

**Université de Caen Basse-Normandie**

Ecole doctorale SIMEM

**Thèse de doctorat**

Présentée et soutenue le 9 Novembre 2015

par

***Morgane LACOTTE***

Pour obtenir le

**Doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie**

**Spécialité : Chimie des Matériaux**

---

## **Etude de films minces de structure type Ruddlesden-Popper par épitaxie combinatoire**

---

Directeur de thèse : Wilfrid Prellier

Co-directeur de thèse : Daniel Chateigner

### **Composition du jury :**

|                        |   |
|------------------------|---|
| Maryline Guilloux-Viry | Professeur, Université de Rennes I, Institut des Sciences Chimiques de Rennes ( <b>Rapporteur</b> ) |
| Philippe Thomas        | Directeur de Recherche, SPCTS, CNRS, Limoges ( <b>Rapporteur</b> )                                  |
| Philippe Lecoeur       | Professeur, Université de Paris-Sud, IEF, Orsay ( <b>Examineur</b> )                                |
| Sylvain Marinel        | Professeur, UCBN, CRISMAT, Caen ( <b>Examineur</b> )  |
| Daniel Chateigner      | Professeur, IUT, CRISMAT, Caen ( <b>Co-directeur de thèse</b> )                                     |
| Wilfrid Prellier       | Directeur de Recherche, CRISMAT, CNRS, Caen ( <b>Directeur de thèse</b> )                           |



---

## REMERCIEMENTS

---

CETTE thèse s'est déroulée au laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT) de Caen. Je remercie Monsieur Antoine Maignan, Directeur de Recherche au CNRS et directeur du laboratoire, de m'y avoir accueillie.

Je suis très honorée que Madame Maryline Guilloux-Viry, Professeur des Universités à l'Université de Rennes I, et Monsieur Philippe Thomas, Directeur de Recherche au laboratoire SPCTS de Limoges, aient accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse. Mes sincères remerciements aux autres membres du jury, Monsieur Philippe Lecoer, Professeur des Universités à l'Université de Paris-Sud, Monsieur Sylvain Marinel, Professeur des Universités à l'Université de Caen Basse-Normandie, Monsieur Daniel Chateigner, Professeur à l'IUT de Caen, et Monsieur Wilfrid Prellier, Directeur de Recherche au laboratoire CRISMAT, pour avoir été examinateurs de cette thèse.

Je tiens à nouveau à remercier chaleureusement Wilfrid Prellier, pour avoir accepté d'être mon directeur de thèse, après mes six mois de stage de master 2 au CRISMAT. Je le remercie pour tout le soutien, la confiance, l'aide, le dynamisme et la bonne humeur qu'il a su m'apporter pendant ces trois années. Je remercie également Daniel Chateigner, pour avoir accepté d'être mon co-directeur de thèse, pour l'aide et les nombreuses discussions concernant la diffraction des rayons X et l'EBSA.

Cette thèse ne serait pas aussi aboutie sans la collaboration de Paul A. Salvador et de Gregory S. Rohrer, Professeurs à la Carnegie Mellon University, qui m'ont apporté une aide considérable dans l'analyse des relations d'orientation film-substrat, mais aussi de Clara Grygiel, chercheur au CEA-GANIL, pour ses analyses de diffraction des rayons X en incidence rasante, et de Matias Velazquez, Chargé de Recherche à l'ICMCB, pour son aide lors des considérations cinétiques et thermodynamiques.

Un grand merci à l'équipe films minces du CRISMAT, pour l'accueil, l'aide et le climat

favorable à l'élaboration de cette thèse. En particulier, merci à Adrian David, Enseignant-chercheur et Bernard Mercey, Professeur Emérite, pour leur aide précieuse concernant la synthèse des films, pour leur enthousiasme et leur bonne humeur continuelle. Merci à Gwladys Steciuk, ma collègue de bureau et experte de la précession électronique, pour la préparation et l'analyse de mes échantillons, et à Philippe Boullay, Directeur de Recherche, pour son aide et sa relecture attentive de la partie microscopie.

Je tiens également à remercier Sylvain Marinel, pour ses précieux conseils concernant la synthèse des substrats, et Jérôme Lecourt, pour m'avoir encadrée lors de ces synthèses, et pour toutes nos interminables discussions au sujet de nos prochains voyages ! Merci à Alain Pautrat, Chargé de Recherche, pour son aide lors des mesures physiques et de leur interprétation.

Merci à Charlène, Morgane et Joris, pour ces années de fac passées ensemble, on aura finalement survécu à l'ennui dans certains cours, mais surtout aux partiels... Les filles, on aura tenu nos promesses sportives, course à pied, vélo, kayak, plongée, mais il manque encore le saut en parachute ! D'ailleurs, merci à Adrian de nous avoir initiées à la plongée, c'était la meilleure idée qui soit !

Merci à mes collègues de bureau, Gwladys, Olivier, Laurent et Abdel, qui ont su rendre les vendredis après-midi « presque » fériés... Un merci tout particulier à Gwladys, ma conseillère shopping chaussures et robes de mariées !

Merci à toute l'équipe du café du midi, Charlène, Gwladys, Adrian, Fabien, Aurélie et Bernard, pour tous les bons moments passés ensemble, et pour les discussions toutes plus invraisemblables les unes que les autres autour des mots croisés. Merci à Yohann, fan inconditionnel de vélo, pour les questions farfelues du midi (« A votre avis, qui gagne le combat entre un rhinocéros et un éléphant ? » Euh...), mais aussi les discussions très sérieuses autour des vidéos du Tour...

Je remercie également tous les thésards du CRISMAT, en particulier Robinou, Sara, Mélanie, Elen, Flora, Marion, Marwa, Santosh,... et les anciens Victor, Hélène, Aline et Pravat, pour les pauses café, les sorties Béabar, les soirées blind test, les repas de Noël, les barbecues, la chasse aux œufs de Pâques,... et pour tous les bons moments passés en leur compagnie !

Pour finir, merci à Anthony, mes parents et ma famille, pour m'avoir toujours soutenue. Mon tout dernier merci est pour Loulou, pour toutes ses séances de ronronthérapie plus reposantes les unes que les autres...

