°C recuit à 800°C pendant 2 jours, l'échantillon 2 à un film déposé à 250°C recuit à 950°C pendant 2 jours).

Dans la gamme de fréquence considérée (entre 100 cm<sup>-1</sup> et 750 cm<sup>-1</sup>), le même nombre de raies est observé dans les deux cas. Les petits écarts de valeurs peuvent s'expliquer par la différence des spectromètres et des éventuels effets de contraintes.

La structure à basse température suggérée par divers auteurs [76, 39] pour le composé NdNiO<sub>3</sub> présente une symétrie monoclinique suivant le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/n qui présente également 24 modes actifs en Raman :

$$\Gamma_{Raman, P2_1/n(isolant)} = 12A_g + 12B_g$$

Le nombre de bandes dans les spectres Raman non polarisés ne permet donc pas de distinguer les structures P2<sub>1</sub>/n et Pnma. Cependant la comparaison de différents spectres entre eux est un moyen pour observer l'existence ou pas d'une évolution de structure d'un échantillon à l'autre.

## 2 Effet de la terre rare

### 2.1 Comparaison des spectres à 25°C

Nous comparons dans la figure V.5 les spectres Raman obtenus sur les films  $\text{SmNiO}_3$  (SNO),  $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$  (SNNO) et  $\text{NdNiO}_3$  (NNO) d'épaisseurs respectivement de 17 nm, 50 nm et 90 nm déposés sur  $\text{LaAlO}_3$  (LAO).

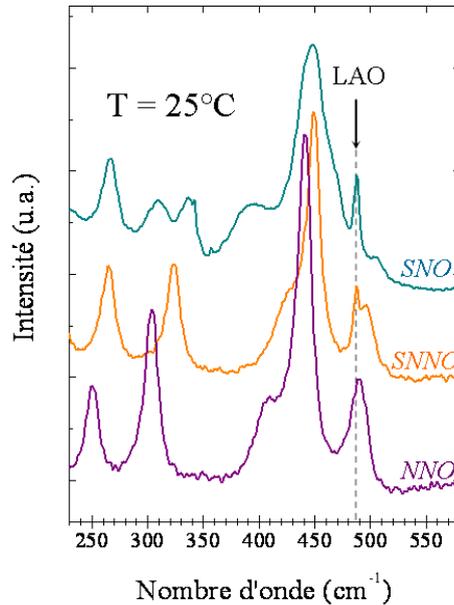


FIG. V.5 – Comparaison des spectres Raman des films  $\text{SmNiO}_3$  de 17 nm d'épaisseur,  $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$  de 50 nm d'épaisseur et  $\text{NdNiO}_3$  de 90 nm d'épaisseur à température ambiante.

La phase dans laquelle se trouve ces trois échantillons est différente selon la terre rare. D'après les mesures électriques que nous avons présentées dans le chapitre IV, les films étudiés à température ambiante sont :

- métallique pour NNO donc présentant une structure orthorhombique,
- proche de la transition métal-isolant dans le cas de SNNO,
- isolant pour SNO donc présentant (d'après la littérature sur d'autres  $\text{RENiO}_3$ ) peut-être une structure monoclinique mais cette hypothèse reste incertaine car nos études par TEM (présenté dans la partie III.4.2, p :104) nous ont plutôt amenées à considérer la structure comme étant orthorhombique. Cependant, les différences entre une distorsion monoclinique par rapport à une distorsion orthorhombique sont très faibles, l'hypothèse d'une structure monoclinique à température ambiante n'est donc pas à écarter.

Les spectres obtenus sont présentés sur la figure V.5 dans la gamme de fréquence comprise entre  $240\text{ cm}^{-1}$  et  $580\text{ cm}^{-1}$ . Nous observons un léger décalage vers les hautes fréquences lorsque la taille de la terre rare diminue (de NNO à SNO). Des différences apparaissent clairement entre SNO et NNO, en particulier au niveau de la bande située vers  $310\text{ cm}^{-1}$  qui est dédoublée pour SNO autour de cette fréquence. Ce résultat suggère donc l'existence d'une différence de structure cristalline à température ambiante entre les deux composés.

La signature Raman du film SNNO est proche de celle du film NNO, la structure à 25°C semble donc être apparentée pour ces deux composés.

## 2.2 Comparaison des spectres à -180°C

Une étude à basse température nous permet de comparer les échantillons lorsqu'ils se trouvent tous dans la phase isolante. Il faut donc descendre en dessous de 145 K ( $\simeq -128$  °C) pour NNO. Étant donné que l'agitation thermique est plus faible, les spectres sont moins bruités. Les spectres Raman obtenus aux basses températures sont donc plus intenses et les bandes sont plus fines et mieux définies. La comparaison des spectres obtenus à -180°C et ceux obtenus à l'ambiante sont présentés figure V.6.

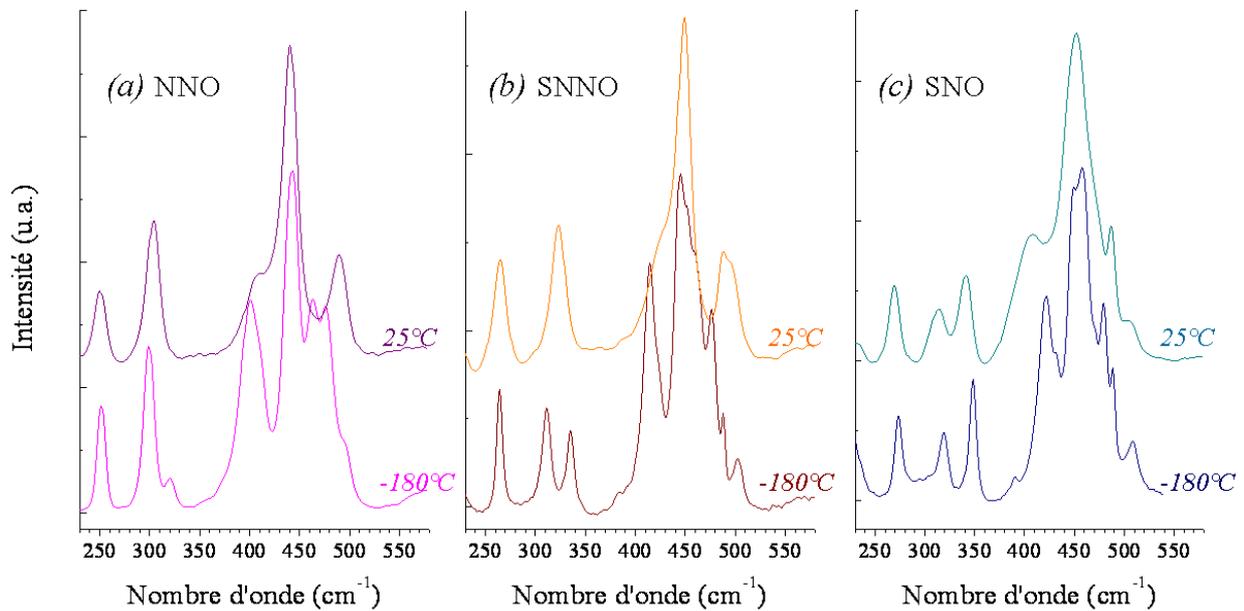


FIG. V.6 – Comparaison des spectres Raman à -180°C et à température ambiante des films (a) NNO de 90 nm d'épaisseur, (b) SNNO de 50 nm d'épaisseur et (c) SNO de 17 nm d'épaisseur.

Le tableau V.2 compare la position de nos pics sur l'échantillon NNO avec les résultats obtenus dans les travaux de M. Zaghrioui et al. sur des films NNO déposés sur Si avec deux recuits différents (d'après [21]).

Dans la gamme de fréquence considérée (entre 100  $\text{cm}^{-1}$  et 750  $\text{cm}^{-1}$ ), nous observons les mêmes raies, avec une raie supplémentaire à 476  $\text{cm}^{-1}$  qui n'apparaît pas dans les résultats de M. Zaghrioui et al.

Comme lors de la comparaison à température ambiante (cf. tableau V.1), les écarts de valeurs peuvent s'expliquer par la différence des spectromètres et des éventuels effets de contraintes, mais également par la petite différence de température à laquelle ces bandes ont été observées. Le spectre de NNO à basse température s'accorde donc avec les leurs.

NdNiO <sub>3</sub> déposé sur LAO (cm <sup>-1</sup> )		NdNiO <sub>3</sub> déposé sur Si avec différentes méthode d'après [21] (cm <sup>-1</sup> ) T=-209°C Échantillons :	
T=25°C	T=-180°C	1	2
144	146	146	146
186	202	201	203
250	251	251	253
303	299	298	297
-	321	318	322
-	402	403	402
412	411	-	-
441	442	435	439
-	462	462	463
-	476	-	-
489	497	484	492

TAB. V.2 – Fréquences des modes de vibrations en cm<sup>-1</sup> observés dans la phase isolante à basse température du film NdNiO<sub>3</sub> de 90 nm d'épaisseur déposé sur LAO et à température ambiante, comparaison avec les résultats obtenus sur des films NdNiO<sub>3</sub> déposés sur Si avec différents recuits à -209°C d'après M. Zaghrioui et al. [21] (L'échantillon 1 correspond à un film déposé à 600°C recuit à 800°C pendant 2 jours, l'échantillon 2 à un film déposé à 250°C recuit à 950°C pendant 2 jours).

Lorsque nous changeons la composition des films en remplaçant le néodyme par du samarium ou une solution solide à base de néodyme et de samarium, nous observons à basse température une signature spectrale similaire. Le même nombre de bandes est observé pour les trois échantillons, la structure de ces trois échantillons à -180°C est donc similaire.

Dans le cas de SNO, nous retrouvons une signature spectrale équivalente à basse température et à l'ambiante.

Dans le cas des films SNNO et NNO, le pic situé entre 300 et 350 cm<sup>-1</sup> est dédoublé à -180°C comme dans le cas de SNO à température ambiante alors que nous n'observons qu'une seule bande à température ambiante dans cette zone de fréquence.

Un décalage et une modification des bandes situées entre 400 et 500 cm<sup>-1</sup> ont lieu dans les trois cas.

Motivé par le changement de signature Raman entre -180°C et la température ambiante, nous allons maintenant chercher à déterminer les températures auxquelles ont lieu ces changements.

### 3 Évolution des spectres avec la température

#### 3.1 Résultats expérimentaux

Les trois échantillons SNO, SNNO et NNO ont été analysés à partir de  $-180^{\circ}\text{C}$  en chauffant, les spectres sont enregistrés tous les  $5^{\circ}\text{C}$ . Seulement un spectre sur deux est présenté sur les graphiques par soucis de clarté.

##### 3.1.1 Cas de $\text{NdNiO}_3$

La figure V.7 représente les spectres obtenus pour l'échantillon NNO. Deux régimes sont observés en fonction de la température, séparés par des spectres colorés en bleu et en vert qui correspondent aux spectres obtenus à une température à partir de laquelle une évolution de la signature Raman est observée. Les spectres roses et violet correspondent aux spectres obtenus aux températures de transitions métal-isolant ( $T_{MI-r}$  (*en refroidissant*) et  $T_{MI-ch}$  (*en chauffant*)) déduites de nos mesures électriques (cf. partie IV.2.2.1, p :133). La diminution en fréquence quand la température augmente est due à l'augmentation des distances interatomiques (la constante de force diminue).

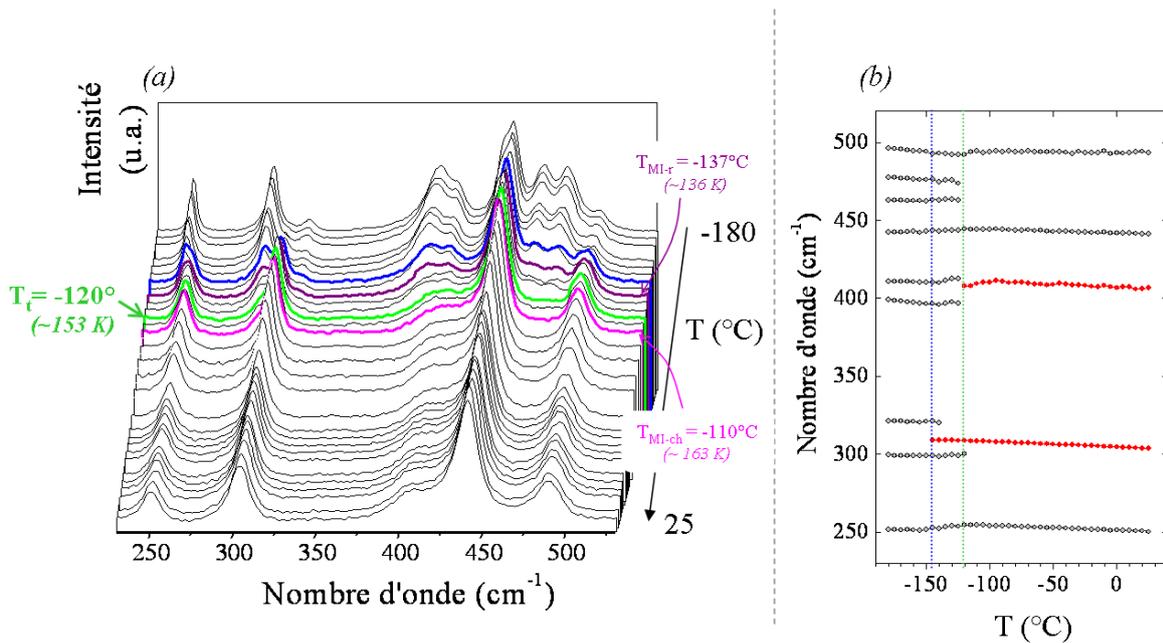


FIG. V.7 – Étude Raman en température de l'échantillon  $\text{NdNiO}_3$  de  $90\text{ nm}$  d'épaisseur, (a) Spectres Raman obtenus en chauffant à partir de  $-180^{\circ}\text{C}$  avec un pas de  $5^{\circ}\text{C}$ , (b) évolution des bandes observées en fonction de la température.

Lorsque la température augmente, nous remarquons des modifications spectrales à  $T_t = -120^{\circ}\text{C}$ . Les principaux changements observés sont :

1. la disparition des bandes à  $300\text{ cm}^{-1}$  et  $330\text{ cm}^{-1}$  au profit d'une nouvelle bande à  $310\text{ cm}^{-1}$ . Sur une gamme de  $25^{\circ}\text{C}$  (de  $-145^{\circ}\text{C}$  à  $-120^{\circ}\text{C}$ ), ces trois bandes co-existent (entre les deux traits en pointillés sur la figure V.7 (b)).

2. la disparition des bandes à  $400$  et  $410\text{ cm}^{-1}$  au profit d'une seule bande à  $405\text{ cm}^{-1}$
3. la disparition des bandes à  $460\text{ cm}^{-1}$  et  $475\text{ cm}^{-1}$

La coexistence des phases isolante et métallique est donc observée autour de la transition en particulier grâce aux phénomènes observés autour des bandes situées à  $300$  et  $330\text{ cm}^{-1}$  (bandes "monocliniques") et de la bande située à  $310\text{ cm}^{-1}$  (bande "orthorhombique"). Ce résultat s'accorde avec une transition structurale du premier ordre en accord avec les mesures électriques (cf. IV.2, p :126).

### 3.1.2 Cas de $\text{SmNiO}_3$ et de $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$

La figure V.8 représente les spectres obtenus pour l'échantillon SNO et SNNO. Le spectre coloré en bleu et rouge correspondent aux spectres obtenus à une température à partir de laquelle une évolution de la signature Raman est observée. Les spectres roses correspondent aux spectres obtenus aux températures de transitions métal-isolant ( $T_{MI}$ ) déduites de nos mesures électriques (cf. partie IV.2.2.1, p :133).

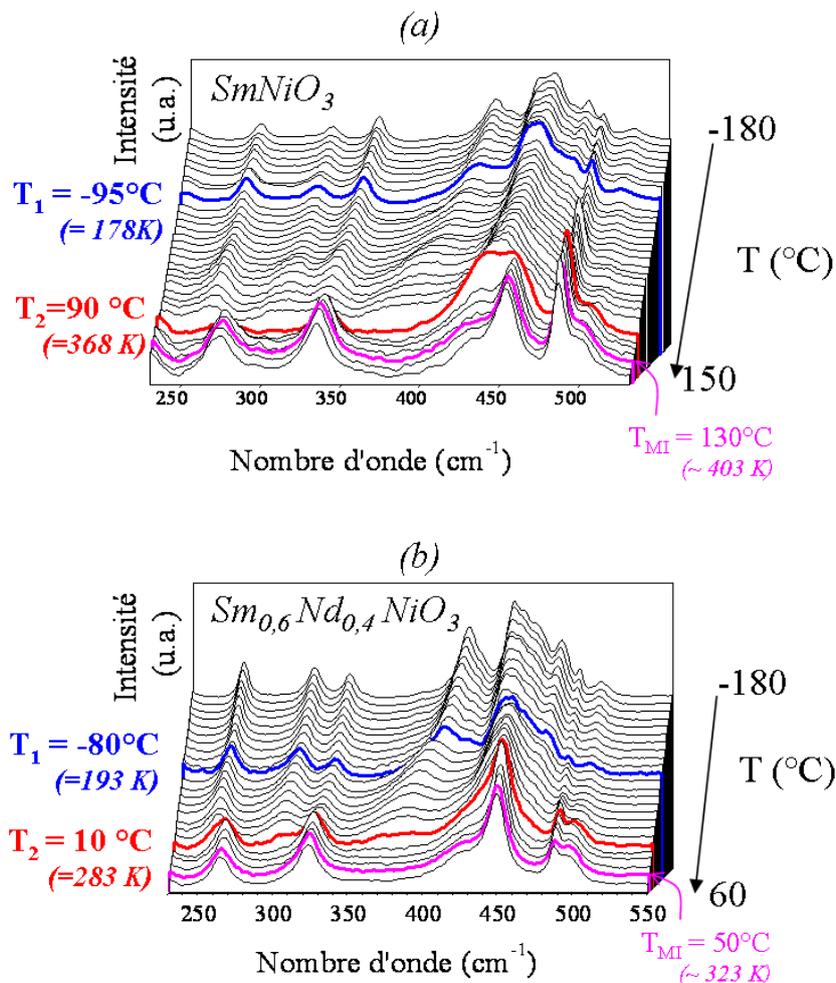


FIG. V.8 – Spectres Raman obtenus en chauffant à partir de  $-180^\circ\text{C}$  avec un pas de  $5^\circ\text{C}$  des échantillons (a)  $\text{SmNiO}_3$  de  $17\text{ nm}$  d'épaisseur, (b)  $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$  de  $50\text{ nm}$  d'épaisseur.