---

# TABLE DES MATIÈRES

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Introduction</b>  | <b>7</b>  |
| <b>1 Les phases de type Ruddlesden-Popper : structure, propriétés et épitaxie combinatoire</b>             | <b>11</b> |
| 1.1 Les phases de type Ruddlesden-Popper . . . . .   | 15        |
| 1.1.1 La structure type pérovskite . . . . .   | 15        |
| 1.1.2 La structure type NaCl . . . . .   | 20        |
| 1.1.3 La structure type Ruddlesden-Popper . . . . .  | 20        |
| 1.2 Films minces de structure type Ruddlesden-Popper . . . . .   | 26        |
| 1.2.1 Revue bibliographique . . . . .  | 26        |
| 1.2.2 Choix des composés et synthèse par épitaxie combinatoire (Combinatorial Substrate Epitaxy) . . . . . | 28        |
| 1.2.3 Epitaxie combinatoire : état de l'art et perspectives . . . . .                                      | 31        |
| <b>2 Techniques expérimentales : de la synthèse du substrat vers celle du film</b>                         | <b>35</b> |
| 2.1 Synthèse des substrats céramiques polycristallins . . . . .  | 39        |
| 2.1.1 Généralités sur les matériaux céramiques . . . . .   | 39        |
| 2.1.2 Etapes de synthèse . . . . .   | 40        |
| 2.1.3 Synthèse des poudres . . . . .   | 41        |
| 2.1.4 Mise en forme des poudres . . . . .  | 43        |
| 2.1.5 Frittage . . . . .   | 45        |
| 2.1.6 Finition et polissage . . . . .  | 50        |
| 2.2 Synthèse des films minces . . . . .  | 51        |
| 2.2.1 Généralités sur la croissance de films minces . . . . .  | 51        |
| 2.2.2 L'ablation laser pulsé . . . . .   | 56        |
| 2.3 Techniques d'analyses et de caractérisations structurales . . . . .                                    | 61        |
| 2.3.1 La diffraction des rayons X (DRX) . . . . .  | 61        |
| 2.3.2 La microscopie électronique à balayage (MEB) . . . . .   | 64        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 2.3.3    | La microscopie électronique en transmission (MET) . . . . .   | 75         |
| <b>3</b> | <b>Etude de la croissance de films minces de <math>\text{Ca}_2\text{MnO}_4</math> par épitaxie combinatoire</b> | <b>79</b>  |
| 3.1      | Synthèse des échantillons . . . . .   | 83         |
| 3.1.1    | Synthèse des substrats de $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . . . . .   | 83         |
| 3.1.2    | Synthèse des films de $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ . . . . .   | 86         |
| 3.2      | Etude du substrat et du film mince par EBSD . . . . .   | 91         |
| 3.2.1    | Optimisation des plans réflecteurs dans le fichier de structure . . . . .                                       | 91         |
| 3.2.2    | Analyse du substrat de $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . . . . .  | 93         |
| 3.2.3    | Analyse du film de $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ . . . . .  | 99         |
| 3.3      | Etude des relations d'orientation entre film et substrat . . . . .  | 103        |
| 3.3.1    | Croissance du film grain sur grain . . . . .  | 103        |
| 3.3.2    | Relations d'orientation pour 9 grains . . . . .   | 105        |
| 3.3.3    | Relations d'orientation pour 49 grains . . . . .  | 106        |
| 3.3.4    | Conclusions et perspectives . . . . .   | 109        |
| <b>4</b> | <b>Etude de l'influence de l'épaisseur et de la contrainte sur les relations d'orientation</b>                  | <b>111</b> |
| 4.1      | Etude en épaisseur de films minces de $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ déposés sur $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . . . . . | 115        |
| 4.1.1    | Objectifs de l'étude . . . . .  | 115        |
| 4.1.2    | Etude par EBSD en fonction de l'épaisseur du film . . . . .   | 116        |
| 4.1.3    | Texture des échantillons . . . . .  | 123        |
| 4.1.4    | Mise en évidence des relations d'orientation . . . . .  | 123        |
| 4.1.5    | Discussion et conclusions . . . . .   | 126        |
| 4.2      | Etude en épaisseur de films minces de $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ déposés sur $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . . . . . | 130        |
| 4.2.1    | Objectifs de l'étude . . . . .  | 130        |
| 4.2.2    | Etude par EBSD en fonction de l'épaisseur du film . . . . .   | 131        |
| 4.2.3    | Evolution de la texture des échantillons avec l'épaisseur du film . . . . .                                     | 138        |
| 4.2.4    | Evolution des relations d'orientation avec l'épaisseur du film . . . . .  | 140        |
| 4.2.5    | Influence de la contrainte du film sur les relations d'orientation . . . . .                                    | 143        |
| 4.2.6    | Discussion et conclusions . . . . .   | 146        |
| 4.3      | Etude des films minces par microscopie électronique en transmission . . . . .                                   | 148        |
| 4.3.1    | Etude d'un film mince de $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ . . . . .  | 148        |
| 4.3.2    | Etude d'un film mince de $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ . . . . .  | 154        |
| 4.3.3    | Discussions et perspectives . . . . .   | 155        |
|          | <b>Conclusion générale et perspectives</b>  | <b>157</b> |
|          | <b>Bibliographie</b>  | <b>165</b> |
|          | <b>Publications</b>   | <b>175</b> |
|          | <b>Communications</b>   | <b>177</b> |

---

## INTRODUCTION

---

LES oxydes de métaux de transition font depuis longtemps l'objet de nombreuses recherches, puisqu'ils présentent une grande variété de propriétés, incluant la supraconductivité,[1, 2, 3, 4] le magnétisme,[5, 6, 7, 8, 9] la ferroélectricité,[10, 11, 12] ou encore les transitions isolant-métal.[13, 14, 15] Ces oxydes ont ainsi été largement étudiés sous forme de films minces, en raison de leurs nombreuses applications potentielles. De plus, l'utilisation de la contrainte induite par le substrat permet une modification des propriétés électroniques, mais aussi la stabilisation de phases métastables.[16, 17] Néanmoins, la plupart de ces investigations ont été entreprises avec des substrats monocristallins commerciaux classiques, tels que  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$  ou encore  $\text{NdGaO}_3$ , d'orientations typiques (100), (001) ou (110). Ceci représente donc une fraction très limitée de l'espace des orientations.[18, 19, 20, 21, 22] En élargissant la gamme d'orientations disponibles, et en utilisant des substrats aux structures plus complexes, il deviendrait donc possible de développer nos connaissances sur la croissance des films, sur les propriétés induites par la contrainte du substrat, et sur la stabilité de ces phases sous forme de films minces.

Pour y parvenir, nous avons développé au laboratoire CRISMAT une approche innovante, appelée « épitaxie combinatoire » (ou « Combinatorial Substrate Epitaxy », CSE, en anglais), initiée par l'équipe du Prof. P.A. Salvador (Carnegie Mellon University, Pittsburgh, USA), pour laquelle chaque film est déposé à la surface d'un substrat céramique polycristallin poli.[23, 24, 25, 26, 27] De ce point de vue, chaque grain de céramique peut être considéré comme un substrat monocristallin d'orientation particulière, donnant une infinité d'orientations à la surface d'un même échantillon. Cette approche permet en outre de comparer les orientations du substrat et du film et d'analyser statistiquement les modes de croissance du film dans presque

tout l'espace des orientations. L'épitaxie combinatoire a déjà prouvé que pour la plupart des orientations, on observe une croissance du film grain sur grain par rapport au substrat, que seul un faible nombre de relations d'orientation existent pour des structures simples, qu'on observe des résultats similaires à ceux obtenus pour une croissance sur des substrats monocristallins, et que des phases métastables peuvent être stabilisées.

Des composés de type Ruddlesden-Popper, de formule générale  $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$  et présentant une structure dérivée de la pérovskite, ont été choisis pour cette étude.[28, 29, 30] Leur structure est toutefois plus complexe que celle de la pérovskite, car elle correspond à l'empilement de  $n$  blocs de type pérovskite alternant avec un bloc de structure type NaCl selon l'axe  $c$ , ce qui induit une forte anisotropie. En effet, les phases de type Ruddlesden-Popper sont connues pour présenter des propriétés électroniques variées, qui peuvent être modulées en changeant la nature, la taille ou encore la valence des cations  $A$  et  $B$ , en contrôlant la non-stœchiométrie des sites cationiques et anionique, ou même en adaptant la dimensionnalité de la structure, c'est-à-dire en jouant sur la valeur de  $n$ . [30] Nous avons choisi de synthétiser des films de structure  $A_2BO_4$ , premier terme de la série de Ruddlesden-Popper, avec empilement d'une unité pérovskite  $ABO_3$  et d'une unité  $AO$ . Un substrat de même structure est donc également employé, afin d'optimiser les relations d'épitaxie. Le substrat choisi est  $Sr_2TiO_4$ , puisqu'il provient de la série  $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ , qui a été étudiée à de nombreuses reprises mais pour laquelle des substrats monocristallins ne sont pas disponibles commercialement.[28, 31, 32, 33, 34, 35] Sur ce substrat, sont déposés des films de  $Ca_2MnO_4$  et  $Nd_2NiO_4$ , de même structure mais avec des paramètres de maille légèrement différents.

Des films minces de structure type Ruddlesden-Popper, déposés sur des substrats polycristallins isostructuraux, n'ont jamais été étudiés par épitaxie combinatoire, ce qui pose de nombreuses interrogations. La croissance du film se fait-elle grain sur grain par rapport au substrat ? Quelles sont les relations d'orientation ( $ORs$ ) entre le film et le substrat ? Quelle est l'influence de l'épaisseur du film sur ces  $ORs$  ? *Quid* de l'influence de la contrainte induite par le substrat ? Quel est l'arrangement à l'interface film-substrat à l'échelle nanométrique ? Les différents chapitres de ce manuscrit permettront d'apporter les réponses à ces questions.

Le premier chapitre introduira le contexte scientifique dans lequel se place ce travail de thèse. La structure et les propriétés des phases de type Ruddlesden-Popper seront tout d'abord présentées dans une première partie. La deuxième partie donnera une revue bibliographique de ces phases sous forme de films minces, et abordera la problématique de l'épitaxie combinatoire.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit détaillera les différentes techniques expérimentales employées, de la synthèse des substrats céramiques polycristallins à la synthèse des films minces par ablation laser pulsé. Les diverses techniques d'analyses utilisées pour caractériser les échantillons seront également présentées. En particulier, la diffraction des électrons rétrodiffusés (ou « Electron BackScatter Diffraction », EBSD, en anglais) sera approfondie,

puisqu'elle a été essentielle à l'analyse locale des orientations cristallines à la surface des substrats et des films.

L'étude de la croissance de films minces de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  sur des substrats polycristallins de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  sera présentée dans le troisième chapitre. Après avoir exposé les conditions de synthèse, l'analyse par EBSD d'une paire substrat-film sera détaillée. Enfin, les *ORs* entre film et substrat seront établies, confirmant les observations préalables. En effet, en plus d'une croissance grain sur grain du film sur le substrat, nous démontrerons qu'un faible nombre d'*ORs* sont nécessaires pour décrire la totalité de l'interface.

Après avoir mis en évidence les *ORs* d'un film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  par épitaxie combinatoire, le quatrième chapitre présentera plusieurs objectifs. Le premier sera d'étudier l'évolution de la nature et de la fréquence de ces *ORs* en fonction de l'épaisseur du film, en comparant plusieurs films de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  d'épaisseurs différentes déposés dans les mêmes conditions que le film étudié dans le chapitre 3. Le second sera d'analyser l'influence de la contrainte induite par le substrat sur ces *ORs*, en étudiant des films de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  de différentes épaisseurs, toujours déposés sur  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , et en comparant le comportement observé à celui obtenu pour  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ . Enfin, le dernier objectif sera d'étudier les films par microscopie électronique en transmission, afin de confirmer la structure de ceux-ci, et d'essayer de comprendre l'arrangement à l'interface à l'échelle nanométrique.

Le manuscrit se terminera par une conclusion générale résumant l'ensemble de ce travail, et donnant les perspectives apportées par cette étude. L'application de cette technique innovante sera démontrée pour divers substrats céramiques classiques, dont les compositions sont couramment employées comme substrats monocristallins pour le dépôt de films minces. Les propriétés magnétiques d'un film de  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  (LSMO) seront ainsi comparées à celles obtenues sur des substrats monocristallins, donnant un aperçu des possibilités offertes par l'épitaxie combinatoire dans la compréhension et l'amélioration des propriétés des matériaux sous forme de films minces, en fonction de l'orientation du substrat.



# CHAPITRE 1

---

## LES PHASES DE TYPE RUDDLESDEN-POPPER : STRUCTURE, PROPRIÉTÉS ET ÉPITAXIE COMBINATOIRE

---

L'OBJECTIF de ce premier chapitre est de présenter le contexte scientifique de ce travail de thèse. Les phases de type Ruddlesden-Popper, dérivées de la structure pérovskite, seront donc présentées dans la première partie, tant sur l'aspect de leur structure que sur celui de leurs propriétés. La deuxième partie donne ensuite une revue bibliographique de ces phases sous forme de films minces, et introduit ainsi la notion d'épitaxie combinatoire.



## Sommaire

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1.1 Les phases de type Ruddlesden-Popper</b> . . . . .  | <b>15</b> |
| 1.1.1 La structure type pérovskite . . . . .   | 15        |
| Description de la structure idéale . . . . .   | 15        |
| Les pérovskites déformées . . . . .  | 16        |
| 1.1.2 La structure type NaCl . . . . .   | 20        |
| 1.1.3 La structure type Ruddlesden-Popper . . . . .  | 20        |
| Empilement des blocs pérovskite et NaCl : la série de Ruddlesden-Popper                                    | 20        |
| Rotation des octaèdres : vers d'autres groupes d'espace . . . . .  | 23        |
| Aperçu historique et propriétés des phases de Ruddlesden-Popper . .  | 23        |
| <b>1.2 Films minces de structure type Ruddlesden-Popper</b> . . . . .                                      | <b>26</b> |
| 1.2.1 Revue bibliographique . . . . .  | 26        |
| 1.2.2 Choix des composés et synthèse par épitaxie combinatoire (Combinatorial Substrate Epitaxy) . . . . . | 28        |
| 1.2.3 Epitaxie combinatoire : état de l'art et perspectives . . . . .                                      | 31        |

---



## 1.1 Les phases de type Ruddlesden-Popper

Dans ce travail de thèse, tous les composés étudiés appartiennent à la famille des phases de type Ruddlesden-Popper,[28, 29, 30] qui présentent une structure en couches basée sur l'empilement de blocs de structures types pérovskite et NaCl. Ces deux structures seront donc présentées préalablement à la description des phases de Ruddlesden-Popper.

### 1.1.1 La structure type pérovskite

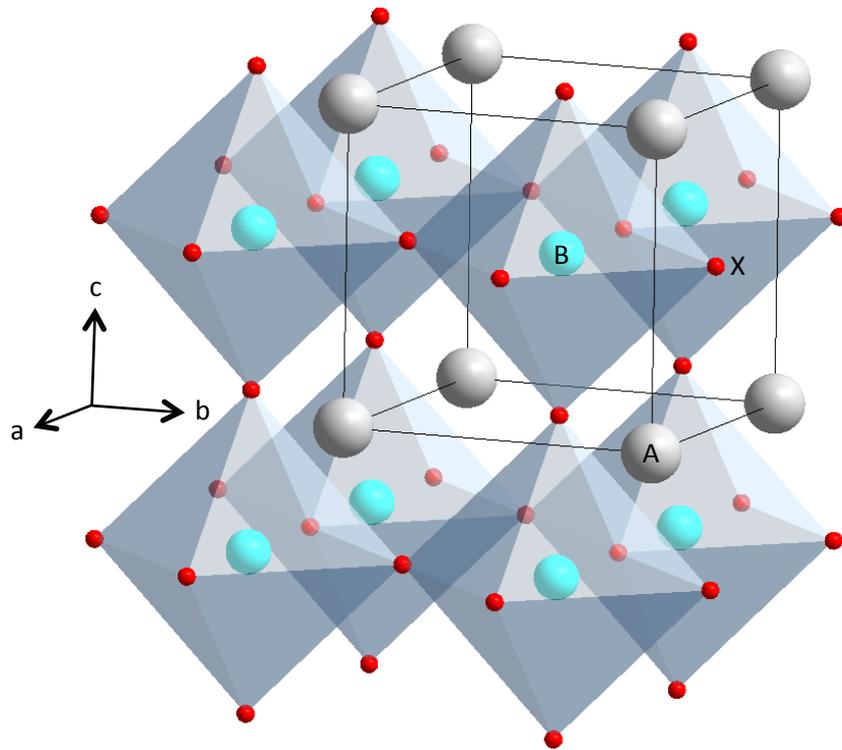
#### Description de la structure idéale

Historiquement, la pérovskite a été décrite en 1939 par G. Rose, après sa découverte dans les montagnes de l'Oural en Russie.[36] Minéral de formule générale  $\text{CaTiO}_3$ , le nom de « pérovskite » lui fut donné en l'honneur du comte L.A. Perovskii, éminent collectionneur de minéraux. Les pérovskites au sens plus général regroupent donc tous les composés de formule  $\text{ABX}_3$ , où le cation  $A$  est généralement de taille supérieure au cation  $B$ , mais de taille similaire à l'anion  $X$ . Les cations  $A$  sont généralement des ions alcalins, alcalino-terreux ou terres rares, alors que les cations  $B$  sont souvent des métaux de transition. Les pérovskites idéales présentent toutes une structure cubique de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ , que l'on appelle « aristotype ». La **FIGURE 1.1** présente la structure type pérovskite, où une maille unitaire est mise en évidence. La taille des anions  $X$  a été réduite par souci de clarté. Les cations  $A$  sont donc entourés de douze anions  $X$  dans un environnement cuboctaédrique, formant les « cages pérovskites », et les cations  $B$  par six anions, en coordination octaédrique. Ces octaèdres  $\text{BX}_6$ , mis en évidence en bleu-gris, sont donc joints par les sommets dans les trois directions de l'espace. Le composé type de cette structure est le titanate de strontium  $\text{SrTiO}_3$ , puisque c'est celui qui se rapproche le plus de la pérovskite  $\text{ABX}_3$  idéale.

En première approximation, la structure pérovskite est un empilement compact d'anions  $X$ , avec un quart de ces anions remplacés, de façon ordonnée, par des cations  $A$ . De plus, la plupart de ces pérovskites sont considérées comme ioniques ; il est donc possible de représenter les atomes par des sphères avec un rayon ionique donné  $R$  (Å).[37] Goldschmidt a alors observé en 1926 que, si les cations  $A$  sont environ de même taille que les anions  $X$ , on obtient la relation (1.1) suivante, où  $R_A$ ,  $R_B$  et  $R_X$  sont respectivement les rayons ioniques des cations  $A$  et  $B$ , et de l'anion  $X$ .[38]

$$(R_X + R_A) = \sqrt{2}(R_X + R_B) \quad (1.1)$$

Dans les structures réelles, puisque les ions  $A$ ,  $B$  et  $X$  ont des tailles différentes, cette relation doit être modifiée, en tenant compte d'un facteur de tolérance  $t$ , pour donner la relation (1.2).



**FIGURE 1.1** – Représentation de la structure pérovskite idéale  $ABX_3$ , où les cations  $A$  sont représentés par des sphères grises, les cations  $B$  par des sphères bleues et les anions  $X$  par des sphères rouges

$$t = \frac{(R_X + R_A)}{\sqrt{2}(R_X + R_B)} \quad (1.2)$$

Pour les structures idéales de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ , on obtient donc  $t = 1$ . Par exemple, pour  $SrTiO_3$ ,  $t = 1,002$ , avec les valeurs  $R_{Sr} = 1,44 \text{ \AA}$ ,  $R_{Ti} = 0,605 \text{ \AA}$  et  $R_O = 1,40 \text{ \AA}$ . Cependant, il existe de nombreux cas où la valeur de  $t$  s'écarte de 1, et pour lesquels la maille se déforme, et donc le groupe d'espace change. La valeur de  $t$  permet donc, en fonction des éléments qui composent le matériau, d'effectuer une classification empirique permettant de prédire la structure adoptée. Néanmoins, la seule valeur de  $t$  ne permet pas de déterminer le groupe d'espace adopté par le composé. Il faut encore tenir compte d'autres facteurs tels que le degré de covalence, les interactions métal-métal, l'effet Jahn-Teller ou la présence de paires d'électrons libres.