L'évolution observée sur ces deux échantillons est très différente de celle de NNO. Les spectres peuvent être séparés en 3 groupes :

1. à basse température en dessous de  $T_1$  ( $-100^\circ\text{C}$  pour SNO et  $-90^\circ\text{C}$  pour SNNO) où les spectres sont similaires à ceux de la phase NNO en dessous de la transition et peu d'évolution des positions des bandes n'est observée jusqu'à cette température.
2. aux température intermédiaires entre  $T_1$  et  $T_2$ , où une évolution graduelle avec la température de la bande située vers  $420\text{ cm}^{-1}$  est observée.
3. à haute température, au dessus de  $T_2$ , ( $90^\circ\text{C}$  pour SNO et  $10^\circ\text{C}$  pour SNNO), à partir desquelles les spectres évolue peu avec la température.

La figure V.9 représente l'évolution de la position des bandes observées en fonction de la température pour les échantillons SNO et SNNO.

$T_1$  est déterminée suite à l'observation de la disparition des bandes situées à  $\sim 455\text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 470\text{ cm}^{-1}$  et par le départ d'une dérive importante avec le température de la bande située vers  $\sim 430^\circ\text{C}$ . Ce changement est mis en évidence dans la figure V.8.

$T_2$  est déterminé par rapport à la disparition de plusieurs bandes (à  $\sim 300\text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 380\text{ cm}^{-1}$ ) mais aussi par un brusque changement de comportement avec la température d'autres bandes (à  $\sim 250\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 350\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 430\text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 450\text{ cm}^{-1}$ ) mis en évidence sur la figure V.9.

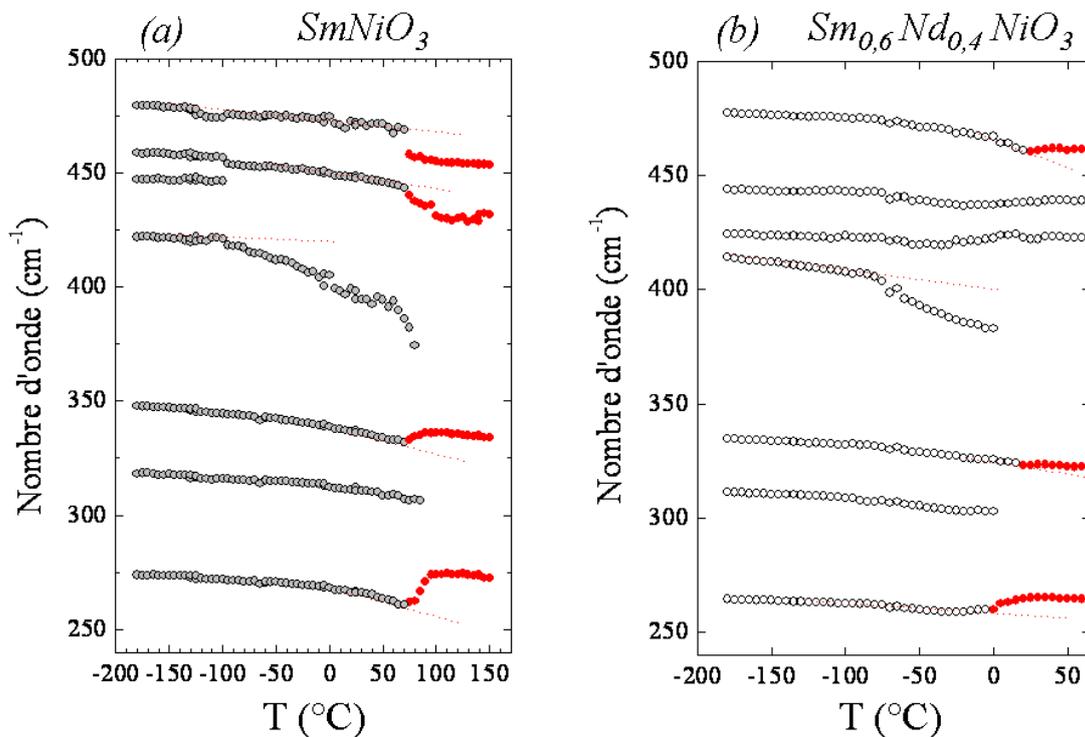


FIG. V.9 – Évolution de la position des bandes observées en fonction de la température (a) de  $\text{SmNiO}_3$ , (b) de  $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$ .

La température de transition magnétique ( $T_N$ ) n'a pas été mesurée sur nos échantillons. D'après les données de la littérature, la transition magnétique se situe à une température

$T_N$  proche de 220 K ( $\simeq 53$  °C ) pour le composé  $\text{SmNiO}_3$  [118], et pour la solution solide  $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$ , légèrement au-dessus de celle de  $\text{SmNiO}_3$  [82]. Dans le cas de  $\text{NdNiO}_3$ , celle-ci a lieu à la même température que la transition métal-isolant à 200 K.

Dans tous les cas, les anomalies spectrales dans la signature Raman sont observées à des températures inférieures (de 30°C pour SNO, 40°C pour SNNO et 10°C pour NNO) aux transitions MI mesurées (cf. partie IV.3.3, p :144) et aux transitions magnétiques (d'après la littérature). Cette différence par rapport à la  $T_{MI}$  peut s'expliquer par le fait que les mesures Raman sont des mesures locales alors que les mesures de résistivité nous fournissent une information macroscopique sur les transitions. En tenant compte de ces différences, les transitions observées sur les spectres Raman semblent donc liées aux transitions magnétiques et électriques des composés, nous les considérerons comme tel par la suite, c'est à dire que dans le cas de NNO,  $T_1$  correspond à  $T_{MI}$  et dans le cas de SNO et SNNO,  $T_1$  correspond à  $T_N$  et  $T_2$  à  $T_{MI}$ .

### 3.2 Discussion

Il est important de souligner que dans le cas de NNO, la transition magnétique se déroule à la même température que la transition métal-isolant ( $T_N=T_{MI}$ ), alors que dans les cas de SNO et de SNNO, les deux températures  $T_N$  et  $T_{MI}$  sont différentes. Cette différence peut expliquer les différences de comportement que nous avons observées en Raman. La figure V.10(a) rappelle les différentes phases des trois composés étudiés : NNO passe directement d'une phase antiferromagnétique/isolante à une phase paramagnétique/métallique avec la température, d'où l'observation de seulement deux comportements en Raman que nous pouvons relier à ces deux phases (avec une zone de co-existence des deux phases dans la gamme de température de l'hystérésis observée lors de nos mesures électriques) tandis que SNO et SNNO possèdent une phase paramagnétique/isolante intermédiaire entre leurs phases antiferromagnétique/isolante et paramagnétique/métallique.

Ces composés présentent donc trois phases magnéto-électriques différentes que nous relierons aux 3 phases dans l'évolution de la signature Raman que nous observons. Le comportement propre à l'état paramagnétique/isolant se situe sur le spectre au niveau de la bande située vers  $\sim 420 \text{ cm}^{-1}$  où une dérive importante vers les basses fréquences de l'ordre de 30 à 40  $\text{cm}^{-1}$  entre la  $T_N$  et la  $T_{MI}$  est observée.

Les figures V.10(b) et (c) montrent de façon plus détaillée le comportement de cette bande avec la température dans le cas respectivement de SNO et SNNO.

L'ordre de grandeur de cette dérive indique une importante anharmonicité de ce mode de vibration avec la température. Celle-ci ne peut pas s'expliquer par une dérive thermique classique. L'interprétation de ce résultat n'est pas évident car plusieurs explications sont envisageables.

Dans une première approche, les changements considérables du spectre à  $T_N$  pour SNO pourraient être une indication d'un ré-arrangement structural, soit très subtil, soit qui se produit à un niveau tellement local qu'il n'est pas détectable par diffraction neutronique ou aux rayons X. Un tel scénario est peu probable car nous n'observons pas de nouvelle signature spectrale

par l'apparition de nouvelles bandes, ou le dédoublement de certaines d'entre elles. Cependant, bien que peu probable, nous ne pouvons pas formellement exclure pour autant l'existence d'un changement de symétrie à  $T_N$ .

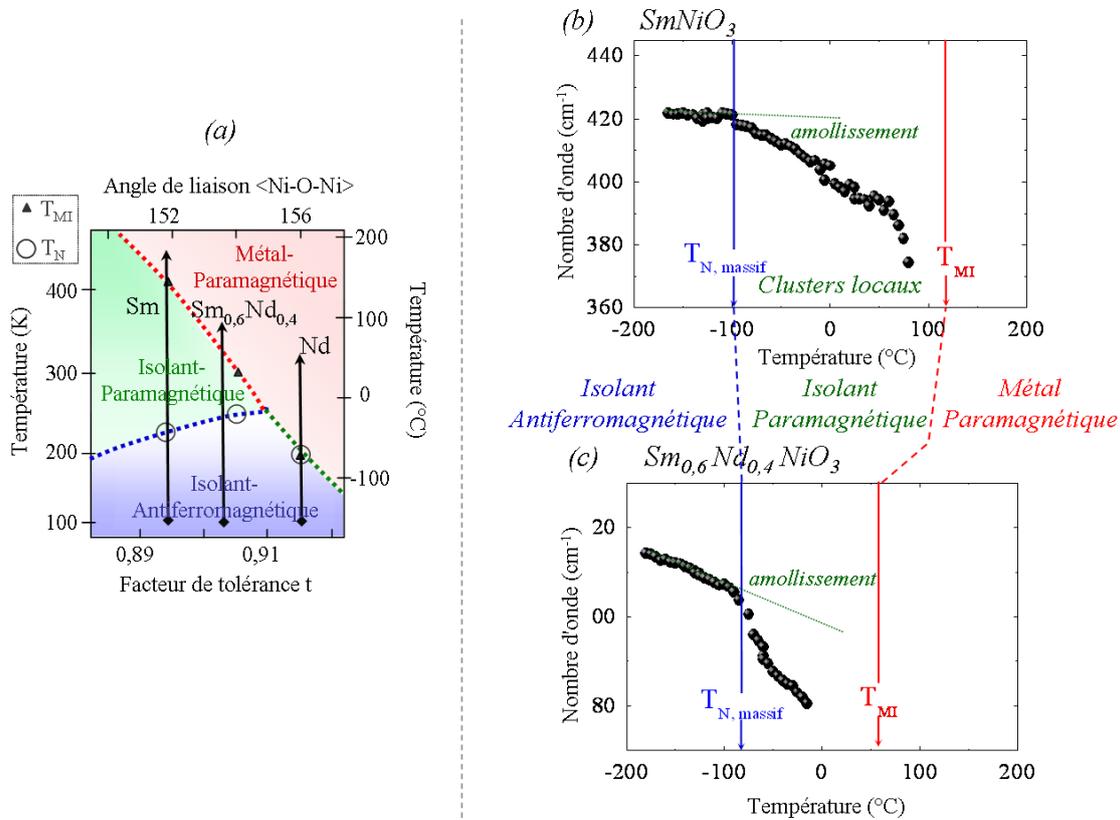
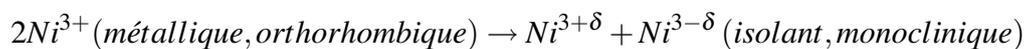


FIG. V.10 – Rappel du diagramme de phase des composés  $Sm_{1-x}Nd_xNiO_3$ , les flèches représentent la gamme de température dans laquelle les spectres Raman ont été réalisés ; évolution avec la température de la bande présentant une déviation significative (b) pour  $SmNiO_3$  et (c) pour  $Sm_{0,6}Nd_{0,4}NiO_3$ . Les différentes phases en fonction de la températures sont indiquées sur la figure.

Le fait que l'amollissement de la bande débute près de  $T_N$ , nous amène à considérer des phénomènes de magnétostriction. Cependant, les changements habituels sur les paramètres de maille à  $T_N$  sont trop faibles pour expliquer une telle anomalie au niveau des phonons, et surtout dans une gamme de température aussi large.

Rappelons que seule une bande présente une dérive aussi spectaculaire, montrant qu'un type particulier de liaison chimique (et les forces de liaisons associées) change avec la température. Dans les pérovskites, la région spectrale concernant cette bande est associée aux vibrations des octaèdres. Nous attribuons donc, en accord avec [21, 119], la bande située vers  $420\text{ cm}^{-1}$  à un mode impliquant des distorsions de l'octaèdre  $NiO_6$ , qui à leur tour traduisent des changements significatifs de la liaison Ni-O. Ceci nous amène à considérer la modification de cette liaison à la  $T_{MI}$  associé à une dismutation de charge du type :



lorsque la température diminue comme cela a été proposé par ailleurs [60, 38, 25]. Les conditions d'un tel mécanisme de dismutation de charge conduisent à une augmentation du caractère covalent de la liaison Ni-O et donc à un changement significatif de la liaison chimique à une échelle locale. D'après [120], le paramètre responsable de la transition métal-isolant est lié à l'ordre de charge, c'est à dire à la valeur de  $\delta$ . Dans un tel scénario, l'amollissement de la bande à  $420 \text{ cm}^{-1}$  pourrait être la signature montrant que la dismutation de charge évolue avec la température, donc la valeur de  $\delta$  diminuerait lorsque la température augmente et ce à partir de la transition magnétique. En dessous de cette transition,  $\delta$  serait relativement stabilisé. Toutefois, il n'existe aucun exemple dans la littérature où la modification d'une dismutation de charge seule conduit à une dérive aussi large de la vibration d'un phonon.

Un éventuel couplage entre les spins et les phonons peut être envisagé. Une approche basée sur le modèle proposé par W. Baltensperger et J.S. Helman peut s'avérer utile pour la compréhension du lien existante entre le spin et la fréquence du phonon. Dans ce modèle, il a été proposé que la corrélation entre les paires de spins les plus proches affecterait la fréquence de vibration des phonons dans les matériaux magnétiques [121, 122]. Un tel scénario mérite notre attention afin d'expliquer la déviation de grande amplitude que nous observons sur la bande située à  $420 \text{ cm}^{-1}$  pour SNO et SNNO par rapport à ce qui est observé dans d'autres matériaux magnétiques. Le cas de l'orthoferrite  $\text{EuFeO}_3$  de structure similaire est particulièrement intéressant, car il présente une anomalie sur un phonon lors d'une transition de phase de type antiferro/paramagnétique, mais d'une amplitude dix fois plus petite [123]. De même dans les cas d'autres matériaux tels que  $\text{MF}_2$  ( $M=\text{Fe}, \text{Mn}$ )[122],  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  [124],  $\text{LaTiO}_3$  [125] ou encore  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ [126], le couplage spin-phonon est également beaucoup moins amples que dans le cas de SNO.

L'observation de cette anomalie juste aux alentours de  $T_N$  suggère néanmoins que le couplage spin-phonon y contribue mais il ne peut pas être seul responsable d'une telle déviation. Un autre paramètre dont les effets varient avec la température doit entrer en jeu. Dans une pérovskite, le déplacement des cations et la ferroélectricité sont des phénomènes communs. La phase isolante des nickelates posséderait d'après plusieurs travaux récents un ordre de charge conduisant à des propriétés ferroélectrique (impropre) issu de déplacements polaires des cations  $\text{Ni}^{3+}$  [37, 88, 89]. D'autres auteurs évoquent également l'existence de potentielles propriétés ferroélectriques de la phase antiferromagnétique des nickelates et dont l'état fondamental est orthorhombique [88, 127] mais les modes mous ferroélectriques sont généralement situés à des nombres d'onde plus petits.

La remarquable déviation observée dans le cas des films SNO et SNNO pourrait s'expliquer par le fait que les ordres magnétiques et ferroélectriques co-existent tout en dépendant également de la température. Au vu de ces hypothèses, le scénario suivant peut être envisagé : des corrélations magnétiques se mettraient en place en présence d'instabilités de type ferroélectrique dans la structure, c'est à dire dans un régime dans lequel les cations Ni se déplacent facilement sous l'influence d'une perturbation même faible (dans notre cas, des perturbations de type magnétique). Cette hypothèse est en accord avec l'attribution de la bande perturbée

à un mode en relation avec les distorsions des octaèdres  $\text{NiO}_6$  et donc avec les liaisons Ni-O. Deux commentaires importants sont à ajouter :

1. premièrement, la gamme de température dans laquelle se déroule la déviation se prolonge en grande partie dans la phase paramagnétique de nos composés. Elle peut donc être uniquement due à des corrélations magnétiques locales sous forme de cluster, structure communément acceptée dans cette phase des nickelates.
2. deuxièmement, la structure locale est caractérisée par des modifications des ordres de charges (au niveau de leur grandeur et de leur taille) qui conduisent à une hypothétique ferroélectricité.

Par conséquent, on peut s'attendre à des corrélations intimes entre le magnétisme, l'ordre de charge, et la ferroélectricité dans ce système. Cependant, le scénario décrit ici n'est qu'une hypothèse, il subsiste quelques zones d'ombre qui nécessitent des expérimentations supplémentaires telles que des mesures ferroélectriques (que nous ne pouvons malheureusement pas réaliser sur des films déposés sur substrat isolant tels que nos échantillons).

### Conclusion de ce chapitre

Les analyses par spectroscopie Raman de trois films  $\text{NdNiO}_3$ ,  $\text{SmNiO}_3$  et  $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$  en fonction de la température mettent en évidence l'existence d'une transition structurale à la température de transition métal-isolant pour les trois composés. Les spectres Raman évoluent cependant différemment autour de cette transition dans le cas de  $\text{NNO}$  par rapport à  $\text{SNO}$  et  $\text{SNNO}$ . Dans le premier cas, les deux transitions ont lieu à la même température ( $T_N = T_{MI}$ ) alors que dans le second cas, la température de transition magnétique est inférieure à la température de transition électrique ( $T_N < T_{MI}$ ), suggérant des mécanismes différents à l'origine de la transition métal-isolant. La phase paramagnétique/isolante propre à  $\text{SNO}$  et  $\text{SNNO}$  ( $T_N < T < T_{MI}$ ) est caractérisée par une déviation prononcée d'une bande spécifique située aux alentours de  $420 \text{ cm}^{-1}$ .

L'évolution de cette bande est inhabituelle et met en évidence des modifications importantes et continues des liaisons Ni-O qui se stabilisent lorsque nous descendons en dessous de la température de transition magnétique. Ce comportement peut se généraliser aux nickelates de terres rares dont les deux transitions n'ont pas lieu aux mêmes températures. Nous relierions l'amollissement de cette bande à un couplage spin-phonon et suggérons que l'existence d'un couplage d'ordre ferroélectrique/magnétique pourrait être à l'origine de la forte et inhabituelle amplitude de déviations observée. Dans cette hypothèse, l'amollissement serait donc directement relié au caractère magnéto-électrique/multiferroïque théoriquement prédit dans la phase isolante de  $\text{SNO}$  et  $\text{SNNO}$  mais jamais observé expérimentalement. Cette étude pourrait donc être la première observation expérimentale de l'existence effective d'un caractère multiferroïque dans les nickelates de terres rares\*. Des travaux expérimentaux et théoriques sont toutefois nécessaires pour identifier sans ambiguïté les mécanismes physiques à l'origine des anomalies décrites ici et confirmer le caractère multiferroïque de ces composés. Des calculs ab-initio de premier principe des spectres de phonons avec des modèles incluant des corrélations magnétiques et une structure locale spécifique accompagnées d'instabilités du réseau pourrait nous permettre une meilleure compréhension du couplage proposé et confirmer nos hypothèses.

---

\* Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans *Phys. Rev. B*, **78**, p :104101 (2008) [52].

---

---

# CHAPITRE VI

---

## ÉTUDE PROSPECTIVE DE MULTICOUCHES

---

1	Élaboration . . . . .	<b>178</b>
1.1	Protocole opératoire . . . . .	178
1.2	Description des échantillons . . . . .	180
2	Caractérisations structurales des multicouches . . . . .	<b>182</b>
2.1	Diffraction des rayons X (mode $\theta/2\theta$ ) . . . . .	182
2.2	Étude par spectrométrie Raman . . . . .	184
2.2.1	Étude à température ambiante . . . . .	184
2.2.2	Étude à basse température (-160°C) . . . . .	186
2.2.3	Influence des interfaces . . . . .	187
3	Propriétés électriques de multicouches déposées sur $\text{LaAlO}_3$ . . . . .	<b>189</b>
3.1	Cas des bicouches simples . . . . .	189
3.2	Cas des multicouches . . . . .	191

---



*Aucun système multicouche n'a été reporté dans la littérature concernant les nickelates de terres rares. Dans une démarche exploratoire, nous avons synthétisé des multicouches à base de  $NdNiO_3$  et  $SmNiO_3$  et les avons caractérisées d'un point de vue structural, complété par quelques mesures électriques.*

*L'objectif de cette étude est de déterminer si les propriétés de transport et structurales diffèrent par rapport aux films de même composition de type solution solide ( $Sm_{0,6}Nd_{0,4}NiO_3$ ).*

*Dans une première partie de ce chapitre, nous décrivons le protocole opératoire mis en œuvre lors de ces synthèses et les échantillons réalisées*

*Des analyses structurales par diffractions des rayons X et par spectrométrie Raman réalisées sur ces échantillons sont présentées dans une deuxième partie.*

*Une troisième partie sera consacrée aux mesures de résistivité en fonction de la température.*



Par rapport à un film mince, une multicouche est un système plus complexe. En effet, en variant le nombre de gouttes injectées de chacune des solutions, nous pouvons moduler les épaisseurs de chacune des couches constituant le film.

Pour décrire un système multicouche constitué de bicouches identiques superposées, les paramètres à prendre en compte en plus de l'épaisseur totale du film et du substrat sont :

- l'épaisseur et le rapport d'épaisseur de chaque couche constituée de matériaux différents qui forme la bicouche initiale d'épaisseur  $t$  noté  $\{A/B\}_{(t_{a-1}+t_{b-1})}$  avec  $t_{a-1} + t_{b-1} = t_1$ ,
- le nombre de répétition  $n$  de cette bicouche noté  $\{A/B\}_{(t_a+t_b)\times n}$ ,
- la composition de la première couche déposée sur le substrat (soit le matériau A, soit le matériau B pour former dans le premier cas  $\{A/B\}_{(t_a+t_b)\times n}$  ou dans le second cas  $\{B/A\}_{(t_b+t_a)\times n}$ .

Nous avons réalisé plusieurs films constitués de bicouches  $\{SmNiO_3/NdNiO_3\}$  en suivant ce protocole. La notation des multicouches que nous avons adoptée est simplifiée pour des raisons de clartés par  $\{Sm/Nd\}$  à la place de  $\{SmNiO_3/NdNiO_3\}$  lorsque la première couche en contact avec le substrat est  $SmNiO_3$ , dans l'autre cas, nous utiliserons la notation  $\{Nd/Sm\}$ .

Nous avons utilisé deux injecteurs en parallèle avec comme solutions sources, les mélanges dans les proportions adéquates dans un cas de  $Sm(tmhd)_3$  et  $Ni(tmhd)_2$ , et dans l'autre cas de  $Nd(tmhd)_3$  et  $Ni(tmhd)_2$ . Chaque type de multicouche réalisé a été déposé sur les deux substrats  $SrTiO_3$  (STO) et  $LaAlO_3$  (LAO).

Deux types de multicouches ont été réalisés : l'un avec des bicouches plus fines avec l'injection en alternance de 25 gouttes de chacune des solutions et l'autre avec des bicouches plus épaisses réalisées à partir de l'injection en alternance de 100 gouttes de chacune des solutions. Le nombre de bicouches a ensuite été modulé de manière à obtenir des épaisseurs de film proches de celles de nos films minces monocouches composés des solutions solides  $Sm_{0,6}Nd_{0,4}NiO_3$  afin de comparer l'influence de la mise en forme en multicouche.

Les différents échantillons élaborés sont répertoriés dans le tableau VI.1. La notation que nous avons adoptée prend en compte le nombre de gouttes injectées plutôt que l'épaisseur de chacune des couches.

Appellation	Nombre de gouttes injectées		Nombre de bicouches n	épaisseur des films attendue (nm)
	(Sm/Ni)	(Nd/Ni)		
$\{Sm/Nd\}_{(25+25)\times 1}$	25	25	1	4
$\{Sm/Nd\}_{(25+25)\times 7}$	25	25	7	25
$\{Sm/Nd\}_{(25+25)\times 40}$	25	25	40	180
$\{Nd/Sm\}_{(25+25)\times 7}$	25	25	7	25
$\{Sm/Nd\}_{(100+100)\times 1}$	100	100	1	18
$\{Sm/Nd\}_{(100+100)\times 10}$	100	100	10	180

TAB. VI.1 – Description des films multicouches élaborés sur les deux substrats LAO et STO; les épaisseurs attendue sont calculées d'après le nombre de gouttes injectées.

## 1.2 Description des échantillons

L'épaisseur des couches formant les bicouches a été mesurée par réflectométrie des rayons X. L'appareil utilisé est un diffractomètre SIEMENS D5000 muni d'un goniomètre  $\theta/2\theta$  et d'une anode de cuivre ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Cette technique d'analyse fait appel à la réflexion des rayons X aux faibles angles d'incidence, c'est à dire dans une gamme d'angle  $2\theta$  compris entre  $0^\circ$  et  $7^\circ$ . Les interférences entre les ondes X réfléchies par les deux faces d'une couche créent des oscillations de l'intensité réfléchie dont la période est directement reliée à l'épaisseur des films.

Un faisceau de rayons X irradie la surface de l'échantillon qui réfléchit totalement les rayons X jusqu'à un angle critique qui correspond au point d'inflexion de la courbe

Au-delà de cet angle critique, une partie du faisceau pénètre dans l'échantillon et l'intensité de la réflexion diminue. L'interaction entre le rayonnement réfléchi par la surface et celui qui est réfléchi par les interfaces provoque l'apparition de franges d'interférences lorsque l'angle  $2\theta$  augmente.

La figure VI.2 représente les diagrammes obtenus sur trois échantillons : films  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 7}$  déposés sur LAO et sur STO et  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 1}$  déposé sur LAO.

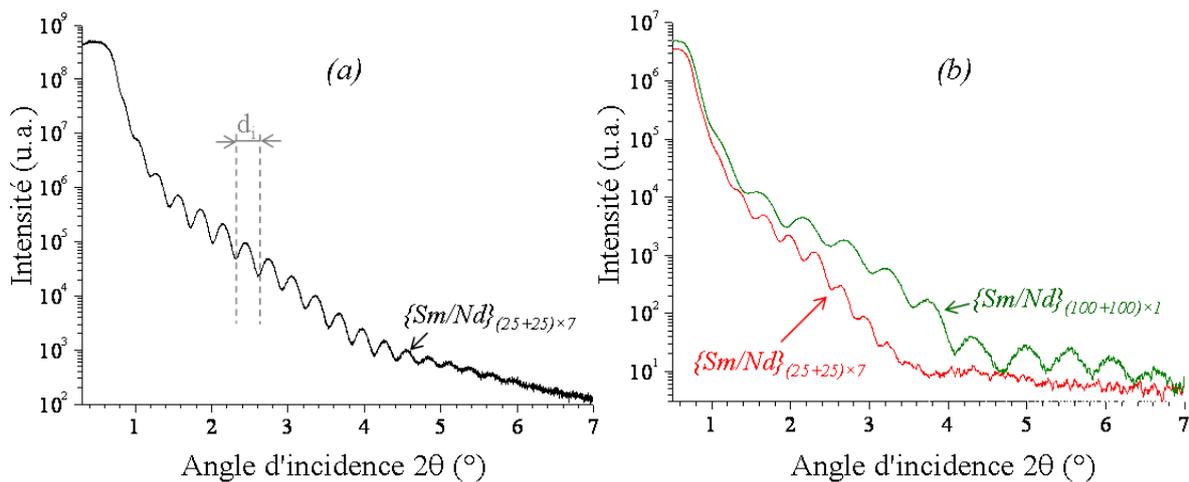


FIG. VI.2 – Diagramme de réflectométrie des rayons X obtenu (a) sur l'échantillon  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 7}$  déposé sur  $\text{SrTiO}_3$ , (b) sur les échantillons  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 7}$  et  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 1}$  déposé sur  $\text{LaAlO}_3$ ;  $d_i$  correspond à la distance angulaire entre deux oscillations.

L'analyse de ces diagrammes est réalisée par des simulations à l'aide du logiciel "refsim" qui nous permet de déterminer l'épaisseur des couches. Celle-ci est déterminée à partir de la distance angulaire entre deux oscillations ( $d_i$ ), soit la période des franges d'interférence. Ainsi, plus la couche est épaisse, plus les oscillations sont rapprochées.

Les épaisseurs totales des films ( $t_{tot}$ ) sont estimées d'après les épaisseurs des bicouches obtenues ( $t_a + t_b$ ), en considérant que les épaisseurs des bicouches ne varient pas au cours du dépôt lorsque le même nombre de gouttes est injecté.

Pour les films plus épais, nous ne distinguons pas d'oscillations car l'épaisseur totale est trop grande, la période des oscillations est alors trop petite.

Pour le film  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 1}$ , l'intensité issue du film est trop faible pour obtenir un signal.

Les oscillations observées sur les films  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 7}$  ont une fréquence similaire ; l'épaisseur des bicouches est donc équivalente quel que soit le substrat sur lequel sont déposées les multicouches.

Les oscillations obtenues pour le film  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 7}$  sont plus rapprochées que pour le film  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 1}$ . Le film  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 7}$  est donc plus épais que le film  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 1}$ , ce résultat était attendu.

Appellation $\{\text{A/B}\}_{(a+b)\times n}$	Épaisseur des couches			Épaisseur des films e ( $=t_{tot}\times n$ ) (nm)
	$t_a$ (Å)	$t_b$ (Å)	$t_{tot}$ (Å)	
$\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 1}$				$4 \pm 1$
$\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 7}$	22	16	38	$27 \pm 3$
$\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 40}$				$152 \pm 10$
$\{\text{Nd/Sm}\}_{(25+25)\times 7}$				$27 \pm 3$
$\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 1}$	86	64	150	$15 \pm 3$
$\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 10}$				$145 \pm 20$

TAB. VI.2 – *Épaisseur des différentes couches constituant les films et épaisseur des films.*

## 2 Caractérisations structurales des multicouches

### 2.1 Diffraction des rayons X (mode $\theta/2\theta$ )

Une analyse par diffraction des rayons X en géométrie de Bragg-Brentano a été réalisée dans les mêmes conditions que pour les films minces. Une première analyse pour  $2\theta$  compris entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$  nous permet de vérifier la présence des phases  $RENiO_3$  et d'éventuelles impuretés. Les diffractogrammes obtenus sont présentés dans la figure VI.3.

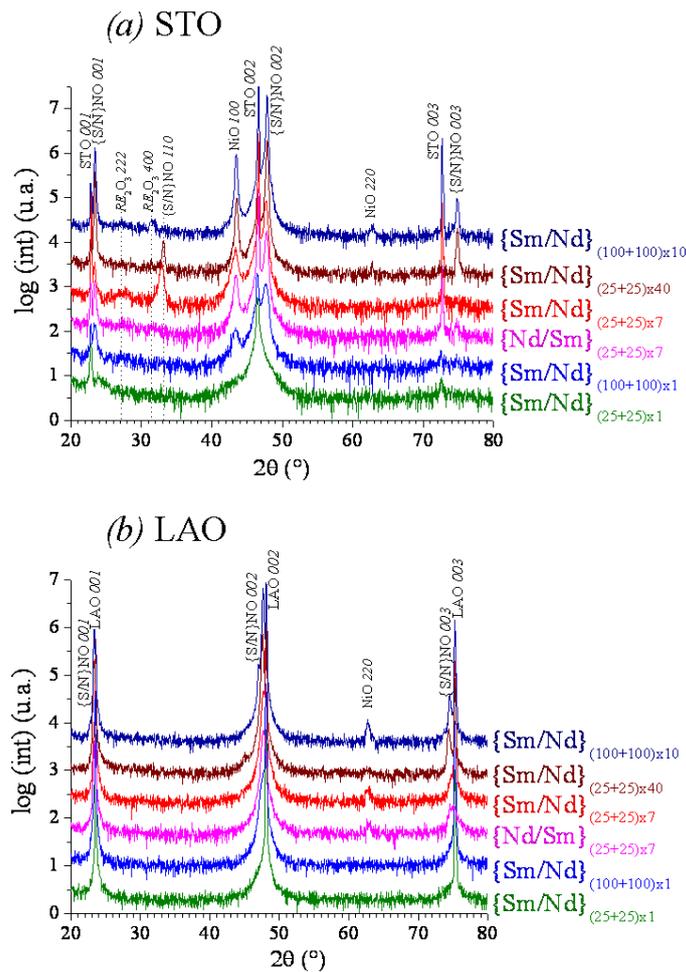


FIG. VI.3 – Diagrammes  $\theta/2\theta$  de diffraction aux rayons X en géométrie de Bragg-Brentano sur les multicouches pour  $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$  déposées (a) sur STO et (b) sur LAO.

Nous observons sur ces diffractogrammes les raies  $(00\ell)$  du substrat et des films, elles sont indexées sur les diagrammes.

Selon le substrat, nous retrouvons les mêmes différences que pour les films minces étudiés dans le chapitre III (section 1.1.2, p :72) avec la présence des mêmes impuretés sur STO et sur LAO soient essentiellement les oxydes binaires dissociés NiO et  $Sm_2O_3$  et une autre orientation de la phase  $RENiO_3$ .

Dans le cas du film  $\{Sm/Nd\}_{(25+25)\times 1}$ , aucun signal n'est observé car l'intensité des rayons X diffractés par le film est trop faible, seules les raies du substrat sont visibles.

Une analyse plus pointue autour de la raie 004 du substrat et des couches est également réalisée pour  $2\theta$  compris entre  $95^\circ$  et  $115^\circ$ . Les diffractogrammes obtenus sont présentés dans la figure VI.4.