### Les pérovskites déformées

Bien que l'aristotype de la structure pérovskite soit cubique, de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ , la majorité des composés synthétiques de formule  $ABX_3$  présentent des structures déformées.[39, 40] On les appelle « hettotypes ». Dans les années 1970, Glazer a montré qu'en fonction de la nature des cations  $A$  et  $B$ , les déformations peuvent avoir plusieurs causes : les rotations

des octaèdres  $BX_6$ , les distorsions Jahn-Teller sur les octaèdres  $BX_6$  et les déplacements des cations  $A$  et  $B$ . [41]

Les déplacements des cations, de façon périodique, mènent à de nouveaux groupes d'espace, tout comme les effets Jahn-Teller (qui tiennent compte des recouvrements orbitaux et des effets dus aux paires d'électrons libres), qui déforment les octaèdres (FIGURE 1.2). Toutefois, le facteur majeur de déformation des structures pérovskites est la rotation des octaèdres (FIGURE 1.3), que nous allons développer plus en détail.

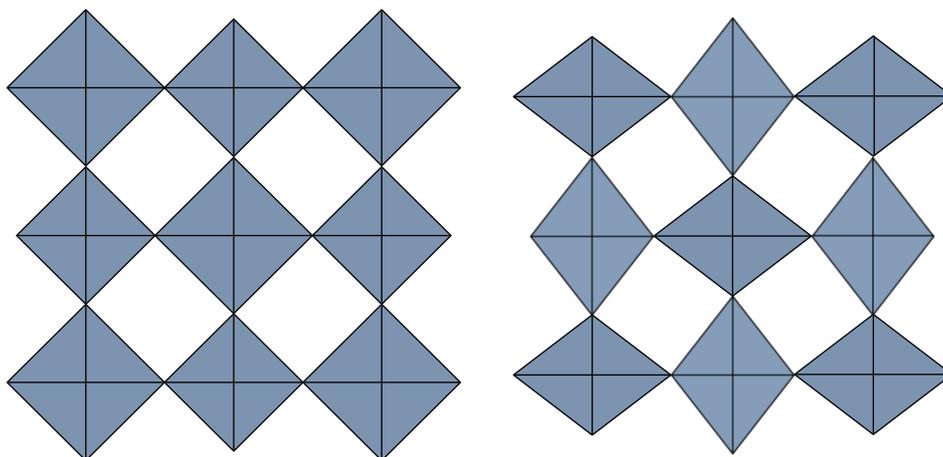


FIGURE 1.2 – Déformations dues aux effets Jahn-Teller sur les octaèdres  $BX_6$  (pour plus de clarté, seuls les octaèdres sont représentés)

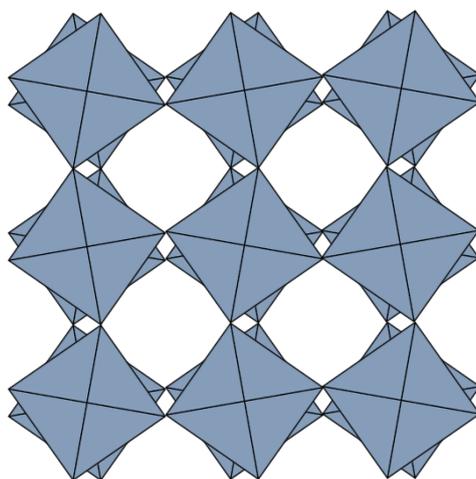


FIGURE 1.3 – Déformations dues aux rotations des octaèdres  $BX_6$  (pour plus de clarté, seuls les octaèdres sont représentés)

La déformation par rotation des octaèdres a un impact direct sur les propriétés électroniques du matériau. Au laboratoire CRISMAT, Rotella et coll. ont ainsi étudié des films minces de  $\text{LaVO}_3$  déposés par ablation laser pulsé sur des substrats de  $\text{SrTiO}_3$  (001). [42] Ils ont montré que le composé  $\text{LaVO}_3$  adopte une structure orthorhombique déformée dans laquelle on observe une rotation des octaèdres afin d'accommoder au mieux la contrainte compressive induite par le

substrat. Ces travaux sont donc très prometteurs pour la compréhension et la modification des propriétés électroniques de films oxydes.

On considèrera par la suite que les octaèdres sont indéformables, ceci en négligeant les déplacements des cations et les effets Jahn-Teller, et que la rotation ne détruit pas les liaisons entre octaèdres. Cette distorsion prend place lorsque la taille du cation  $A$  est trop faible par rapport à l'espace disponible dans le site cuboctaédrique, dans un réseau d'octaèdres  $BX_6$ . Pour faciliter l'insertion de ces cations, les octaèdres tournent donc autour des axes pseudocubiques, de façon à ce que le cristal se place dans son état d'énergie le plus faible. La rotation modifie ainsi les longueurs de liaisons  $A-X$ , qui ne sont plus toutes égales, entraînant un changement de coordination pour le cation  $A$ , et donc une diminution de la symétrie par rapport à  $Pm\bar{3}m$ .

Les rotations des octaèdres dans les structures pérovskites ont été largement discutées dans la littérature, notamment par Glazer,[41, 43] Megaw,[44] Aleksandrov,[45] Woodward[39, 46] ou encore Howard et Stokes.[47] Mais la notation la plus couramment employée est celle de Glazer, selon laquelle les octaèdres  $BX_6$  tournent autour des trois axes cristallins de la structure idéale, l'aristotype.[41] Dans le cas le plus général où les angles de rotation sont tous différents autour des trois axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ , la rotation est respectivement spécifiée par les angles  $a$ ,  $b$  et  $c$ . Le sens de la rotation dans les couches successives d'octaèdres,  $\#$ , est donné en exposant pour chaque angle. On a donc le schéma général de rotation du type  $a^\#b^\#c^\#$ , représenté sur la FIGURE 1.4.

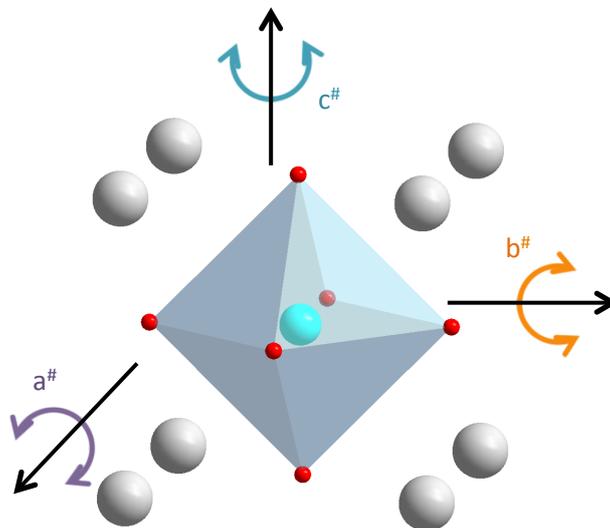


FIGURE 1.4 – Schématisation de la rotation d'un octaèdre selon les axes cristallins de l'aristotype  $ABX_3$ , selon la notation de Glazer  $a^\#b^\#c^\#$

Dans le cas où deux angles sont égaux, par exemple  $a$  et  $b$ , on aura un schéma du type  $a^\#a^\#c^\#$ , et si tous les angles sont égaux, on aura  $a^\#a^\#a^\#$ .  $\#$  prend la valeur « + » lorsque les octaèdres tournent dans le même sens le long d'un même axe. On dit que la rotation est en phase. De la même manière, on utilisera la valeur « - » lorsque les octaèdres tournent en

anti-phase, c'est-à-dire dans le sens opposé entre deux couches successives. Par exemple, un schéma  $a^+b^+c^+$  indique que les octaèdres tournent autour des axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  selon des angles différents, mais que la rotation se fait dans le même sens, ou en phase, selon deux couches adjacentes et dans les trois directions. Dans le cas idéal de l'aristotype, on utilise la notation  $a^0b^0c^0$ , l'exposant « 0 » indiquant qu'il n'y a pas de rotations des octaèdres.