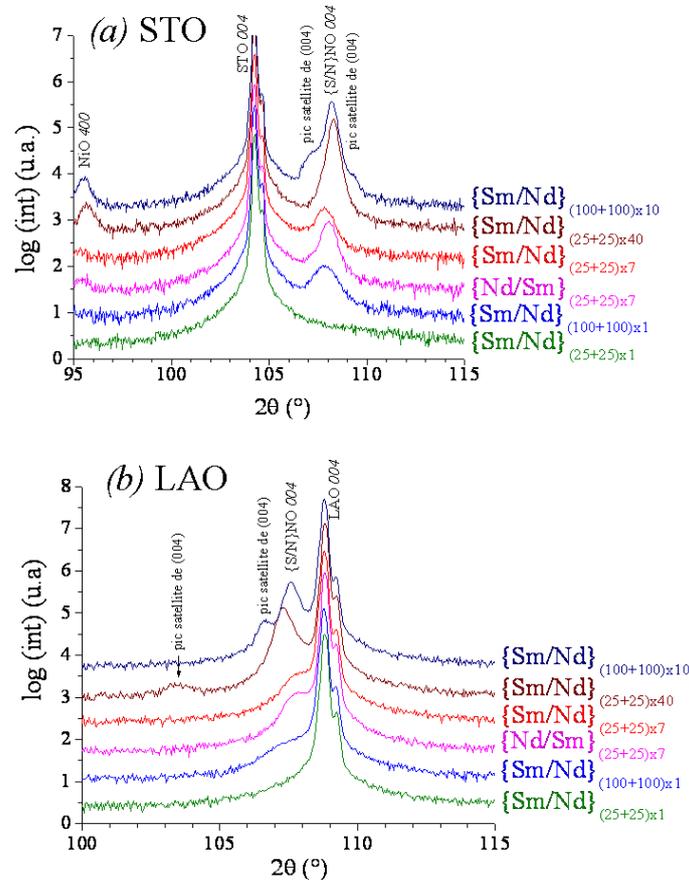


FIG. VI.4 – Diagrammes  $\theta/2\theta$  de diffraction aux rayons X en géométrie de Bragg-Brentano sur les multicouches pour  $95^\circ < 2\theta < 115^\circ$  déposées (a) sur STO et (b) sur LAO.

La mise en forme en multicouche impose à l'échantillon une périodicité supplémentaire qui se traduit sur les diagrammes de diffractions par l'apparition de pics satellites des raies principales les plus intenses. Nous les observons pour la raie 004 dans le cas des films les plus épais : soit  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 10}$  déposé sur LAO et sur STO et pour le film  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 40}$  déposé sur LAO, confirmant ainsi la structuration de nos films en multicouches et non en solutions solides. Dans le cas des films plus minces, l'intensité des signaux ne nous permet pas de les observer. L'épaisseur  $t$  des bicouches peut être mesurée grâce à l'équation (VI - i) :

$$\frac{1}{t} = \frac{|2(\sin\theta_k - \sin\theta_{k\pm 1})|}{\lambda} \quad (\text{VI - i})$$

avec  $\theta_k$  est le pic de diffraction principal (dans notre cas, position de la raie 004 du film),  $\theta_{k\pm 1}$ , le pic satellite le plus proche et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X utilisée ( $= 1,5406 \text{ \AA}$ ).

Les positions des pics et leurs pics satellites sont répertoriées dans le tableau VI.3 ainsi que l'épaisseur  $t$  des bicouches déduites de ces mesures.

Substrat	Échantillons	position de la raie $004$ ( $^\circ$ ) {# $2\theta_k$ }	$a_\perp$ ( $\text{\AA}$ )	position pic satellite ( $^\circ$ ) {# $2\theta_{k\pm 1}$ }	t (nm)
STO	$\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 1}$	107,82	3,813	-	-
	$\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 7}$	107,79	3,814	-	-
	$\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 40}$	108,27	3,802	-	-
	$\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 10}$	108,20	3,804	107,09 109,35	14 $\pm$ 2
LAO	$\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 1}$	107,14	3,830	-	-
	$\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 7}$	107,61	3,818	-	-
	$\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 40}$	107,33	3,825	103,44	4 $\pm$ 1
	$\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 10}$	107,59	3,819	106,71	16 $\pm$ 2

TAB. VI.3 – Positions des pics de diffractions des plans  $004$  des multicouches et paramètre de maille  $a_\perp$  déduits ; positions des pics satellites observés et épaisseur  $t$  déduite en appliquant l'équation (VI - i).

L'incertitude liée a l'appareil est de  $0,04^\circ$ , si nous ajoutons l'incertitude liée a la lecture, on peut estimer à  $0,005\text{\AA}$  l'incertitude sur le paramètre de maille  $a_\perp$ . Comme pour les films monocouches étudiés dans le chapitre III, nous observons un paramètre de maille perpendiculaire à l'interface  $a_\perp$  plus grand pour les films déposés sur LAO que ceux déposés sur STO.

Nous observons des bicouches d'épaisseur  $t$  équivalente pour les deux films  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 10}$  déposés sur les deux substrats différents et une épaisseur de bicouche très inférieure pour l'échantillon  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 40}$ . Les épaisseurs des bicouches mesurées pour chacun des systèmes  $(25+25)$  et  $(100+100)$  sont en accord avec les simulations réalisées à partir des mesures par réflectométrie aux rayons X.

## 2.2 Étude par spectrométrie Raman

### 2.2.1 Étude à température ambiante

Nous avons également réalisé une analyse par spectroscopie Raman sur les multicouches déposées sur LAO. Les spectres obtenus sont présentés dans la figure VI.5 en comparaison de ceux des films monocouches SNO, SNNO et NNO.

La bande de vibration située à  $486\text{ cm}^{-1}$  provient du substrat LAO, sa présence montre qu'il est sondé.

Avant de discuter les spectres des multicouches, rappelons que la signature Raman de SNO, SNNO et NNO se distinguent de manière significative dans le domaine de  $230$  à  $380\text{ cm}^{-1}$ . Dans le domaine de  $380$  à  $600\text{ cm}^{-1}$ , les spectres de SNO, SNNO et NNO se ressemblent plus et présentent des recouvrements entre les raies. Par conséquent, les analyses et les comparaisons avec les multicouches porteront essentiellement sur le domaine de  $230$  à  $380\text{ cm}^{-1}$ . Qualitativement, nous observons sur les spectres Raman des multicouches une différence suivant la taille des bicouches au niveau des bandes de vibrations dans cette gamme de nombre d'onde.

Le tableau VI.4 présente les positions des différentes raies issues d'une déconvolution spectrale réalisée avec le logiciel Labspec.

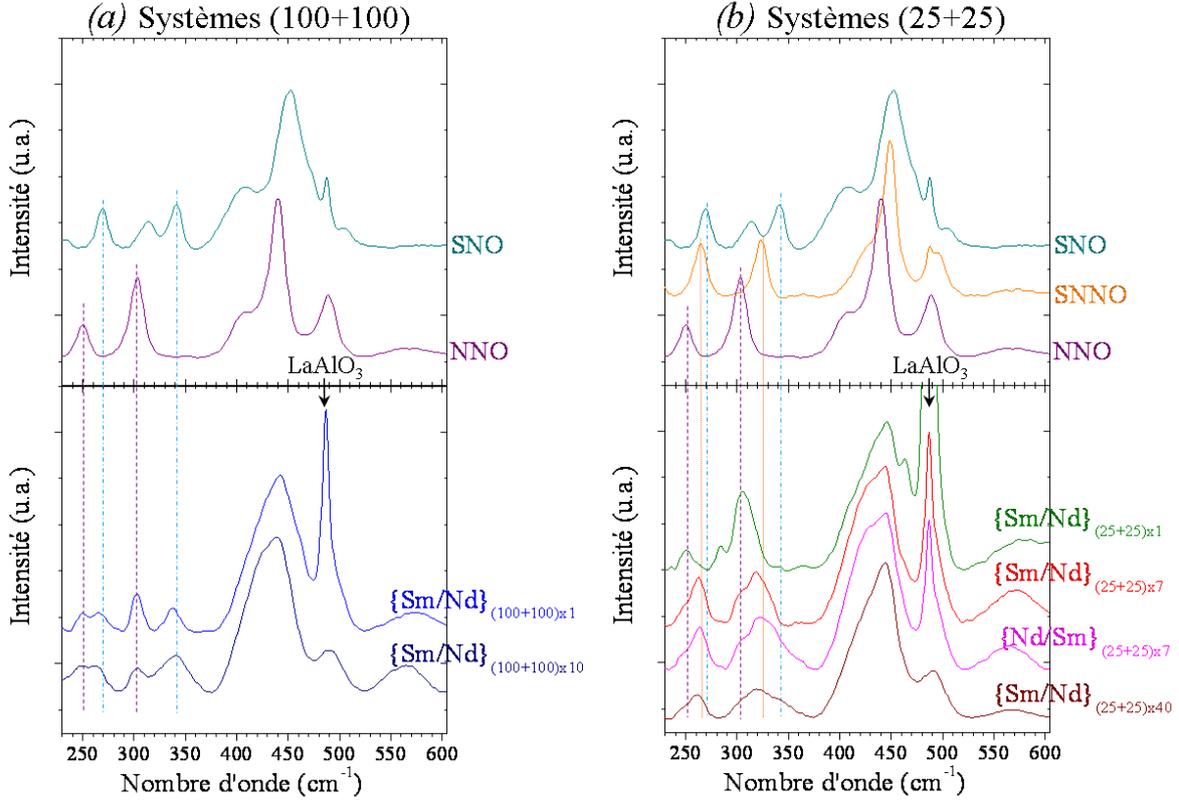


FIG. VI.5 – Spectres Raman réalisés à  $25^{\circ}\text{C}$  sur toutes les multicouches déposées sur  $\text{LaAlO}_3$  pour un nombre d'onde compris entre  $230\text{ cm}^{-1}$  et  $600\text{ cm}^{-1}$ , comparaison avec les films  $\text{SNO}$ ,  $\text{SNNO}$  et  $\text{NNO}$  étudiés en détail dans le chapitre V.

Échantillons	e (nm)	Fréquence des modes de vibrations ( $\text{cm}^{-1}$ )							
SNO	17	269		314	340	405	452	507	
SNNO	50	264		323		428	449	497	
NNO	90	250	303			412	441	489	
$\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 1}$	4	251	283	307		411	444	489	
$\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 7}$	$4\times 7$	247	262	301	325	420	446	490	
$\{\text{Nd/Sm}\}_{(25+25)\times 7}$	$4\times 7$	247	254	302	325	420	445	491	
$\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 40}$	$4\times 40$	246	261	310	328	421	445	490	
$\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 10}$	$16\times 10$	248	266	303		339	408	441	494
$\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 1}$	$16\times 1$	249	266	303		338	408	441	494

TAB. VI.4 – Fréquences des modes de vibrations observées à  $25^{\circ}\text{C}$  entre  $230\text{ cm}^{-1}$  et  $510\text{ cm}^{-1}$  pour chaque multicouche, comparaison avec les films minces  $\text{SNO}$ ,  $\text{SNNO}$  et  $\text{NNO}$  étudiés en détail dans le chapitre V.

D'une manière globale, nous observons plus de bandes de vibrations dans le cas des multicouches que dans les films minces  $\text{SNO}$ ,  $\text{SNNO}$  et  $\text{NNO}$ .

Considérons d'abord les spectres Raman des multicouches constituées des bicouches les plus épaisses ( $\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 1}$  et  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 10}$ ) dans lesquels le domaine spectral de 230 à 350  $\text{cm}^{-1}$  est dominé par 4 bandes. La comparaison de ce domaine avec les spectres de référence suggère que la présence de ces quatre bandes peut être comprise comme une superposition des bandes observées dans SNO et NNO, donc par une sommation des spectres venant des couches individuelles confirmant ainsi la présence d'une multicouche. Bien que la signature spectrale des deux multicouches soit très similaire nous notons un léger déplacement de certaines bandes indiquant que l'état de contrainte n'est pas strictement identique. Enfin, les raies de la multicouche  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 10}$  sont plus larges que celle de la multicouche  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 1}$  indiquant une moins bonne cohérence de la couche plus épaisse.

Contrairement aux multicouches discutées précédemment, les spectres Raman des multicouches  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 7}$ ,  $\{\text{Nd/Sm}\}_{(25+25)\times 7}$  et  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 40}$  ne peuvent pas s'expliquer par une simple superposition des spectres de SNO et NNO, mais une contribution d'une couche SNNO doit être considérée. Cette coexistence de trois contributions est notamment nécessaire pour expliquer les trois contributions observées dans la zone allant de 300 à 380  $\text{cm}^{-1}$ . Cette phase intermédiaire est située avec une forte probabilité à l'interface de chaque couche. Nous remarquons par ailleurs que les spectres des deux multicouches  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 7}$  et  $\{\text{Nd/Sm}\}_{(25+25)\times 7}$  sont identiques, mais que la distribution en intensité des raies situées entre 300 et 380  $\text{cm}^{-1}$  est différente de celle observée pour  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 40}$ .

Le spectre Raman de la couche  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 1}$  est très différent des autres multicouches et quasiment exclusivement dominé par la signature spectrale de NNO. Deux raies supplémentaires sont observées vers 280  $\text{cm}^{-1}$  et 470  $\text{cm}^{-1}$  qui ne peuvent être attribuées à SNO, NNO ou SNO. Elles correspondent probablement à une phase d'impureté qui reste à être déterminée.

### 2.2.2 Étude à basse température (-160°C)

Nous avons ensuite réalisé des mesures à basse température (-160°C) pour les films les plus épais ( $\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 40}$  et  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 10}$ ) pour vérifier si les différences observées en fonction de l'épaisseur des bicouches existent à cette température. Les spectres sont représentés dans la figure VI.6 et la position des raies observées sont précisées dans le tableau VI.5.

Comme à température ambiante, les deux spectres relatifs aux deux multicouches à -160°C présentent des raies larges. Nous retrouvons une différence très marquée au niveau de la gamme de fréquences située entre 300 et 380  $\text{cm}^{-1}$ . Dans le cas de la multicouche  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 40}$ , toutes les raies correspondent à celles des trois phases SNO, SNNO et NNO alors que la raie relative à la phase SNNO à 334  $\text{cm}^{-1}$  n'a pas d'équivalent dans le spectre Raman de la multicouche  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 10}$ . Ces résultats corroborent nos observations réalisées à température ambiante.

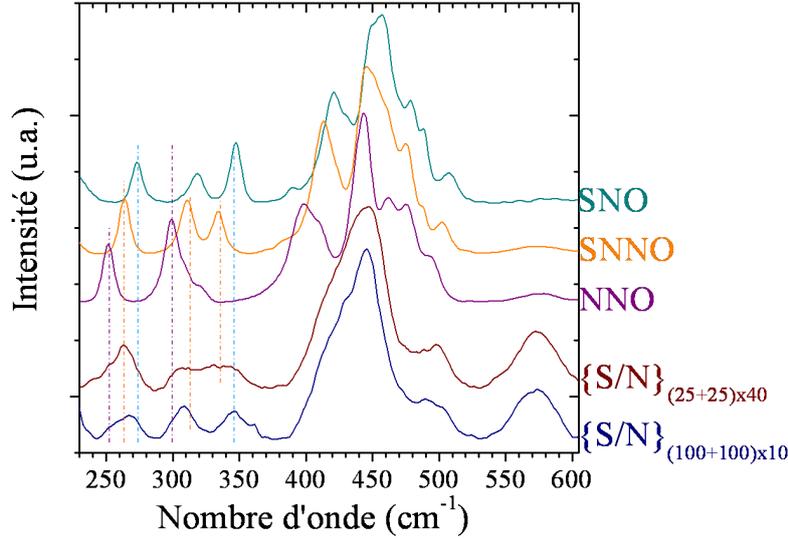


FIG. VI.6 – Spectres Raman réalisés à  $-160^{\circ}\text{C}$  sur les multicouches  $\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(25+25)\times 40}$  et  $\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(100+100)\times 10}$  déposées sur  $\text{LaAlO}_3$  pour un nombre d'onde compris entre  $230\text{ cm}^{-1}$  et  $600\text{ cm}^{-1}$ , comparaison avec les films  $\text{SNO}$ ,  $\text{SNNO}$  et  $\text{NNO}$  étudiés en détail dans le chapitre V.

SNO	SNNO	NNO	$\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(25+25)\times 40}$	$\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(100+100)\times 10}$
		252	250	250
	264		264	269
273				
	311	299	304	308
318		318	317	
	334		328	
347			343	346
				361
	386	397		402
	414	411	416	417
421			435	429
448	444	443	444	446
459	458	451	452	461
479	477	475	478	471
490	488	494	488	488
508	503		498	500

TAB. VI.5 – Fréquences des modes de vibrations observées à  $-160^{\circ}\text{C}$  entre  $230\text{ cm}^{-1}$  et  $510\text{ cm}^{-1}$  pour les multicouches les plus épaisses ( $\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(25+25)\times 40}$  et  $\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(100+100)\times 10}$ ), comparaison avec les films minces  $\text{SNO}$ ,  $\text{SNNO}$  et  $\text{NNO}$  étudiés en détail dans le chapitre V.

### 2.2.3 Influence des interfaces

Bien qu'il semble raisonnable de suggérer que la solution solide se forme à l'interface entre  $\text{SNO}$  et  $\text{NNO}$  par des phénomènes d'interdiffusion. Il paraît surprenant d'observer  $\text{SNNO}$  uniquement aux interfaces des multicouches  $\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(25+25)\times 7}$ ,  $\{\text{Nd}/\text{Sm}\}_{(25+25)\times 7}$  et  $\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(25+25)\times 40}$  mais pas dans les multicouches constituées de bicouches plus épaisses  $\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(100+100)\times 1}$  et

$\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 10}$ . Cette contradiction apparente peut être levée en considérant que le volume de l'interdiffusion à l'interface est dans le cas de  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times 7}$  plus important par rapport à l'ensemble de la multicouche, alors que son volume devient négligeable dans le cas où les bicouches sont plus épaisses  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 1}$  et  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 10}$ , comme l'illustre la figure VI.7. Nous ne pouvons donc pas exclure la présence de SNNO dans  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 10}$  mais son faible volume relatif ne permet probablement pas de l'observer.

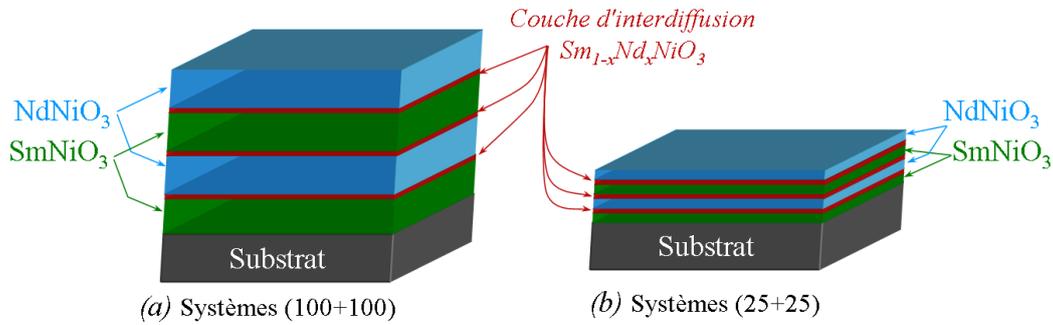


FIG. VI.7 – Schéma des multicouches en prenant en compte le volume relatif de la couche d'interdiffusion présente entre chaque couche aux interfaces, (a) cas des multicouches  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times n}$  et (b) cas des multicouches  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(25+25)\times n}$  dont l'épaisseur des bicouches est plus petite.

### 3 Propriétés électriques de multicouches déposées sur $\text{LaAlO}_3$

Nous avons vu dans le chapitre III et IV, que le substrat STO ne permettait pas une bonne cristallisation des phases de type  $\text{RENiO}_3$  et les propriétés de conduction en sont fortement affectées. C'est pourquoi, nous nous sommes limités ici aux cas des multicouches déposées sur LAO. Leur résistivité a été mesurée en fonction de la température.

#### 3.1 Cas des bicouches simples

Le comportement de la résistivité en fonction de la température dans le cas des échantillons  $\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(25+25)\times 1}$  et  $\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(100+100)\times 1}$  sont présentés figure VI.8. Ces mesures ont été réalisées sur le montage de mesure dédié aux basses températures.

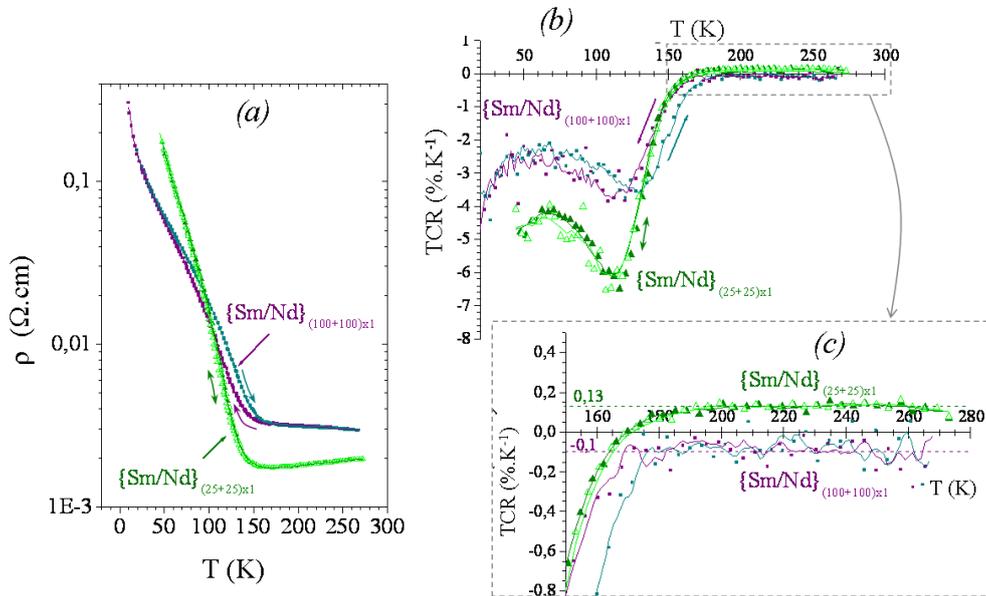


FIG. VI.8 – Étude des propriétés de transport à basse température des deux bicouches  $\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(25+25)\times 1}$  et  $\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(100+100)\times 1}$  déposés sur LAO, (a) résistivité  $\rho$  en fonction de la température  $T$ , (b) Coefficient de Résistivité Thermique (TCR) en fonction de la température, (c) agrandissement pour une température supérieure à 150 K de la courbe  $\text{TCR}=f(T)$ .

Pour les deux échantillons, la résistivité décroît de deux ordres de grandeur à basse température. Cependant, au dessus de 180 K, les deux couches montrent un comportement différent.

Dans le cas de la multicouche  $\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(100+100)\times 1}$ , le TCR est très proche de 0 ( $= -0,1\%K^{-1}$ ) mais reste négatif, il n'y a donc pas de transition métal-isolant dans la gamme de température mesurée. La résistivité n'évolue pas avec la température à partir de 180K. Notons aussi une légère hystérésis à basse température qui suggère toutefois la présence d'une transition de phase.

Dans le cas de la multicouche  $\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(25+25)\times 1}$ , le TCR est positif au dessus de 170 K, ce film possède donc une transition métal-isolant dans la gamme de température étudiée et ceci à

une température légèrement supérieure à celle obtenue pour les films  $\text{NdNiO}_3$  (NNO) étudiés dans le chapitre IV, mais qui correspond à une transition à plus basse température que pour  $\text{NdNiO}_3$  massif. Aucune hystérésis n'est observée pour cet échantillon.

Des mesures à haute température ont été réalisées seulement sur l'échantillon  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 1}$ . Les résultats sont présentés dans la figure VI.9. Nous observons trois régimes de conduction numérotés sur la figure.

1. à  $T > 370\text{K}$  ( $\simeq 97^\circ\text{C}$ ), le TCR est positif, traduisant le caractère métallique de la conduction de cette couche. Il existe donc une transition métal-isolant à haute température. Cette température de transition est légèrement inférieure à celle que nous avons mesurée pour  $\text{SmNiO}_3$  (SNO) et est très proche de celle des solutions solides  $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$  (SNNO).
2. entre  $160\text{K}$  et  $370\text{K}$ , les TCR est juste en dessous de 0 ( $\simeq 0,1\%.\text{K}^{-1}$ ), traduisant une absence de variation en fonction de la température de la résistivité. Le film n'est ni conducteur, ni semi-conducteur.

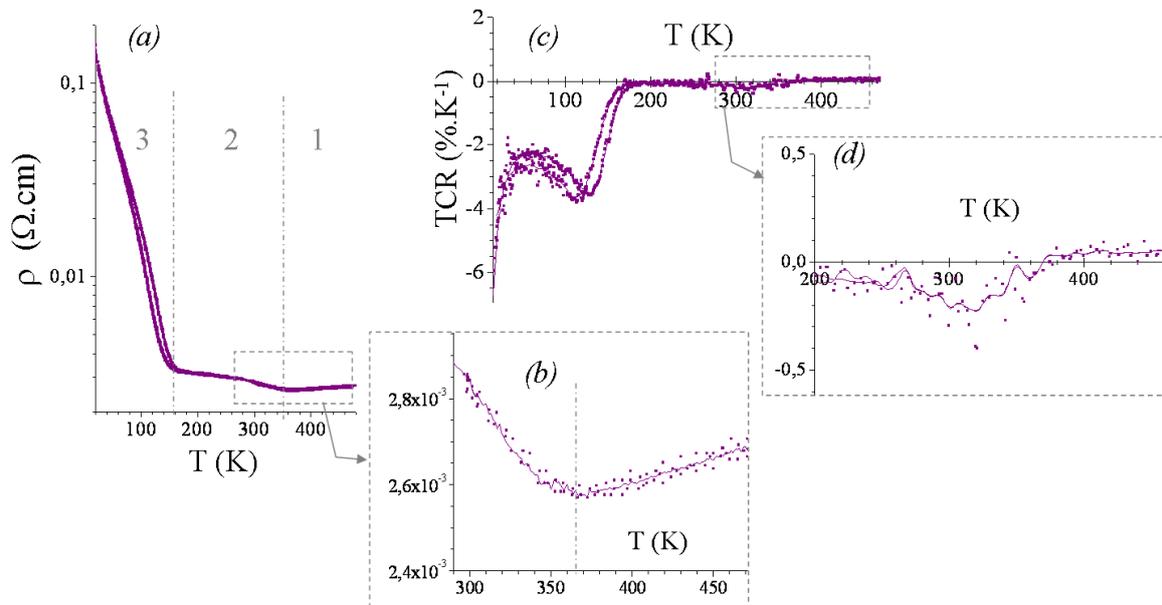


FIG. VI.9 – Étude des propriétés de transport de la bicouche  $\{\text{Sm/Nd}\}_{(100+100)\times 1}$  déposés sur LAO, (a) résistivité  $\rho$  en fonction de la température  $T$ , (b) agrandissement de la courbe  $\rho=f(T)$  à haute température, (c) Coefficient de Résistivité Thermique (TCR) en fonction de la température, (d) agrandissement de la courbe  $\text{TCR}=f(T)$  à haute température.

3. à  $T < 160\text{K}$ , la décroissance de la courbe est similaire à celle de SNNO et SNO (cf. figure VI.10) avec un décalage vers les basses températures. Ce qui suggère que la structure de la multicouche est proche de ces deux films. Le décalage est due à l'influence de NNO. La raideur de la courbe est beaucoup plus faible que pour le film NNO. Le système étant plus complexe, il est probable que la densité de défauts soit plus importante dans les multicouches, justifiant ainsi cette différence de comportement.

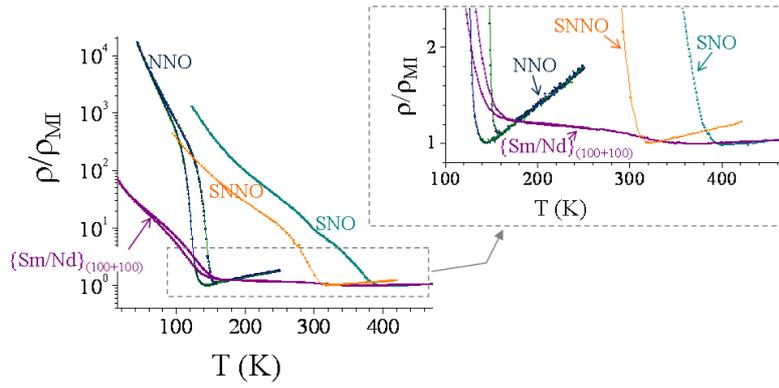


FIG. VI.10 – Comparaison entre le comportement des films minces monocouches  $\text{SmNiO}_3$  (SNO),  $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$  (SNNO) et  $\text{NdNiO}_3$  (NNO) avec celui de la multicouche  $\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(100+100)} \times 1$ .

### 3.2 Cas des multicouches

Le comportement de la résistivité en fonction de la température dans le cas des échantillons  $\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(25+25)} \times 7$ ,  $\{\text{Nd}/\text{Sm}\}_{(25+25)} \times 7$ ,  $\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(25+25)} \times 40$  et  $\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(100+100)} \times 10$  est présenté dans la figure VI.11.

Aucune transition métal-isolant n'est observée sur ces échantillons.

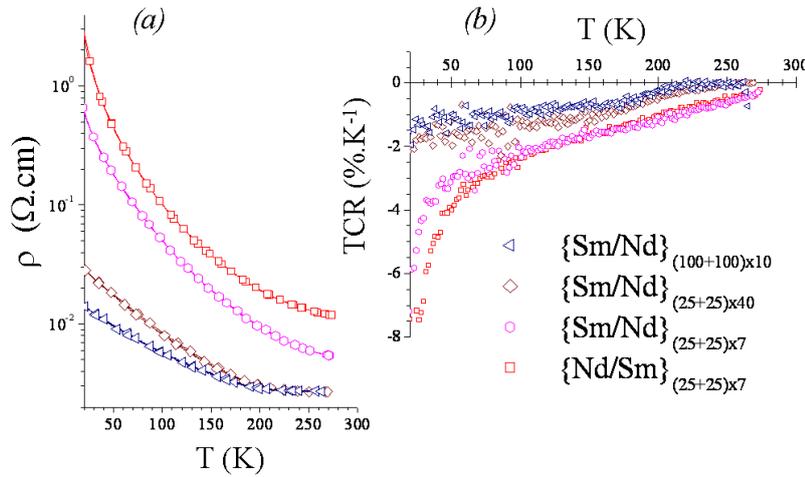


FIG. VI.11 – Étude des propriétés de transport à basse température des multicouches  $\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(25+25)} \times 7$ ,  $\{\text{Nd}/\text{Sm}\}_{(25+25)} \times 7$ ,  $\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(25+25)} \times 40$  et  $\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(100+100)} \times 10$  déposées sur LAO, (a) résistivité  $\rho$  en fonction de la température  $T$ , (b) Coefficient de Résistivité Thermique (TCR) en fonction de la température.

Dans le cas des multicouches épaisses ( $\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(25+25)} \times 40$  et  $\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(100+100)} \times 10$ ), nous observons une rupture de pente vers 200K, qui suggère l'existence d'une transition molle entre deux régimes de conceptions. Contrairement aux analyses réalisées par spectroscopie Raman, l'épaisseur des bicouches ne modifie pas le comportement de la conduction car nous observons un comportement similaire pour les deux échantillons.

Dans les cas des multicouches d'épaisseur intermédiaire ( $\{\text{Sm}/\text{Nd}\}_{(25+25)} \times 7$ ,  $\{\text{Nd}/\text{Sm}\}_{(25+25)} \times 7$ ), la courbe de résistivité est monotone sur toute la gamme de température.

### *Conclusion de ce chapitre*

*La technique de dépôt par MOCVD permet la synthèse de multicouches à base de  $\text{SmNiO}_3$  et  $\text{NdNiO}_3$  sur les substrats  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$ . La présence de pics satellites dans les diagrammes de diffraction aux rayons X pour les films les plus épais confirme leur croissance sous forme de multicouches. Ces observations sont corroborées par spectrométrie Raman où les spectres obtenues sont différents de ceux des solutions solides  $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$  même sur les films de plus faibles épaisseurs. Deux phases bien distinctes relatives à  $\text{SmNiO}_3$  et  $\text{NdNiO}_3$  ont été mises en évidence. La différence structurale est cependant plus marquée lorsque les bicouches constituant les multicouches sont plus épaisses (de l'ordre de 15 nm). Dans le cas des bicouches d'épaisseur  $\sim 4$  nm, la structure est plus diffuse du fait d'effets d'interfaces entre les couches plus importants, en particulier les phénomènes d'interdiffusion entre les couches qui représentent un volume relatif dans le film non négligeable par rapport aux cas des bicouches plus épaisses.*

*En ce qui concerne les caractéristiques électriques, nous observons bien une transition métal-isolant pour les films les plus fins. Dans le cas de l'échantillon où la bicouche est la plus fine, la température de transition correspond à celle de la phase  $\text{NdNiO}_3$ , et dans le cas du film présentant une bicouche plus épaisse, trois régimes sont observés avec deux transitions : la première à une température légèrement en dessous de la transition MI connue pour la phase  $\text{NdNiO}_3$  et la deuxième à une température également légèrement en dessous de la transition MI connue pour la phase  $\text{SmNiO}_3$ .*

*Le caractère exploratoire de cette étude ouvre des perspectives pour la suite de ce travail très encourageantes. Cependant, des observations complémentaires comme des mesures de résistivité à plus hautes températures pour toutes les multicouches sont nécessaires afin de vérifier la présence ou non d'une transition métal-isolant sur les films les plus épais.*

---

# CONCLUSION GÉNÉRALE

L'association de deux aspects des sciences des matériaux a donné naissance à cette thèse : d'une part, les composés possédant des propriétés électriques et magnétiques présentent un fort potentiel d'un point de vue applicatif pour Schneider Electric, et d'autre part, l'étude d'oxydes fonctionnels en couches minces est une problématique nouvelle pour l'entreprise. L'évaluation des possibilités que peuvent offrir des couches minces d'oxydes ayant des propriétés magnétiques et électrique en couches minces ont donc motivé ces travaux. Dans ce type de système, le substrat joue un rôle primordial sur les propriétés structurales des films, la structure étant généralement intimement liées aux propriétés physiques. L'un des objectifs de cette thèse était d'évaluer l'influence des interfaces et de mieux comprendre les relations structure/propriétés de films minces d'un oxyde : les nickelates de terres rares.

Ce composé appartient à la famille des pérovskites, famille fortement étudiée dans la communauté scientifiques suite aux découvertes liées à la magnéto-résistance géante dans des composés de structure proche :  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Les nickelates de terres rares possèdent des similitudes avec ces composés, avec l'existence de deux transitions : l'une magnétique et l'autre électrique.