En se basant sur des principes cristallographiques, Glazer a donc recensé les combinaisons de rotations possibles des octaèdres  $BX_6$ , ce qui a permis de mettre en évidence 23 systèmes de rotations différents.[41] Ces systèmes entraînant des changements dans la structure et donc dans la symétrie des composés, il est possible de relier chaque système de rotation à un groupe d'espace donné (TABLE 1.1). Dans cette table, la notation d'Aleksandrov, qui utilise un symbolisme différent, est également indiquée.[45, 48, 49] Celle-ci est nettement moins utilisée que la notation de Glazer pour les pérovskites déformées, mais elle sera bien plus employée dans le cas des composés dérivés de la structure pérovskite, comme les phases de Ruddlesden-Popper (nous le verrons dans un prochain paragraphe).

| #                      | Notation de Glazer | Notation d'Aleksandrov | Groupe d'espace |
|------------------------|--------------------|------------------------|-----------------|
| Systèmes à 3 rotations |                    |                        |                 |
| 1                      | $a^+b^+c^+$        | $\psi_1\psi_2\psi_3$   | $Immm$          |
| 2                      | $a^+b^+b^+$        | $\psi_1\psi_2\psi_2$   | $Immm$          |
| 3                      | $a^+a^+a^+$        | $\psi\psi\psi$         | $Im\bar{3}$     |
| 4                      | $a^+b^+c^-$        | $\psi_1\psi_2\phi$     | $Pmmn$          |
| 5                      | $a^+a^+c^-$        | $\psi\psi\phi$         | $P4_2/nmc$      |
| 6                      | $a^+b^+b^-$        | $\psi_1\psi_2\phi$     | $Pmmn$          |
| 7                      | $a^+a^+a^-$        | $\psi\psi\phi$         | $P4_2/nmc$      |
| 8                      | $a^+b^-c^-$        | $\psi_1\phi_1\phi_2$   | $P2_1/m$        |
| 9                      | $a^+a^-c^-$        | $\psi\phi_1\phi_2$     | $P2_1/m$        |
| 10                     | $a^+b^-b^-$        | $\psi\phi\phi$         | $Pnma$          |
| 11                     | $a^+a^-a^-$        | $\psi\phi\phi$         | $Pnma$          |
| 12                     | $a^-b^-c^-$        | $\phi_1\phi_2\phi_3$   | $F\bar{1}$      |
| 13                     | $a^-b^-b^-$        | $\phi_1\phi_2\phi_2$   | $I2/a$          |
| 14                     | $a^-a^-a^-$        | $\phi\phi\phi$         | $R\bar{3}c$     |
| Systèmes à 2 rotations |                    |                        |                 |
| 15                     | $a^0b^+c^+$        | $0\psi_1\psi_2$        | $Immm$          |
| 16                     | $a^0b^+b^+$        | $0\psi\psi$            | $I4/mmm$        |
| 17                     | $a^0b^+c^-$        | $0\psi\phi$            | $Cmcm$          |
| 18                     | $a^0b^+b^-$        | $0\psi\phi$            | $Cmcm$          |
| 19                     | $a^0b^-c^-$        | $0\phi_1\phi_2$        | $I2/m$          |
| 20                     | $a^0b^-b^-$        | $0\phi\phi$            | $Imma$          |
| Systèmes à 1 rotation  |                    |                        |                 |
| 21                     | $a^0a^0c^+$        | $00\psi$               | $P4/mbm$        |
| 22                     | $a^0a^0c^-$        | $00\phi$               | $I4/mcm$        |
| Système à 0 rotation   |                    |                        |                 |
| 23                     | $a^0a^0a^0$        | $000$                  | $Pm\bar{3}m$    |

TABLE 1.1 – Classification des systèmes de rotations selon les notations de Glazer et d'Aleksandrov, et groupes d'espace associés [41, 45]

Dans la notation d'Aleksandrov,  $\psi$  et  $\phi$  indiquent respectivement une rotation en phase et en anti-phase des octaèdres  $BX_6$  autour de l'axe considéré. En indices, on trouve des numéros indiquant s'il y a ou non des angles de rotation égaux. Par exemple, la notation  $\psi_1\psi_2\psi_3$  indique que tous les angles de rotation sont différents (1, 2, et 3 angles différents), mais que les rotations s'effectuent en phase ( $\psi$ ) le long des axes cristallins. Autre exemple,  $\psi_1\phi_1\phi_2$  indique que les angles de rotation sont également tous différents, avec un angle issu d'une rotation en phase selon  $x$  et deux angles issus de rotations en anti-phase selon  $y$  et  $z$ . Enfin, prenons le cas où tous les angles sont égaux, mais où la rotation autour de l'axe  $x$  est en phase et celle selon  $y$  et  $z$  en anti-phase : on obtient le système  $\psi\phi\phi$  (ici, pas de numéro en indice puisque tous les angles sont égaux). Tout comme pour la notation de Glazer, « 0 » indique qu'il n'y a pas de rotation autour de l'axe considéré.

### 1.1.2 La structure type NaCl

Certains oxydes (comme l'oxyde de strontium SrO) cristallisent selon la structure de type NaCl, notée AX, cubique à faces centrées et de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . La FIGURE 1.5 présente une maille de cette structure. Les cations A et les anions X se situent ainsi aux sommets et au centre des faces de deux cubes respectifs imbriqués l'un dans l'autre, mais décalés de  $(1/2,0,0)$ . Chaque cation A (anion X) est donc en coordinence octaédrique, puisqu'il est entouré de six anions (cations).

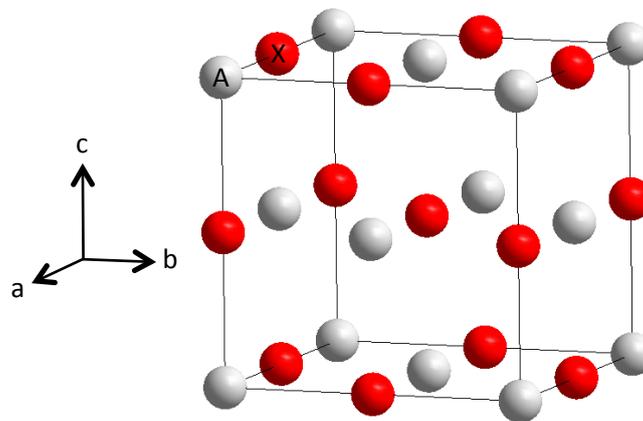


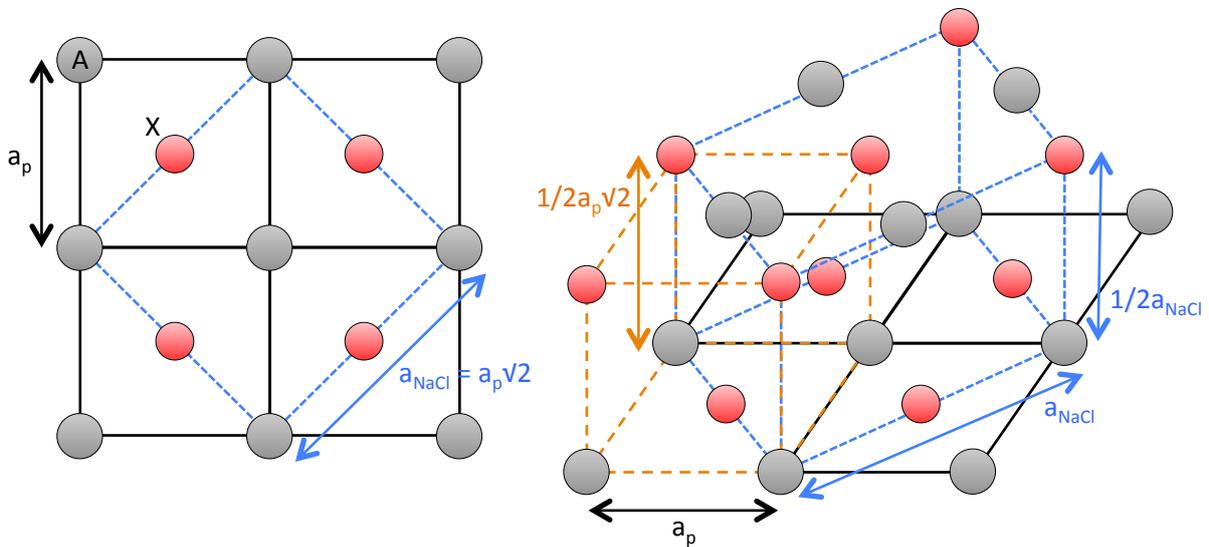
FIGURE 1.5 – Représentation de la structure type NaCl, AX, où les cations A sont représentés par des sphères grises et les anions X par des sphères rouges