Ce sont des matériaux méta-stables et leur élaboration nécessite généralement des conditions de haute pression. Il est également possible de les synthétiser en couche mince dans des conditions moins drastiques. Au cours de ces travaux de thèse, nous avons dans un premier temps réussi à élaborer des films minces de nickelates de terres rares que nous avons ensuite caractérisés d'un point de vue structural et électrique. Nous avons confirmé l'existence d'un lien fort entre la structure et les propriétés physiques. Nous avons observé des variations du comportement de la résistivité en température suivant le substrat et l'épaisseur des films. Nous avons constaté également par spectroscopie Raman des variations structurales selon la composition des films en changeant la terre rare.

## Résultats expérimentaux

Le Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) possède de solides connaissances autour de la synthèse de films minces d'oxydes. Tous les travaux de cette thèse se

basent sur des échantillons élaborés au LMGP par MOCVD. Cette technique est bien adaptée pour l'élaboration de films présentant une structure cristalline texturée dans les trois dimensions (films épitaxiés). Nous avons réussi à synthétiser des films minces de  $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NiO}_3$  par MOCVD avec différentes compositions ( $x = 0 ; 0,4 ; 0,65 ; 1$ ) et différentes épaisseurs (entre 5nm et 550nm).

Les dépôts sur des wafers de silicium donne un mélange d'oxydes simples NiO et  $\text{RE}_2\text{O}_3$  alors que sur les substrats pérovskites  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{LaAlO}_3$ , les films sont constitués majoritairement de la phase épitaxiée. Leur microstructure est similaire quelle que soit la composition des films. De grandes différences existent cependant entre les films déposés sur l'un ou l'autre des substrats. L'épaisseur a également une forte influence.

Une série d'échantillons  $\text{Sm}_{1,4}\text{NiO}_3$  (avec une sur-stœchiométrie en samarium) a été élaborée. Des contraintes dans le plan de l'interface ont été mises en évidence par des études de diffraction aux rayons X haute résolution.

La structure locale des films en fonction du substrat a été déterminée grâce à des analyses par microscopie électronique à transmission, qui corroborent et apportent des précisions par rapport aux mesures de diffraction aux rayons X et aux observations par microscopie électronique à balayage. Sur  $\text{SrTiO}_3$ , les films sont constitués de grains et possèdent une plus grande densité de défauts, en particulier au niveau de l'interface film/substrat. Du NiO apparaît texturé, et les grains de cette phase sont répartis de manière homogène dans les films. Sur  $\text{LaAlO}_3$ , un réseau cohérent de la phase  $\text{RENiO}_3$  épitaxiée se forme en grains rectangulaires. Les joints de grains sont constitués de phases polycristallines de NiO et de  $\text{RE}_2\text{O}_3$ . Pour  $x \leq 0,4$ , il existe une orientation préférentielle de la phase. L'axe double de la maille orthorhombique est orienté majoritairement dans le plan de l'interface. Une dégradation de la qualité cristalline apparaît avec l'épaisseur due à une perte d'influence du substrat et donc une moins bonne stabilisation épitaxiale.

En conclusion, la stabilisation de la phase  $\text{RENiO}_3$  nécessite un substrat de structure proche tel que  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{LaAlO}_3$ . La densité de défaut est plus faible lorsque le substrat présente un faible désaccord paramétrique comme  $\text{LaAlO}_3$ .

Les différences structurales selon le substrat ont des répercussions directes sur les propriétés de conduction des films. Rappelons que les composés  $\text{RENiO}_3$  se caractérisent par une transition métal-isolant avec la température. Celle-ci n'est jamais observée sur les films déposés sur  $\text{SrTiO}_3$ , et la résistivité des films à haute température est supérieure d'au moins un ordre de grandeur par rapport à celle des films déposés sur  $\text{LaAlO}_3$ . Sur ce substrat, par contre, une transition abrupte est observée quelle que soit la composition. Un régime métallique se stabilise à haute température et un régime semi-conducteur à basse température. Pour les films  $\text{NdNiO}_3$ , les propriétés de conduction à basse température correspondent à la somme de deux contributions : par saut à distance variable ( $VRH$ ) d'une part, et par activation thermique d'autre part.

La densité de défauts dans les films détermine la qualité métallique à haute température des films qui est bonne sur les films  $\text{NdNiO}_3$  et diminue légèrement avec l'augmentation du taux de samarium dans  $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NiO}_3$  pour  $x < 1$ . Une diminution de la raideur de la transition se

produit également. Elle s'explique par une stabilisation thermodynamiquement moins favorable du composé.

La température de transition a lieu à 150 K pour NdNiO<sub>3</sub> et augmente avec le taux de samarium jusqu'à 400 K pour SmNiO<sub>3</sub>. Lorsque  $x=1$  et 0,65, cette température est plus basse que pour les composés massifs à cause des contraintes à l'interface, alors que lorsque  $x=0$  et 0,4, la transition a lieu à la même température, traduisant une structure complètement relaxée. La température de transition ne change pas avec l'épaisseur des films, mais la transition devient moins abrupte essentiellement à cause de l'augmentation de la densité de défauts structuraux.

À 350 °C, un effet de l'oxygène sur les propriétés de conduction a été observé. Une augmentation de la résistivité a lieu sous atmosphère pauvre en oxygène et une diminution de la résistivité plus rapide se produit sous oxygène pur.

L'étude de l'évolution de la structure en fonction de la température a été réalisée par spectroscopie Raman. Nous avons mis en évidence l'existence d'une transition structurale à la température de transition métal-isolant pour trois compositions différentes : SmNiO<sub>3</sub>, Sm<sub>0,6</sub>Nd<sub>0,4</sub>NiO<sub>3</sub> et NdNiO<sub>3</sub>. Cependant les phénomènes sont différents selon la quantité de samarium présente dans le film. Pour NdNiO<sub>3</sub>, nos résultats s'accordent avec les travaux de M. Zaghrioui et al. [25]. Pour les deux autres compositions, la température de transition antiferromagnétique/paramagnétique ( $T_N$ ) est inférieure à celle de la transition métal-isolant ( $T_{MI}$ ). Dans la phase paramagnétique/isolante propre à SmNiO<sub>3</sub> et Sm<sub>0,6</sub>Nd<sub>0,4</sub>NiO<sub>3</sub>, une déviation inhabituelle d'une bande de vibration Raman se produit aux alentours de 420 cm<sup>-1</sup> que nous relierions à un couplage spin-phonon exalté par un couplage ferroélectrique/magnétique. Des analyses complémentaires sont toutefois nécessaires pour confirmer ces observations inédites.

## Perspectives

Les résultats sur l'évolution de la résistivité sous différentes atmosphères présentent un intérêt industriel pour Schneider Electric. Des études sont actuellement poursuivies au sein du laboratoire de l'entreprise avec des mesures sous vide secondaire en vue de l'intégration éventuelle de ces films dans un démonstrateur. Des mesures d'impédance complexe nous permettrait également d'améliorer la compréhension des phénomènes de conduction ionique qui se produisent lors de nos mesures électriques en température.

Des mesures électriques sous champ magnétique en température nous permettrait de mieux comprendre les liens existant entre le magnétisme et les propriétés de transport de ces films.

Dans la suite de ces travaux, nous avons étendu nos investigations à des hétérostructures. Ces systèmes ont donné des résultats inattendus avec d'autres composés. Ce qui nous a amené à élaborer des multicouches SmNiO<sub>3</sub>/NdNiO<sub>3</sub>. La structure en multicouches a bien été obtenue avec le réacteur MOCVD utilisé lors de la synthèse des films de nickelates de terres rares, ouvrant des perspectives pour la suite. Pour étendre cette étude, des dépôts de ce type avec

$\text{LaNiO}_3$  qui est conducteur, nous permettrait de réaliser des mesures diélectriques avec les composés  $\text{RENiO}_3$ .

Les phénomènes d'interfaces avec l'effet des contraintes sur la transition électriques semblent également prometteurs. Des travaux autour de films de nickelates de terres rares déposés sur des substrats piézoélectriques ont débuté au laboratoire à la suite de cette thèse pour mieux appréhender les effets d'interfaces que nous avons observés sur ce type de composé.

---

# BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. H. Mitchell *Perovskites : Modern and Ancient*, Almaz Press Inc., (2002). 17
- [2] R. S. Roth *Classification of perovskite and other ABO<sub>3</sub>-type compounds*, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology **58**, 75, (1957). 17
- [3] F. A. Kassan-Ogly et V. E. Naish *The immanent chaotization of crystal structures and the resulting diffuse scattering. II. Crystallochemical conditions of perovskite chaotization*, Acta Crystallographica B **42**, 307, (1986) - Disponible en ligne : <http://dx.doi.org/10.1107/S0108768186098178>. 17
- [4] D. M. Giaquinta et H.-C. Zur Loye *Structural Predictions in the ABO<sub>3</sub> Phase Diagram*, Chemistry of Materials **6**, 365, (1994) - Disponible en ligne : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm00040a007>. 17
- [5] S. Stolen, E. Bakken, et C. E. Mohn *Oxygen-deficient perovskites : linking structure, energetics and ion transport*, Physical Chemistry Chemical Physics **8**, 429, (2006) - Disponible en ligne : <http://dx.doi.org/10.1039/b512271f>. 18, 19, 99
- [6] W. Eerenstein, N. D. Mathur, et J. F. Scott *Multiferroic and magnetoelectric materials*, Nature **442**, 759, (2006) - Disponible en ligne : <http://dx.doi.org/10.1038/nature05023>. 19
- [7] D. G. Schlom, L.-Q. Chen, C.-B. Eom, K. M Rabe, S. K Streiffer, et J.-M. Triscone *Strain Tuning of Ferroelectric Thin Films*, Annual Review of Materials Research **37**, 589, (2007) - Disponible en ligne : <http://arjournals.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.matsci.37.061206.113016>. 19, 24, 55, 178
- [8] E. Bousquet, M. Dawber, N. Stucki, C. Lichtensteiger, P. Hermet, S. Gariglio, J.-M. Triscone, et P. Ghosez *Improper ferroelectricity in perovskite oxide artificial superlattices*, Nature **452**, 732, (2008) - Disponible en ligne : <http://dx.doi.org/10.1038/nature06817>. 19
- [9] The News Staff *Breakthrough Of The Year : The Runners-Up*, Science **318**, 1844, (2007) - Disponible en ligne : <http://www.sciencemag.org>. 19, 178
- [10] A. Wold, B. Post, et E. Banks *Rare Earth Nickel Oxides*, Journal of the American Chemical Society **79**, 4911, (1957) - Disponible en ligne : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01575a022>. 20

- [11] G. Demazeau, A. Marbeuf, M. Pouchard, et P. Hagenmuller *Sur une série de composés oxygènes du nickel trivalent dérivés de la perovskite*, Journal of Solid State Chemistry **3**, 582, (1971) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6WM2-4B6NR0P-M9/2/7738560f9a174e5133855de5d69de79b>. 20
- [12] J. K. Vassiliou, M. Hornbostel, R. Ziebarth, et F. J. Disalvo *Synthesis and properties of NdNiO<sub>3</sub> prepared by low-temperature methods*, Journal of Solid State Chemistry **81**, 208, (1989) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6WM2-4B6NWMH-GW/2/4f4ead67f5d232c181740ca8cc4af10a>. 20
- [13] P. Lacorre, J. B. Torrance, J. Pannetier, A. I. Nazzal, P. W. Wang, et T. C. Huang *Synthesis, crystal structure, and properties of metallic PrNiO<sub>3</sub> : Comparison with metallic NdNiO<sub>3</sub> and semiconducting SmNiO<sub>3</sub>*, Journal of Solid State Chemistry **91**, 225, (1991) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6WM2-4B6NXMX-TF/2/b779a9715e48a72fc255c1652a733181>. 20, 28, 74, 141
- [14] J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzal, E. J. Ansaldo, et Ch. Niedermayer *Systematic study of insulator-metal transitions in perovskites RNiO<sub>3</sub> (R=Pr,Nd,Sm,Eu) due to closing of charge-transfer gap*, Physical Review B **45**, 8209, (1992) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v45/p8209>. 20, 26, 27, 34, 157
- [15] J. Blasco et J. García *Structure, magnetic and electrical properties in Nd<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> system*, Solid State Ionics **63-65**, 593, (1993) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TY4-46MTSBH-CW/2/cee4c8640cba86a0756c610939b9651e>. 20
- [16] R. Mahesh, K. R. Kannan, et C. N. R. Rao *Electrochemical Synthesis of Ferromagnetic LaMnO<sub>3</sub> and Metallic NdNiO<sub>3</sub>*, Journal of Solid State Chemistry **114**, 294, (1995) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6WM2-45S96PP-73/2/2ed4367e10347d56a83acb2f501acf8b>. 20
- [17] J. D. G. Fernandes, D. M. Araújo Melo, L. B. Zinner, C. M. Salustiano, Z. R. Silva, C. Alves Júnior, J. A. P. Da Costa, et E. Longo *Synthesis and characterization of neodymium nickelate powder produced from polymeric precursors*, Journal of Alloys and Compounds **344**, 157, (2002) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWY-45CNG5B-1/2/2f74a44d5232bcb268ed5d4cde5d5076>. 20
- [18] H. Aono, N. Kondo, M. Sakamoto, E. Traversa, et Y. Sadaoka *Thermal decomposition products of the heteronuclear complex, LaNi(dhbaen)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>*, Journal of the European Ceramic Society **23**, 1375, (2003) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TX0-47PG8CD-1/2/7a569ea11f302af1563976ddf8070ee9>. 20
- [19] J.F. DeNatale et P.H. Koblin *Lattice distortion effects on electrical switching in epitaxial thin film NdNiO<sub>3</sub>*, Journal of Materials Research **10**, 2992, (1995) - Disponible en ligne : [http://www.mrs.org/s\\_mrs/sec\\_subscribe.asp?CID=3181&DID=184806&action=detail](http://www.mrs.org/s_mrs/sec_subscribe.asp?CID=3181&DID=184806&action=detail). 22
- [20] P. Laffez, M. Zaghrioui, I. Monot, T. Brousse, et P. Lacorre *Microstructure and metal-insulator transition of NdNiO<sub>3</sub> thin films on various substrates*, Thin Solid Films

- 35**, 50, (1999) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TW0-3XVG894-C/2/de192c27f73b95a8cac4bfa7f6070a2c>. 22, 74, 131, 138
- [21] M. Zaghrioui, A. Bulou, P. Laffez, et Lacorre P. *Raman study of metal-insulator transition in NdNiO<sub>3</sub> thin films*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **211**, 238, (2000) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TJJ-3YRVFVP-18/2/2ea27d51791769ba6a70f95abe97f7c4>. 22, 162, 163, 165, 166, 171
- [22] M. Zaghrioui *Synthèse par pulvérisation et caractérisation de couches minces de Nd-NiO<sub>3</sub>. Etude de la transition metal-isolant pas spectrométrie Raman*, Thèse de doctorat, Université du Maine, (2000). 22, 163
- [23] P. Laffez, M. Zaghrioui, R. Retoux, et P. Lacorre *Oriented and polycrystalline Nd-NiO<sub>3</sub> thin films on silicon substrate* Journal of Magnetism and Magnetic Materials **211**, 111 - 117, (2000) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TJJ-3YRVFVP-K/2/11058992f7c8d2c4722fec6e74e9c60a>. 22
- [24] P. Laffez, R. Retoux, P. Boullay, M. Zaghrioui, P. Lacorre, et G. van Tendeloo *Transmission electron microscopy of NdNiO<sub>3</sub> thin films on silicon substrates*, The European Physical Journal Applied Physics **12**, 55-60, (oct 2000) - Disponible en ligne : <http://dx.doi.org/10.1051/epjap:2000171>. 22
- [25] M. Zaghrioui, A. Bulou, P. Lacorre, et P. Laffez *Electron diffraction and Raman scattering evidence of a symmetry breaking at the metal-insulator transition of NdNiO<sub>3</sub>*, Physical Review B **64**, 081102, (2001) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v64/e081102>. 22, 28, 29, 157, 163, 172, 195
- [26] P. Goudeau, P. Laffez, M. Zaghrioui, E. Elkaim, et P. Ruello *X-ray diffraction investigation of the relationship between strains and metal-insulator transition in NdNiO<sub>3</sub> thin films*, Crystal Engineering **5**, 317, (2002) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6VP2-47XWVKK-7/2/fca867762ca6dd8abd317c5f224cecbf>. 22
- [27] M. Zaghrioui, P. Laffez, P. Goudeau, et D. Thiaudiere *Qualitative X-ray diffraction analysis of residual stresses in NdNiO<sub>3</sub> thin films with metal-insulator transition*, Journal of Materials Science Letters **21**, 1379, (2002) - Disponible en ligne : <http://dx.doi.org/10.1023/A:1019781019560>. 22
- [28] P. Laffez, O.I. Lebedev, P. Ruello, R. Desfeux, G. Banerjee, et F. Capon *Evidence of strain induced structural change in hetero-epitaxial NdNiO<sub>3</sub> thin films with metal-insulator transition*, The European Physical Journal Applied Physics **25**, 25, (2004) - Disponible en ligne : <http://dx.doi.org/doi/10.1051/epjap:2003087>. 22, 128
- [29] P. Ruello, S. Zhang, P. Laffez, B. Perrin, et V. Gusev *Ultrafast electronic dynamics in the metal-insulator transition compound NdNiO<sub>3</sub>*, Physical Review B **76**, 165107, (2007) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v76/e165107>. 22
- [30] K. Galicka, J. Szade, P. Ruello, P. Laffez, et A. Ratuszna *The photoemission study of NdNiO<sub>3</sub>/NdGaO<sub>3</sub> thin films, through the metal-insulator transition*, Applied Surface

- Science **255**, 4355, (2009) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THY-4S3S2B5-9/2/c7b7d3e1508fa312c57b09cd0f653bc0>. 22
- [31] F. Capon, P. Laffez, J.-F. Bardeau, P. Simon, P. Lacorre, et M. Zaghrioui *Metal-Insulator transition at room temperature and infrared properties of Nd<sub>0.7</sub>Eu<sub>0.3</sub>NiO<sub>3</sub> thin films*, Applied Physics Letters **81**, 619, (2002) - Disponible en ligne : <http://link.aip.org/link/?APL/81/619/1>. 22
- [32] F. Capon *Elaboration en couches minces et caractérisations de matériaux de type RNiO<sub>3</sub> pour applications thermochromes*, Thèse de doctorat, Université du Maine, (2003). 22, 24
- [33] F. Capon, P. Ruello, J.-F. Bardeau, P. Simon, P. Laffez, B. Dkhil, L. Reversat, K. Galicka, et A. Ratuszna *Metal-Insulator transition in thin films of R<sub>x</sub>R'<sub>1-x</sub>NiO<sub>3</sub> compounds : DC electrical conductivity and IR spectroscopy measurements*, Journal of Physics : Condensed Matter **17**, 1137, (2005) - Disponible en ligne : <http://stacks.iop.org/0953-8984/17/1137>. 22, 33, 140
- [34] P. Laffez, P. Ruello, et M. Edely *Electrical and infrared properties of RF Sputtering Rare Earth (RNiO<sub>3</sub>) thin films with metal-insulator transition*, chapitre 5, page 139 Nova Science Publishers, Inc., (2007). 22
- [35] G. Catalan, R. M. Bowman, et J. M. Gregg *Metal-Insulator transitions in NdNiO<sub>3</sub> thin films*, Physical Review B **62**, 7892, (2000) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v62/p7892>. 22, 129, 131, 135, 137, 139
- [36] G. Catalan, R. M. Bowman, et J. M. Gregg *Transport properties of NdNiO<sub>3</sub> thin films made by pulsed-laser deposition*, Journal of Applied Physics **87**, 606, (2000) - Disponible en ligne : <http://link.aip.org/link/?JAP/87/606/1>. 22, 138, 139
- [37] G. Catalan *Progress in perovskite nickelate research*, Phase Transitions **81**, 729, (2008) - Disponible en ligne : <http://www.informaworld.com/10.1080/01411590801992463>. 22, 27, 35, 172
- [38] U. Staub, G. I. Meijer, F. Fauth, R. Allenspach, J. G. Bednorz, J. Karpinski, S. M. Kazakov, L. Paolasini, et F. d'Acapito *Direct Observation of Charge Order in an Epitaxial NdNiO<sub>3</sub> Film*, Physical Review Letter **88**, 126402, (2002) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRL/v88/e126402>. 22, 28, 172
- [39] V. Scagnoli, U. Staub, M. Janousch, A. M. Mulders, M. Shi, G. I. Meijer, S. Rosenkranz, S. B. Wilkins, L. Paolasini, J. Karpinski, S. M. Kazakov, et S. W. Lovesey *Charge disproportionation and search for orbital ordering in NdNiO<sub>3</sub> by use of resonant x-ray diffraction*, Physical Review B **72**, 155111, (2005) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v72/e155111>. 22, 163
- [40] V. Scagnoli, U. Staub, A. M. Mulders, M. Janousch, G. I. Meijer, G. Hammerl, J. M. Tonnerre, et N. Stojic *Role of magnetic and orbital ordering at the metal-insulator transition in NdNiO<sub>3</sub>*, Physical Review B **73**, 100409, (2006) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v73/e100409>. 22

- [41] V. Scagnoli, U. Staub, Y. Bodenthin, M. Garcia-Fernandez, A. M. Mulders, G. I. Meijer, et G. Hammerl *Induced noncollinear magnetic order of Nd<sup>3+</sup> in NdNiO<sub>3</sub> observed by resonant soft x-ray diffraction*, Physical Review B **77**, 115138, (2008) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v77/e115138>. 22
- [42] A. Venimadhav, I. Chaitanya Lekshmi, et M. S. Hegde *Strain-induced metallic behavior in PrNiO<sub>3</sub> epitaxial thin films*, Materials Research Bulletin **37**, 201, (2002) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXC-450HCJH-3/2/85c47493531b6b6c3d84257182590a3e>. 22, 140
- [43] A. Tiwari, C. Jin, et J. Narayan *Strain-induced tuning of metal-insulator transition in NdNiO<sub>3</sub>*, Applied Physics Letters **80**, 4039, (2002) - Disponible en ligne : <http://link.aip.org/link/?APL/80/4039/1>. 22
- [44] A. Ambrosini et J-F. Hamet *Sm<sub>x</sub>Nd<sub>1-x</sub>NiO<sub>3</sub> thin-film solid solutions with tunable metal-insulator transition synthesized by alternate-target pulsed-laser deposition*, Applied Physics Letters **82**, 727, (2003) - Disponible en ligne : <http://link.aip.org/link/?APL/82/727/1>. 22, 33, 140, 145
- [45] A. Kumar, P. Singh, D. Kaur, J. Jesudasan, et P. Raychaudhuri *Substrate effect on electrical transport properties of RNiO<sub>3</sub> thin films prepared by pulsed laser deposition*, Journal of Physics D : Applied Physics **39**, 5310, (2006) - Disponible en ligne : <http://stacks.iop.org/0022-3727/39/5310>. 22, 135
- [46] M. A. Novojilov, O. Yu. Gorbenko, I. E. Graboy, A. R. Kaul, H. W. Zandbergen, N. A. Babushkina, et L. M. Belova *Perovskite rare-earth nickelates in the thin-film epitaxial state*, Applied Physics Letters **76**, 2041, (2000) - Disponible en ligne : <http://link.aip.org/link/?APL/76/2041/1>. 22, 24, 107, 140
- [47] O. Yu. Gorbenko, I. E. Graboy, M. A. Novozhilov, A. R. Kaul, G. Wahl, et V. L. Svetchnikov *Perovskite heterostructures grown by MOCVD*, Le Journal de Physique IV **11**, Pr3-247, (aug 2001) - Disponible en ligne : <http://dx.doi.org/10.1051/jp4:2001331>. 22, 131
- [48] N. Ihzaz, S. Pignard, J. Kreisel, H. Vincent, J. Marcus, J. Dhahri, et M. Oumezzine *Synthesis and characterization of SmNiO<sub>3</sub> thin films*, physica status solidi (c) **1**, 1679, (2004) - Disponible en ligne : <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200304422>. 22
- [49] Nejib Ihzaz *Synthèse, étude de la structure et des propriétés de magnetotransport d'oxydes magnétiques mixtes perovskites*, Thèse de doctorat, Institut Nationale Polytechnique de Grenoble, Ecole doctorale "Matériaux et Génie des Procédés", (2006). 22, 58
- [50] N. Ihzaz, M. Oumezzine, J. Kreisel, H. Vincent, et S. Pignard *Growth of SmNiO<sub>3</sub> Thin Films on LaAlO<sub>3</sub> Single Crystals*, Chemical Vapor Deposition **14**, 111, (2008) - Disponible en ligne : <http://dx.doi.org/10.1002/cvde.200706672>. 22
- [51] C. Girardot, F. Conchon, A. Boulle, P. Chaudouet, N. Caillault, J. Kreisel, R. Guinebretière, F. Weiss, et S. Pignard *Influence of thickness on the epitaxial stabilization of SmNiO<sub>3</sub> thin films*, Surface and Coatings Technology **201**, 9021, (2007)

- Euro CVD 16, 16th European Conference on Chemical Vapor Deposition - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVV-4NNYJ41-1/2/d6ce32dfe1905297dc8d76272fb239c0>. 22
- [52] C. Girardot, J. Kreisel, S. Pignard, N. Caillault, et F. Weiss *Raman scattering investigation across the magnetic and metal-insulator transition in rare earth nickelate  $RNiO_3$  ( $R = Sm, Nd$ ) thin films*, Physical Review B, page 104101 - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v78/e104101>. 22, 174
- [53] F. Conchon, A. Boulle, R. Guinebretiere, C. Girardot, S. Pignard, J. Kreisel, F. Weiss, E. Dooryhee, et J-L. Hodeau *Effect of tensile and compressive strains on the transport properties of  $SmNiO_3$  layers epitaxially grown on (001)  $SrTiO_3$  and  $LaAlO_3$  substrates*, Applied Physics Letters **91**, 192110, (2007) - Disponible en ligne : <http://dx.doi.org/10.1063/1.2800306>. 22
- [54] F. Conchon, A. Boulle, C. Girardot, S. Pignard, R. Guinebretiere, E. Dooryhee, J-L. Hodeau, F. Weiss, J Kreisel, et J-F. Berar *Epitaxial stabilization of  $SmNiO_3$  films on (001)  $SrTiO_3$  substrates*, Journal of Physics D : Applied Physics **40**, 4872, (2007) - Disponible en ligne : <http://stacks.iop.org/0022-3727/40/4872>. 22
- [55] F. Conchon, A. Boulle, C. Girardot, S. Pignard, R. Guinebretière, E. Dooryhée, J.-L. Hodeau, F. Weiss, et J. Kreisel *Influence of strain relaxation on the structural stabilization of  $SmNiO_3$  films epitaxially grown on (001)  $SrTiO_3$  substrates*, Materials Science and Engineering : B **144**, 32, (2007) EMRS 2007, Symposium H : Nanoscale Tailoring of Defect Structures for Optimized Functional and Multifunctional Oxide Films - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXF-4PGPJ8-1/2/5670ad67e6a20a3cb960ba88d88bde2f>. 22
- [56] Florine Conchon *Defauts et déformations au sein de couches d'oxydes épitaxiées : Etude par diffraction des rayons X en haute-résolution*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2008). 22, 90
- [57] F. Conchon, A. Boulle, R. Guinebretiere, E. Dooryhee, J.-L. Hodeau, C. Girardot, S. Pignard, J. Kreisel, F. Weiss, L. Libralesso, et T. L. Lee *Investigation of strain relaxation mechanisms and transport properties in epitaxial  $SmNiO_3$  films*, Journal of Applied Physics **103**, 123501, (2008) - Disponible en ligne : <http://link.aip.org/link/?JAP/103/123501/1>. 22
- [58] F Conchon, A Boulle, R Guinebretiere, E Dooryhee, J-L Hodeau, C Girardot, S Pignard, J Kreisel, et F Weiss *The role of strain-induced structural changes in the metal-insulator transition in epitaxial  $SmNiO_3$  film*, Journal of Physics : Condensed Matter **20**, 145216, (2008) - Disponible en ligne : <http://stacks.iop.org/0953-8984/20/145216>. 22
- [59] M. L. Medarde *Structural, magnetic and electronic properties of perovskites ( $R =$  rare earth)*, Journal of Physics : Condensed Matter **9**, 1679, (1997) - Disponible en ligne : <http://stacks.iop.org/0953-8984/9/1679>. 25, 27, 32, 34, 55, 93, 139, 157

- [60] J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, M.A.G. Aranda, et M.T. Fernández-Díaz *Metal-Insulator Transitions, Structural and Microstructural Evolution of  $RNiO_3$  ( $R = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y$ ) Perovskites : Evidence for Room-Temperature Charge Disproportionation in Monoclinic  $HoNiO_3$  and  $YNiO_3$* , Journal of American Chemical Society **121**, 4754, (1999) - Disponible en ligne : [http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in\\_doi=10.1021/ja984015x](http://pubs3.acs.org/acs/journals/doilookup?in_doi=10.1021/ja984015x). 25, 28, 34, 55, 93, 157, 172
- [61] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, et J. W. Allen *Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds*, Physical Review Letter **55**, 418, (1985) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRL/v55/p418>. 27
- [62] J.L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, et P. Lacorre *Electronically induced structural anomalies across the metal-insulator transition in  $RNiO_3$  ( $R = Pr, Nd$ )*, Physica B : Condensed Matter **180-181**, 306, (1992) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVH-46MTYG8-5V/2/4ddb7b6e8355451eda8c7b22fa7ef4a2>. 27
- [63] X. Obradors, L. M. Paulius, M. B. Maple, J. B. Torrance, A. I. Nazzari, J. Fontcuberta, et X. Granados *Pressure dependence of the metal-insulator transition in the charge-transfer oxides  $RNiO_3$  ( $R=Pr, Nd, Nd_{0.7}La_{0.3}$ )*, Physical Review B **47**, 12353, (1993) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v47/p12353>. 27, 132
- [64] P. C. Canfield, J. D. Thompson, S-W. Cheong, et L. W. Rupp *Extraordinary pressure dependence of the metal-to-insulator transition in the charge-transfer compounds  $NdNiO_3$  and  $PrNiO_3$* , Physical Review B **47**, 12357, (1993) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v47/p12357>. 27, 131
- [65] M. Medarde, J. Mesot, P. Lacorre, S. Rosenkranz, P. Fischer, et K. Gobrecht *High-pressure neutron-diffraction study of the metallization process in  $PrNiO_3$* , Physical Review B **52**, 9248, (1995) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v52/p9248>. 27
- [66] M. Amboage, M. Hanfland, J. A. Alonso, et M. J. Martínez-Lope *High pressure structural study of  $SmNiO_3$* , Journal of Physics : Condensed Matter **17**, S783, (2005) - Disponible en ligne : <http://stacks.iop.org/0953-8984/17/S783>. 27, 132
- [67] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J. L. García-Muñoz, et M. T. Fernández-Díaz *Room-temperature monoclinic distortion due to charge disproportionation in  $RNiO_3$  perovskites with small rare-earth cations ( $R=Ho, Y, Er, Tm, Yb, and Lu$ ) : A neutron diffraction study*, Physical Review B **61**, 1756, (2000) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v61/p1756>. 28
- [68] T. Saito, M. Azuma, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, N. Nakayama, T. Arima, T. Kimura, C. Urano, et M. Takano *Monoclinic distortion in the insulating phase of  $PrNiO_3$* , Physica B : Condensed Matter **329-333**, 866, (2003) Proceedings of the 23rd International Conference on Low Temperature Physics - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVH-47X22WC-3T/2/06177abf6811f4881fac6213ee604301>. 28, 157

- [69] J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, et B. Dabrowski *Exchange Interaction in the Insulating Phase of  $RNiO_3$* , Physical Review Letter **95**, 127204, (2005) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRL/v95/e127204>. 29
- [70] N.E. Massa, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, et I. Rasines *Reflectivity, transmission, and photoinduced infrared spectra of  $NdNiO_3$* , Physical Review B **56**, 986, (1997) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v56/p986>. 29
- [71] M. A. Mroginiski, N. E. Massa, H. Salva, J. A. Alonso, et M. J. Martínez-Lope *Metal-insulator phase transitions of  $SmNiO_3$  and  $PrNiO_3$  : Electrons in a polaronic medium*, Physical Review B **60**, 5304, (1999) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v60/p5304>. 29
- [72] I. Vobornik, L. Perfetti, M. Zacchigna, M. Grioni, G. Margaritondo, J. Mesot, M. Medarde, et P. Lacorre *Electronic-structure evolution through the metal-insulator transition in  $RNiO_3$* , Physical Review B **60**, R8426, (1999) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v60/pR8426>. 29, 32
- [73] T. Katsufuji, Y. Okimoto, T. Arima, Y. Tokura, et J. B. Torrance *Optical spectroscopy of the metal-insulator transition in  $NdNiO_3$* , Physical Review B **51**, 4830, (1995) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v51/p4830>. 29
- [74] M. Medarde, D. Purdie, M. Grioni, M. Hengsberger, Y. Baer, et P. Lacorre *A photoemission spectroscopy study of  $PrNiO_3$  through the metal-insulator transition*, Europhysics Letters **37**, 483, (1997) - Disponible en ligne : <http://stacks.iop.org/0295-5075/37/483>. 29
- [75] P. F. Henry, M. T. Weller, et C. C. Wilson *Variable Temperature Powder Neutron Diffraction Study of  $SmNiO_3$  through Its M-I Transition Using a Combination of Samarium and Nickel Isotopic Substitution*, Chemistry of Materials **14**, 4104, (2002) - Disponible en ligne : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm021192v>. 29
- [76] M. T. Fernández-Díaz, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J. L. García-Muñoz, et M. A. G. Aranda *Charge disproportionation in  $RNiO_3$  perovskites*, Physica B : Condensed Matter **276-278**, 218, (2000) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVH-405JT8G-35/2/96915fb3827d081fc27462dd87675091>. 29, 157, 163
- [77] I. V. Nikulin, M. A. Novojilov, A. R. Kaul, S. N. Mudretsova, et S. V. Kondrashov *Oxygen nonstoichiometry of  $NdNiO_{3-\delta}$  and  $SmNiO_{3-\delta}$* , Materials Research Bulletin **39**, 775, (2004) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXC-4BVWSS9-3/2/ffdd0ee86b7b3be305ec362ed7a0453b>. 29, 30, 31, 135, 148
- [78] J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, P. Lacorre, et J. B. Torrance *Neutron-diffraction study of  $RNiO_3$  ( $R=La,Pr,Nd,Sm$ ) : Electronically induced structural changes across the metal-insulator transition*, Physical Review B **46**, 4414, (1992) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v46/p4414>. 31
- [79] J. Rodríguez-Carvajal, S. Rosenkranz, M. Medarde, P. Lacorre, M. T. Fernandez-Díaz, F. Fauth, et V. Trounov *Neutron-diffraction study of the magnetic and orbital ordering in*