### 1.1.3 La structure type Ruddlesden-Popper

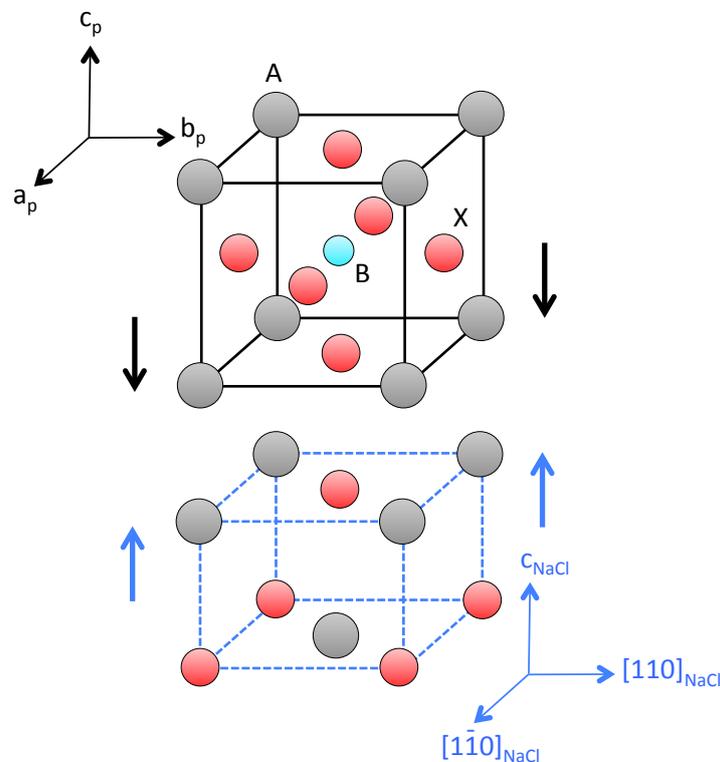
#### Empilement des blocs pérovskite et NaCl : la série de Ruddlesden-Popper

Les structures pérovskite et NaCl présentent la particularité d'avoir un plan commun, comme l'illustre la FIGURE 1.6. En effet, le paramètre de maille de la structure NaCl,  $a_{NaCl}$  peut

être relié à celui de la pérovskite,  $a_p$ , par la relation  $a_{NaCl} = a_p\sqrt{2}$ . Les composés de type Ruddlesden-Popper sont décrits comme étant une intercroissance régulière des structures type pérovskite et NaCl, le plan commun servant alors de jonction entre les deux structures (**FIGURE 1.7**).



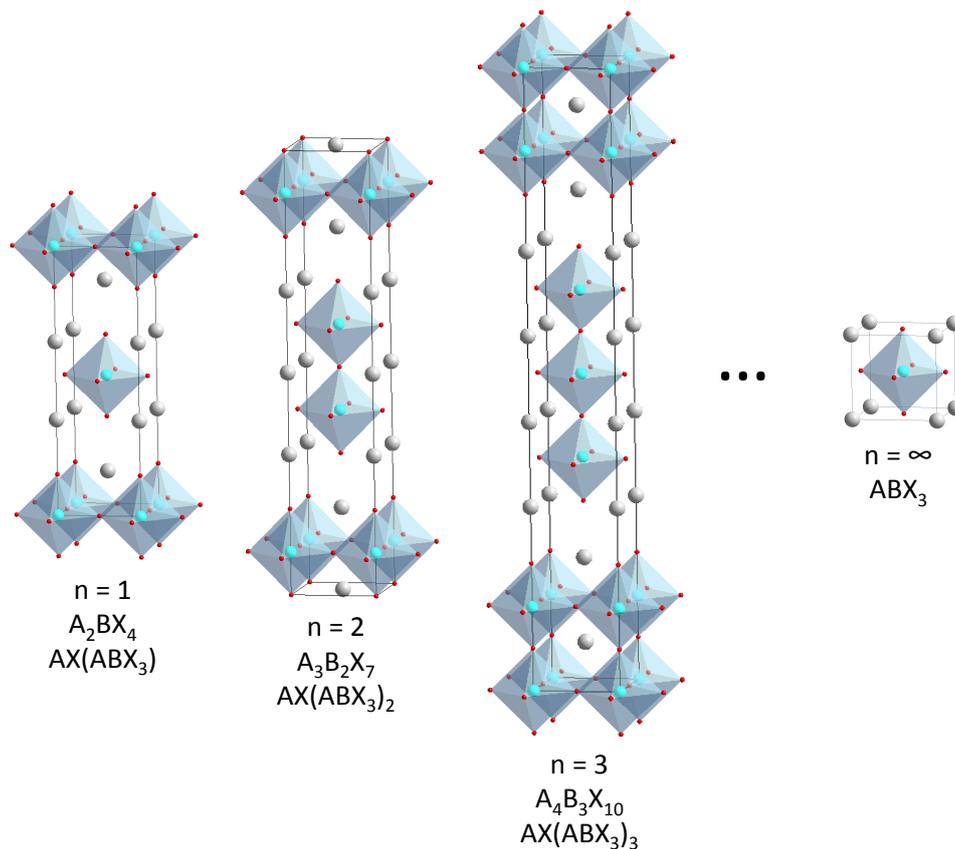
**FIGURE 1.6** – Relation entre la maille pérovskite (trait noir plein) et la maille NaCl (trait bleu en fins pointillés) : mise en évidence d'un plan commun



**FIGURE 1.7** – Empilement des blocs pérovskite (trait noir plein) et NaCl (trait bleu en fins pointillés) selon le plan commun

Il est alors possible de définir la série de composés de type Ruddlesden-Popper suivant

les notations  $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$  ou  $AX(ABX_3)_n$ . [28, 29, 50] Ces composés peuvent être décrits par l'empilement de blocs de structure pérovskite, entre lesquels est insérée une unité de structure  $AX$ .  $n$  correspond donc au nombre de couches de structure pérovskite insérées entre chaque unité  $AX$ . La **FIGURE 1.8** présente les premiers membres de cette série de Ruddlesden-Popper, pour  $n = 1$  ( $A_2BX_4$ ), 2 ( $A_3B_2X_7$ ) et 3 ( $A_4B_3X_{10}$ ), et le dernier membre pour  $n = \infty$ , la structure pérovskite  $ABX_3$  (lorsque  $n$  tend vers l'infini, on considère alors les unités  $AX$  comme des défauts de la structure pérovskite).



**FIGURE 1.8** – La série de Ruddlesden-Popper  $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$  ou  $AX(ABX_3)_n$

Pour conduire à une structure de type Ruddlesden-Popper, les blocs de  $n$  éléments de structure pérovskite sont espacés les uns des autres par un cisaillement cristallographique au sein des plans  $\{001\}$ , avec un déplacement de  $1/2a_p\sqrt{2}$  selon la direction  $[110]$  de la maille pérovskite. Le réseau de structure pérovskite est donc interrompu à intervalles réguliers, de manière à ce que les sommets qui partagent normalement un anion  $X$  soient espacés, créant ainsi un défaut d'anions dans la structure (généralement des atomes d'oxygène O). L'introduction d'une unité  $AX$  permet de compenser ce défaut d'anions et ainsi de restaurer les polyèdres  $BX_6$ . Chaque bloc pérovskite est donc séparé d'une épaisseur d'environ  $1/2a_{NaCl} = 1/2a_p\sqrt{2}$  selon l'axe  $c$ . Le cisaillement cristallographique et l'intercalation d'une unité  $AX$  réduisent donc la symétrie cubique  $Pm\bar{3}m$  de la structure vers une symétrie quadratique  $I4/mmm$ , à condition qu'il n'y ait pas de rotation des octaèdres. Cette symétrie quadratique est donc considérée

comme l'aristotype des structures de type Ruddlesden-Popper.

### Rotation des octaèdres : vers d'autres groupes d'espace

Comme dans le cas des pérovskites simples, des rotations des octaèdres  $BX_6$  peuvent se produire au sein des structures de type Ruddlesden-Popper. La réduction de symétrie due à la rotation de ces octaèdres, à partir de l'aristotype  $I4/mmm$ , a été discutée pour les composés  $A_2BX_4$  ( $n = 1$ , alternance d'une unité perovskite et d'une unité  $AX$ ) par Bulou et Nouet,[51] Deblieck et coll.,[52] Aleksandrov,[53, 54] Hatch et Stokes,[55] Aleksandrov et coll.[56] et Hatch et coll.[57] Ces études ont ensuite été étendues aux composés d'ordre  $n$  supérieur à 1 par Aleksandrov, qui a listé tous les changements possibles de symétrie pour des nombres  $n$  pairs ou impairs d'unités de structure pérovskite au sein des blocs.[48, 49, 58] La compréhension des rotations des octaèdres est plus complexe que dans le cas des pérovskites simples, puisque des blocs adjacents peuvent présenter des schémas de rotation différents. Le symbolisme adopté est donc celui développé par Aleksandrov, plutôt que celui de Glazer, puisqu'il permet de mieux comparer les différents schémas de rotation entre blocs.[45]

Aleksandrov a donc introduit un symbolisme de double rotation pour les pérovskites en couches, qui représente le système de rotations au sein de deux blocs de structure pérovskite adjacents.[48, 49, 58]  $\psi$  et  $\phi$  représentent toujours, respectivement, des rotations en phase et en anti-phase. Par exemple, le schéma de rotations  $(\phi 00)(\phi 00)$  représente des rotations en anti-phase autour de l'axe  $a$  de l'aristotype  $I4/mmm$ , au sein des deux blocs pérovskites adjacents. La notation de Glazer pour le même schéma de rotations serait la suivante :  $(a^- a^0 a^0)(a^- a^0 a^0)$ . De la même façon, le schéma de rotations  $(0\phi 0)(\phi 00)$  ou  $(a^0 b^- a^0)(a^- b^0 b^0)$  indique que dans un bloc, une rotation en anti-phase autour de l'axe  $b$  est présente, et dans le bloc adjacent se produit une rotation en anti-phase autour de l'axe  $a$ .