- 154SmNiO3 and 153EuNiO3*, Physical Review B **57**, 456, (1998) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v57/p456>. 31
- [80] G. Frand, O. Bohnke, P. Lacorre, J. L. Fourquet, A. Carré, B. Eid, J. G. Théobald, et A. Gire *Tuning of Metal/Insulator Transition around Room Temperature of Perovskites  $Sm_{1-x}Nd_xNiO_3$* , Journal of Solid State Chemistry **120**, 157, (1995) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6WM2-45NJRDD-1Y/2/5e975f809baa3fa70eec13dfc3029f46>. 33, 34, 93, 146
- [81] S. Rosenkranz, M. Medarde, F. Fauth, J. Mesot, M. Zolliker, A. Furrer, U. Staub, P. Lacorre, R. Osborn, R. S. Eccleston, et V. Trounov *Crystalline electric field of the rare-earth nickelates  $RNiO_3$  ( $R=Pr, Nd, Sm, Eu$ , and  $Pr_{1-x}La_x$ ,  $0 < x < .7$ ) determined by inelastic neutron scattering*, Physical Review B **60**, 14857, (1999) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v60/p14857>. 33, 34
- [82] J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, B. Dabrowski, P. W. Klamut, et Z. Bukowski *Enhanced Susceptibility in  $LNiO_3$  Perovskites ( $L=La, Pr, Nd, Nd_{0.5}Sm_{0.5}$ )*, Physical Review Letter **84**, 526, (2000) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRL/v84/p526>. 33, 34, 157, 170
- [83] K. Okazaki, T. Mizokawa, A. Fujimori, E. V. Sampathkumaran, et J. A. Alonso *Temperature-dependent electronic structure of  $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$* , Journal of Physics and Chemistry of Solids **63**, 975, (2002) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXR-451DK8X-B/2/8f3a86552798324677454149708c7e0b>. 33, 34
- [84] J. D. G. Fernandes, Z. R. Silva, D. M. A. Melo, A. O. Silva, Z. L. Santos, L. B. Zinner, D. K. S. Gomes, et C. Alves *Synthesis and characterization of the ceramic system  $La_xNd_{1-x}NiO_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.5$ )*, Journal of Solid State Chemistry **171**, 195–200, (2003) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6WM2-4817B1D-3/2/853ebcd00498bf59a32395c5219a2a4e>. 33, 34
- [85] I. V. Nikulin, M. A. Novojilov, A. R. Kaul, A. F. Maiorova, et S. N. Mudretsova *Synthesis and transport properties study of  $Nd_{1-x}Sm_xNiO_{3-\delta}$  solid solutions*, Materials Research Bulletin **39**, 803, (2004) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXC-4BVWSS9-1/2/edf60de83f943f591851dc463e6ca680>. 33, 34, 93, 145, 146
- [86] K. Okazaki, T. Mizokawa, A. Fujimori, E. V. Sampathkumaran, M. J. Martínez-Lope, et J. A. Alonso *Crossover in the nature of the metallic phases in the perovskite-type  $RNiO_3$* , Physical Review B **67**, 073101, (2003) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v67/e073101>. 33
- [87] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J. L. García-Muñoz, M. T. Fernández-Díaz, et M. A. G. Aranda *High-temperature structural evolution of  $RNiO_3$  ( $R=Ho, Y, Er, Lu$ ) perovskites : Charge disproportionation and electronic localization*, Physical Review B **64**, 094102, (2001) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v64/e094102>. 34

- [88] S-W. Cheong et M. Mostovoy *Multiferroics : a magnetic twist for ferroelectricity*, Nature Material **6**, 13, (2007) - Disponible en ligne : <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1804>. 35, 172
- [89] J. van den Brink et D. I Khomskii *Multiferroicity due to charge ordering*, Journal of Physics : Condensed Matter **20**, 434217, (2008) - Disponible en ligne : <http://stacks.iop.org/0953-8984/20/434217>. 35, 172
- [90] M. L. Hitchman et N. J. Archer *Foreword*, , *Proceedings of the eight european conference on Chemical Vapour Deposition*, (1991). 40
- [91] A. Blanquet et F. Schuster *Traitement de surfaces en phase vapeur*, , chapitre 4 : Dépôt chimique en phase vapeur : principes et applications, page 155 Lavoisier, (2002). 40
- [92] *www.aixtron.com* - Disponible en ligne : [www.aixtron.com](http://www.aixtron.com). 40
- [93] *www.mpa.fr* - Disponible en ligne : [www.mpa.fr](http://www.mpa.fr). 40
- [94] R. Lalauze *Physico-chimie des interfaces solide-gaz 1*, Lavoisier, (2006). 43
- [95] M. Ohring *Materials Science of thin films : Deposition and structure (Second Edition)*, Academic Press, (2002). 43
- [96] S. Audisio *Dépôts chimique à partir d'une phase gazeuse*, Les Techniques de l'ingénieur (M1660), (1985). 43, 45
- [97] J.P. Sénateur, R. Madar, F. Weiss, O. Thomas, et A. Abrutis *Un procédé et un dispositif d'introduction de précurseurs dans une enceinte de dépôt chimique en phase vapeur*, Patent No 93/08838 PCT No FR94/00858 (Europe, U.S.A.), (1993). 46
- [98] E. K. Hollmann, O. G. Vendik, A. G. Zaitsev, et B. T. Melekh *Substrates for high-Tc superconductor microwave integrated circuits*, Superconductor Science and Technology **7**, 609, (1994). 55
- [99] J. M. Phillips *Substrate selection for high-temperature superconducting thin films*, Journal of Applied Physics **79**, 1829, (1996) - Disponible en ligne : <http://dx.doi.org/10.1063/1.362675>. 55, 56
- [100] S. A. Hayward, F. D. Morrison, S. A. T. Redfern, E. K. H. Salje, J. F. Scott, K. S. Knight, S. Tarantino, A. M. Glazer, V. Shuvaeva, P. Daniel, M. Zhang, et M. A. Carpenter *Transformation processes in LaAlO<sub>3</sub> : Neutron diffraction, dielectric, thermal, optical, and Raman studies*, Physical Review B **72**, 054110, (2005) - Disponible en ligne : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.054110>. 56
- [101] J.-L. Pouchou *X-Ray microanalysis of stratified specimens*, Analytica Chimica Acta **283**, 81, (1993) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TF4-44902B2-29/1/960e44334e02f9eb126df72ae325ae72>. 62
- [102] O. Masson, A. Boulle, R. Guinebretiere, A. Lecomte, et A. Daugeur *On the use of one-dimensional position sensitive detector for x-ray diffraction reciprocal space mapping : Data quality and limitations*, Review of Scientific Instruments **76**, 063912, (2005) - Disponible en ligne : <http://link.aip.org/link/?RSI/76/063912/1>. 94

- [103] D. W. Koon et C. J. Knickerbocker *What do you measure when you measure resistivity?*, Review of Scientific Instruments **63**, 207, (1992) - Disponible en ligne : <http://link.aip.org/link/?RSI/63/207/1>. 121
- [104] M. Gerl et J-P. Issi *Physique des matériaux : 8. Physique des matériaux*, chapitre 6-conductivité électrique, page 277 PPUR presses polytechniques, (1997). 127
- [105] X. Granados, J. Fontcuberta, X. Obradors, Ll. Mañosa, et J. B. Torrance *Metallic state and the metal-insulator transition of NdNiO<sub>3</sub>*, Physical Review B **48**, 11666, (1993) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v48/p11666>. 131
- [106] R Lengsdorf, A Barla, J A Alonso, M J Martinez-Lope, H Micklitz, et M M Abd-Elmeguid *The observation of the insulator-metal transition in EuNiO<sub>3</sub> under high pressure*, Journal of Physics : Condensed Matter **16**, 3355, (2004) - Disponible en ligne : <http://stacks.iop.org/0953-8984/16/3355>. 132
- [107] A. Tiwari et K. P. Rajeev *Effect of oxygen stoichiometry on the electrical resistivity behaviour of NdNiO<sub>3</sub>-delta*, Solid State Communications **109**, 119, (1998) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVW-3VPB68B-9/2/2adef898480dab43e36a34bb0d8af7d0>. 135, 148
- [108] R Mallik, E V Sampathkumaran, J A Alonso, et M J Martinez-Lope *Complex low-temperature transport behaviour of RNiO<sub>3</sub>-type compounds*, Journal of Physics : Condensed Matter **10**, 3969, (1998) - Disponible en ligne : <http://stacks.iop.org/0953-8984/10/3969>. 141
- [109] H. Falcón, M. J. Martínez-Lope, J. A. Alonso, et J. L. G. Fierro *Large enhancement of the catalytic activity for CO oxidation on hole doped (Ln,Sr)NiO<sub>3</sub> (Ln=Pr, Sm, Eu) Perovskites*, Solid State Ionics **131**, 237, (2000) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TY4-40PXNPT-4/2/8bbdb63ee51d39310ae12ffd61d8e014>. 152
- [110] T. Moriga, M. Hayashi, T. Sakamoto, M. Orihara, et I. Nakabayashi *Reduction processes of rare-earth nickelate perovskites LnNiO<sub>3</sub> (Ln=La, Pr, Nd)*, Solid State Ionics **154-155**, 251, (2002) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TY4-46SNFM4-2/2/c376f88a1721c55e851f842c84b8e19e>. 153
- [111] G. Korotcenkov *Metal oxides for solid-state gas sensors : What determines our choice?*, Materials Science and Engineering : B **139**, 1, (2007) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXF-4N6NHJT-4/2/34a0950c2b79131040c529a3f1da644b>. 153
- [112] N. Brilis, C. Foukaraki, E. Bourithis, D. Tsamakis, A. Giannoudakos, M. Kompitsas, T. Xenidou, et A. Boudouvis *Development of NiO-based thin film structures as efficient H<sub>2</sub> gas sensors operating at room temperatures*, Thin Solid Films **515**, 8484, (2007) First International Symposium on Transparent Conducting Oxides - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TW0-4NDDKYR-F/2/7a11c654877c0b0bf9543a1e5c99ec24>. 153

- [113] C. Piamonteze, H. C. N. Tolentino, A. Y. Ramos, N. E. Massa, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, et M. T. Casais *Short-range charge order in RNiO<sub>3</sub> perovskites (R = Pr, Nd, Eu, Y) probed by x-ray-absorption spectroscopy*, Physical Review B **71**, 012104, (2005) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v71/e012104>. 157
- [114] P. Zhang, T. Haage, H.-U. Habermeier, T. Ruf, et M. Cardona *Raman spectra of ultrathin YBaCuO<sub>7-d</sub> films*, Journal of Applied Physics **80**, 2935, (1996) - Disponible en ligne : <http://link.aip.org/link/?JAP/80/2935/1>. 159
- [115] J Kreisel, G Lucazeau, C Dubourdieu, M Rosina, et F Weiss *Raman scattering study of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> multilayers*, Journal of Physics : Condensed Matter **14**, 5201, (2002) - Disponible en ligne : <http://stacks.iop.org/0953-8984/14/5201>. 159
- [116] V. Mazet *Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques : estimation de la ligne de base et du spectre de raies*, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy 1, (2005). 159
- [117] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhayé, et P. Dhamelincourt *Spectrométrie Raman*, Les Techniques de l'ingénieur (P 2865), (1999). 159
- [118] J. Pérez, J. Blasco, J. García, M. Castro, J. Stankiewicz, M. C. Sánchez, et Sánchez R. D. *Magnetic properties of SmNiO<sub>3</sub>*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **196-197**, 541, (1999) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TJJ-4582FYV-7B/2/67a5cc08f40c2a71de6e19ece3391b2a>. 170
- [119] M. K. Gupta, H. C. and Singh et Tiwari L. M. *A lattice dynamical investigation of Raman and infrared wavenumbers at the zone center of the orthorhombic Nd-NiO<sub>3</sub> perovskite*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **64**, 531, (2003) - Disponible en ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXR-47DJX11-K/2/850305669bb05d6b54806bbdf1c3c99d>. 171
- [120] F. P. De la Cruz, C. Piamonteze, N. E. Massa, H. Salva, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, et M. T. Casais *Possible common ground for the metal-insulator phase transition in the rare-earth nickelates RNiO<sub>3</sub> (R=Eu, Ho, Y)*, Physical Review B **66**, 153104, (2002) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v66/e153104>. 172
- [121] W Baltensperger et JS Helman *Influence of magnetic order in insulators on optical phonon frequency*, Helvetica Physica Acta **41**, 668, (1968). 172
- [122] D. J. Lockwood et M. G. Cottam *The spin-phonon interaction in FeF<sub>2</sub> and MnF<sub>2</sub> studied by Raman spectroscopy*, Journal of Applied Physics **64**, 5876, (1988) - Disponible en ligne : <http://link.aip.org/link/?JAP/64/5876/1>. 172
- [123] R. Haumont, J. Kreisel, et P. Bouvier *Raman scattering of the model multiferroic oxide BiFeO<sub>3</sub> : effect of temperature, pressure and stress*, Phase Transitions **79**, 1043, (2006) - Disponible en ligne : <http://www.informaworld.com/10.1080/01411590601067342>. 172
- [124] J. S. Lee, T. W. Noh, J. S. Bae, In-Sang Yang, T. Takeda, et R. Kanno *Strong spin-phonon coupling in the geometrically frustrated pyrochlore Y<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*, Physical Review B

- 69**, 214428, (2004) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v69/e214428>. 172
- [125] M. N. Iliev, A. P. Litvinchuk, M. V. Abrashev, V. N. Popov, J. Cmaidalka, B. Lorenz, et R. L. Meng *Phonons and magnetic excitations in the Mott insulator LaTiO<sub>3</sub>*, Physical Review B **69**, 172301, (2004) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRB/v69/e172301>. 172
- [126] A. B. Sushkov, O. Tchernyshyov, W. Ratcliff II, S. W. Cheong, et H. D. Drew *Probing Spin Correlations with Phonons in the Strongly Frustrated Magnet ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*, Physical Review Letter **94**, 137202, (2005) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRL/v94/e137202>. 172
- [127] I. A. Sergienko, C. Sen, et E. Dagotto *Ferroelectricity in the Magnetic E-Phase of Orthorhombic Perovskites*, Physical Review Letters **97**, 227204, (2006) - Disponible en ligne : <http://link.aps.org/abstract/PRL/v97/e227204>. 172
- [128] N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, L. Fitting Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A.-S. Ruetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D. A. Muller, J.-M. Triscone, et J. Mannhart *Superconducting Interfaces Between Insulating Oxides*, Science **317**, 1196, (2007) - Disponible en ligne : <http://www.sciencemag.org/cgi/content/abstract/317/5842/1196>. 178
- [129] E. Dagotto *Physics : When Oxides Meet Face to Face*, Science **318**, 1076, (2007) - Disponible en ligne : <http://www.sciencemag.org>. 178
- [130] J. Chakhalian, J. W. Freeland, H.-U. Habermeier, G. Cristiani, G. Khaliullin, M. van Veenendaal, et B. Keimer *Orbital Reconstruction and Covalent Bonding at an Oxide Interface*, Science **318**, 1114-, (2007) - Disponible en ligne : <http://www.sciencemag.org/cgi/content/abstract/318/5853/1114>. 178
- [131] A. P. Ramirez *Applied Physics : Oxide Electronics Emerge*, Science **315**, 1377, (2007) - Disponible en ligne : <http://www.sciencemag.org>. 178

## Structure et propriétés physiques de films minces $RENiO_3$ ( $RE=Sm, Nd$ ) élaborés par MOCVD

Les nickelates de terres rares possèdent à la fois une transition électrique et magnétique pour une température dépendante de la terre rare. Nous avons synthétisé par MOCVD des films minces  $Sm_{1-x}Nd_xNiO_3$  ( $0 < x < 1$ ) stabilisés par épitaxie sur des substrats pérovskites  $LaAlO_3$  et  $SrTiO_3$ . Les effets de l'épaisseur et de la composition sur leur structure et leurs propriétés de conduction électronique ont été étudiés. La diffraction aux rayons X et la microscopie électronique ont révélé une structure similaire quelle que soit la composition, mais fortement dépendante du substrat et de l'épaisseur. Des mesures de résistivité en fonction de la température ont montré la présence de la transition métal-isolant seulement sur les films présentant peu de défauts structuraux. Les études par spectroscopie Raman mettent en évidence que la transition métal-isolant est accompagnée d'une transition structurale quel que soit  $x$ .

**Mots-clefs** : nickelates de terres rares,  $RENiO_3$ , oxydes, couches minces, MOCVD, contraintes, stabilisation épitaxiale, transition électrique

---

## Structure and physical properties of thin films $RENiO_3$ ( $RE=Sm, Nd$ ) prepared by MOCVD

Rare earth nickelates present both electric and magnetic phase transitions, whereof the critical temperatures can be tuned with the rare earth size. Using MOCVD, we have synthesized  $Sm_{1-x}Nd_xNiO_3$  ( $0 < x < 1$ ) thin films, stabilized by epitaxial strain on  $LaAlO_3$  and  $SrTiO_3$  perovskite-type substrates. The effect of the film thickness and the chemical composition on structural and electrical properties has been investigated. X-ray diffraction and electron microscopy suggest that the microstructure is similar for different chemical compositions. On the other hand, the microstructure does strongly depend on the film thickness and the used substrate. Resistivity measurements as a function of temperature illustrate a well-defined metal-insulator transition for films with only few structural defects. A temperature-dependent investigation of the films by Raman scattering provides evidence that the metal-insulator transition is accompanied by a structural phase transition.

**Keywords** : rare-earth nickelates,  $RENiO_3$ , oxides, thin films, MOCVD, stress, epitaxial stabilisation, electrical transition

---

*Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP), UMR5628 CNRS/Grenoble-INP,  
INP-Grenoble - Minatex, 3 parvis Louis Néel, BP 257, 38016 Grenoble Cedex 1*

*& Schneider Electric Industries S.A.S., 37 quai Paul Louis Merlin, 38050 Grenoble*