Lorsque le nombre  $n$  d'unités de structure perovskite au sein d'un bloc est supérieur à 1, différents groupes d'espace sont possibles pour le même schéma de rotations, suivant que  $n$  est pair ou impair. Ceci devient possible lorsqu'il y a des rotations en anti-phase le long de l'axe  $z$  ( $\phi_z$ ), qui peuvent soit conserver ( $n$  est impair), soit détruire ( $n$  est pair) le plan miroir perpendiculaire à l'axe  $z$ . Aleksandrov a donc listé les groupes d'espace résultant de toutes les rotations possibles,  $\psi$ ,  $\phi$ ,  $\psi_z$  et  $\phi_z$ . [48, 49] La TABLE 1.2 regroupe les différents systèmes de rotations selon la notation d'Aleksandrov pour des pérovskites en couches, avec les groupes d'espace correspondants, et pour un nombre  $n$  d'unités pérovskites pair ou impair.

### Aperçu historique et propriétés des phases de Ruddlesden-Popper

En 1955, Balz et Plieth décrivent la structure de type  $K_2NiF_4$ , et montrent qu'elle peut être reliée à la structure pérovskite.[59] Ils suggèrent également que le composé  $Sr_2TiO_4$  possède

| #     | Système de rotations                                 | $n$ pair   | $n$ impair |
|-------|--|------------|------------|
| 1     | (000)(000)   | $I4/mmm$   | $I4/mmm$   |
| 2     | $(00\psi_z)(00\psi_z)$                               | $Cmca$     | $Cmca$     |
| 2 bis | $(00\psi_z)(00\bar{\psi}_z)$                         | $Cmca$     | $Cmca$     |
| 3     | $(00\psi_z)(000)$                                    | $P4/mbm$   | $P4/mbm$   |
| 4     | $(00\psi_{z1})(00\psi_{z2})$                         | $Pbam$     | $Pbam$     |
| 5     | $(00\phi_z)(00\phi_z)$                               | $Ccca$     | $Cmca$     |
| 6     | $(00\phi_z)(000)$                                    | $P4/nbm$   | $P4/mbm$   |
| 7     | $(00\phi_{z1})(00\phi_{z2})$                         | $Pban$     | $Pbam$     |
| 8     | $(\phi00)(0\phi0)$                                   | $P4_2/mnm$ | $P4_2/nnm$ |
| 9     | $(\phi\phi0)(\phi\phi0)$                             | $Cmcm$     | $Cccm$     |
| 10    | $(\phi_1\phi_20)(\phi_2\phi_10)$                     | $Pnnm$     | $Pnnn$     |
| 11    | $(\phi00)(0\bar{\phi}0)$                             | $P4_2/mcm$ | $P4_2/ncm$ |
| 12    | $(\phi\phi0)(\bar{\phi}\bar{\phi}0)$                 | $Cmma$     | $Cmca$     |
| 13    | $(\phi_1\phi_20)(\bar{\phi}_2\bar{\phi}_10)$         | $Pccm$     | $Pccn$     |
| 14    | $(\phi0\psi_z)(0\phi\psi_z)$                         | $Pma2$     | $P2_1/c$   |
| 15    | $(\phi0\phi_z)(0\phi\phi_z)$                         | $P2_1/c$   | $P2_1/c$   |
| 16    | $(\phi0\psi_z)(0\bar{\phi}\psi_z)$                   | $Pmn2_1$   | $P2_1/n$   |
| 17    | $(\phi0\phi_z)(0\bar{\phi}\phi_z)$                   | $P2_1/n$   | $P2_1/n$   |
| 18    | $(\phi0\psi_z)(0\phi0)$                              | $Amm2$     | $C2/m$     |
| 19    | $(\phi0\phi_z)(0\phi0)$                              | $Amm2$     | $C2/m$     |
| 20    | $(\phi0\psi_z)(0\bar{\phi}0)$                        | $C2/m$     | $C2/m$     |
| 21    | $(\phi0\phi_z)(0\bar{\phi}0)$                        | $C2/m$     | $C2/mc$    |
| 22    | $(\phi\phi\psi_z)(\phi\phi\psi_z)$                   | $Cmc2_1$   | $C2/c$     |
| 23    | $(\phi\phi\phi_z)(\phi\phi\phi_z)$                   | $C2/c$     | $C2/c$     |
| 24    | $(\phi\phi\psi_z)(\phi\phi\bar{\psi}_z)$             | $Pnma$     | $Pccn$     |
| 25    | $(\phi\phi\phi_z)(\phi\phi\phi_z)$                   | $Pbcn$     | $Pccn$     |
| 26    | $(\phi\phi\psi_z)(\bar{\phi}\bar{\phi}\psi_z)$       | $Pbcm$     | $Pbca$     |
| 27    | $(\phi\phi\phi_z)(\bar{\phi}\bar{\phi}\phi_z)$       | $Pcca$     | $Pbca$     |
| 28    | $(\phi\phi\psi_z)(\bar{\phi}\bar{\phi}\bar{\psi}_z)$ | $Abm2$     | $P2_1/c$   |
| 29    | $(\phi\phi\phi_z)(\bar{\phi}\bar{\phi}\bar{\phi}_z)$ | $P2_1/c$   | $P2_1/c$   |
| 30    | $(\phi\phi\psi_z)(\phi\phi0)$                        | $Pmc2_1$   | $P2_1/c$   |
| 31    | $(\phi\phi\psi_z)(\bar{\phi}\bar{\phi}0)$            | $Pmc2_1$   | $P2_1/c$   |
| 32    | $(\phi\phi\phi_z)(\phi\phi0)$                        | $P2_1/c$   | $P2_1/c$   |
| 33    | $(\phi\phi\phi_z)(\bar{\phi}\bar{\phi}0)$            | $P2/c$     | $P2_1/c$   |

**TABLE 1.2** – Classification des systèmes de rotations pour des pérovskites en couches selon la notation d'Aleksandrov, et groupes d'espace associés, selon que le nombre  $n$  d'unités de structure pérovskite au sein d'un bloc soit pair ou impair (les rotations surmontées d'une barre sont dans le sens opposé) [48, 49]

une structure de type  $K_2NiF_4$ . En 1957, Ruddlesden et Popper confirment cette hypothèse et décrivent la structure des composés isostructuraux  $Sr_2TiO_4$ ,  $Ca_2MnO_4$  et  $(SrLa)AlO_4$ , à l'aide de données de diffraction des rayons X.[28] Un an plus tard, après calcination des poudres de  $SrCO_3$  et  $TiO_2$  à 1400 °C dans les proportions 3 pour 2, ils mettent au jour le composé  $Sr_3Ti_2O_7$ .[29] Ils comprennent alors que cette structure est un intermédiaire entre la structure type pérovskite ( $SrTiO_3$ ) et la structure type  $K_2NiF_4$  ( $Sr_2TiO_4$ ), et que la différence entre  $Sr_2TiO_4$  et  $Sr_3Ti_2O_7$  réside dans le nombre d'unités pérovskites entre chaque unité  $SrO$ . Ils

imaginent alors possible d'obtenir des composés pour lesquels le nombre d'unités pérovskites serait encore plus élevé, et parviennent à synthétiser  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , mais pas  $\text{Sr}_5\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ . Ils ne parviennent pas à synthétiser de phase pure, mais des mélanges de  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , les proportions variant avec les conditions de calcination. C'est ainsi que la recherche sur les composés de ce type a commencé. Par la suite, ils ont pris le nom de Ruddlesden-Popper, de formule générale  $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ .

Les phases de Ruddlesden-Popper possèdent un grand nombre de propriétés électroniques, qui peuvent être modulées en changeant la nature, la taille ou la valence des cations  $A$  et  $B$ , en jouant sur la non-stœchiométrie, ou encore en adaptant la dimensionalité de la structure, c'est-à-dire la valeur de  $n$ . [30] C'est pourquoi l'exploration des propriétés des composés cristallisant avec une structure de type Ruddlesden-Popper a mené à une littérature très fournie. La première famille découverte,  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ , a donné lieu à d'innombrables sujets de recherche. Par exemple,  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  est intéressant pour une utilisation dans les transistors semi-conducteurs à effet de champ (MOSFETs, pour « Metal-Oxide Semiconductor Field-Effect Transistors » en anglais), [60]  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  présente une activité photocatalytique sans l'aide de co-catalyseur, [61] et des propriétés ferroélectriques intéressantes sont prédites pour de nouvelles structures ordonnées à base de titane. [11]

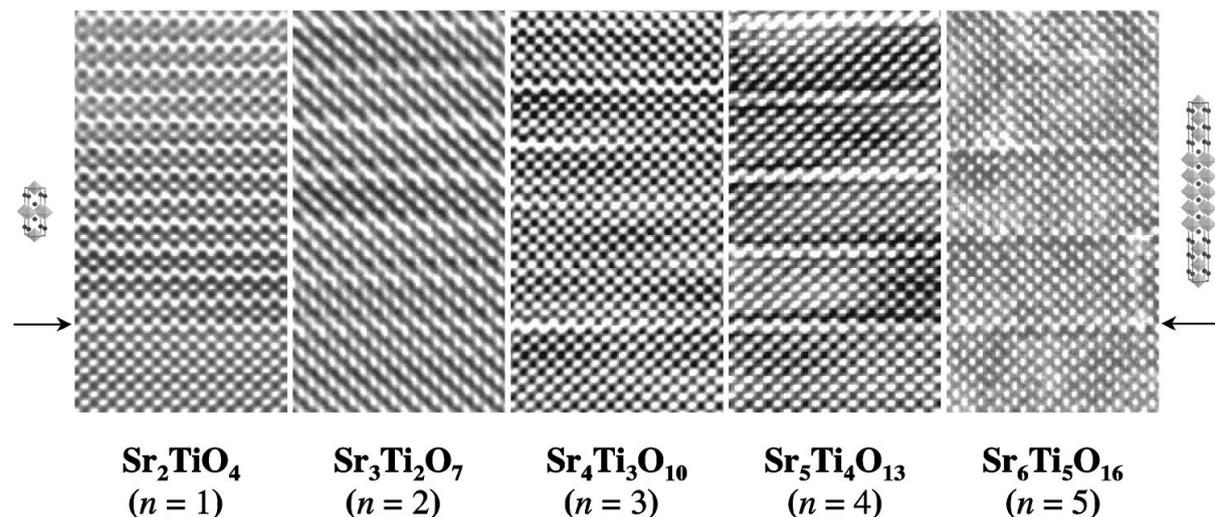
Pour des cations  $B$  différents, les phases au cuivre ont permis de mettre en évidence la supraconductivité à haute température critique, [3, 62, 4] et les phases au manganèse ont montré des transitions ferromagnétiques et isolant-métal à basses températures, donnant lieu à des propriétés de magnétorésistance colossale. [15, 63, 64, 65, 66, 67, 68] Les composés à base de nickel ont aussi été largement étudiés pour leurs propriétés structurales, de transport ou magnétiques, en vue de les utiliser comme cathodes dans les piles à combustible à base d'oxydes (SOFCs, pour « Solid Oxide Fuel Cells » en anglais). [8, 7, 69]

On recense en outre des propriétés exotiques découvertes plus récemment, comme la supraconductivité à ondes P dans  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ , [70] la non-centrosymétrie dans  $\text{Ca}_2\text{IrO}_4$  [71] ou encore les nouveaux états électroniques isolants dus au couplage spin-orbite dans  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  [72, 73]. Les propriétés électroniques particulières de  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  ont également été étudiées. [74] Ce composé, issu de la famille  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$ , qui évolue de l'isolant au métal lorsque  $n$  augmente, occupe en effet une position particulière, entre un parfait isolant ( $n = 1$ ) et un métal ( $n = \infty$ ). Les propriétés ferroélectriques de  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  ont aussi été examinées, conduisant pour  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  à un mécanisme de ferroélectricité impropre hybride, et à un mécanisme beaucoup plus complexe pour  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  (donnant lieu à une expansion thermique négative pour la phase à haute température). [75]

## 1.2 Films minces de structure type Ruddlesden-Popper

### 1.2.1 Revue bibliographique

De nombreux films minces de structure type Ruddlesden-Popper ont été étudiés, à commencer par la première famille découverte par Ruddlesden et Popper, à savoir  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ . En effet, au vu des nombreuses propriétés intéressantes de  $\text{SrTiO}_3$ , il est devenu crucial d'étudier les autres membres de la série, afin d'approfondir les recherches en matière de nouveaux matériaux avec des propriétés améliorées. La synthèse de ces matériaux par voie solide classique ayant été fructueuse pour les membres de  $n = 1 - 3$ , [28, 29, 76] mais pas pour les membres de  $3 < n < \infty$ , [77] il est devenu intéressant de les étudier sous forme de films minces. En 2001, Haeni et coll. sont les premiers à synthétiser les cinq premiers termes de la série,  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Sr}_5\text{Ti}_4\text{O}_{13}$  et  $\text{Sr}_6\text{Ti}_5\text{O}_{16}$ , par épitaxie par jets moléculaires sur des substrats de  $\text{SrTiO}_3$  (001) (FIGURE 1.9). [60]



**FIGURE 1.9** – Images de microscopie électronique en transmission de haute résolution pour, de gauche à droite, les films de  $n = 1$  ( $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ),  $n = 2$  ( $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ),  $n = 3$  ( $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ),  $n = 4$  ( $\text{Sr}_5\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ ) et  $n = 5$  ( $\text{Sr}_6\text{Ti}_5\text{O}_{16}$ ) déposés sur des substrats de  $\text{SrTiO}_3$  (001) (les flèches marquent la position de l'interface film-substrat, et la structure correspondant aux membres de  $n = 1$  et 5 est indiquée à côté des images correspondantes) (figure issue de [60])

Les trois premiers termes présentent une phase presque pure, tandis que les deux derniers présentent des défauts de croissance et des joints de grains en anti-phase. Cinq ans plus tard, Gutmann et coll. synthétisent les trois premiers membres de la série par dépôt en voie chimique humide, toujours sur des substrats de  $\text{SrTiO}_3$  (001), et supposent que la formation des phases de Ruddlesden-Popper est gouvernée par des mécanismes complexes (en plus des effets thermodynamiques, des effets cinétiques et de substrat joueraient un rôle important dans la croissance des films). [78] D'autres études sont ensuite menées, comme notamment le dépôt de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  par ablation laser pulsé sur des substrats de  $\text{SrTiO}_3$  (100). [35] Lee et coll. montrent par la suite que pendant la croissance, il y a réarrangement des premières couches sous forme

de  $\text{SrTiO}_3$ , lorsque le dépôt est réalisé sur les substrats dont la terminaison est  $\text{TiO}_2$ . [79] Enfin, des études par théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, pour « Density Functional Theory » en anglais) ont été menées pour modéliser les surfaces (100) et (001) de ces phases  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ . [80] ainsi que diverses études sur leur structure ou leurs propriétés. [81, 82, 83, 84, 85, 86]

Les phases  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$  ont également été largement étudiées. Les cinq premiers termes,  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Sr}_5\text{Ru}_4\text{O}_{13}$  et  $\text{Sr}_6\text{Ru}_5\text{O}_{16}$  ont tout d'abord été synthétisés par épitaxie par jets moléculaires sur des substrats de  $(\text{LaAlO}_3)_{0,29}(\text{SrAl}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3)_{0,71}$  (LSAT) (001) et de  $\text{SrTiO}_3$  (001). [87] Les deux premiers termes ont également été déposés par ablation laser pulsé, à partir d'une cible de  $\text{SrRuO}_3$ , sur des substrats de  $\text{SrTiO}_3$  (001). [88] La majorité des recherches se sont concentrées sur le composé  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ , puisqu'il représente le seul composé en couches dérivé de la structure pérovskite qui est supraconducteur sans contenir de cuivre. [21, 89, 90, 91]

Concernant le cation  $A$ , beaucoup de phases au lanthane ont été rapportées. Par exemple, des films de  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1 - 3$ ) ont été déposés sur des substrats de  $\text{SrTiO}_3$  (100) et de  $\text{NdGaO}_3$  (110) par ablation laser pulsé, et montrent une croissance selon l'axe  $c$  (FIGURE 1.10), [92] alors que d'autres films de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  ont pu être orientés selon l'axe  $a$  en les déposant sur des substrats de  $\text{LaSrAlO}_4$  (100) ou selon l'axe  $c$  s'ils sont déposés sur du  $(\text{LaAlO}_3)_{0,3}(\text{SrAl}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3)_{0,7}$  (LSAT) (001). [93]

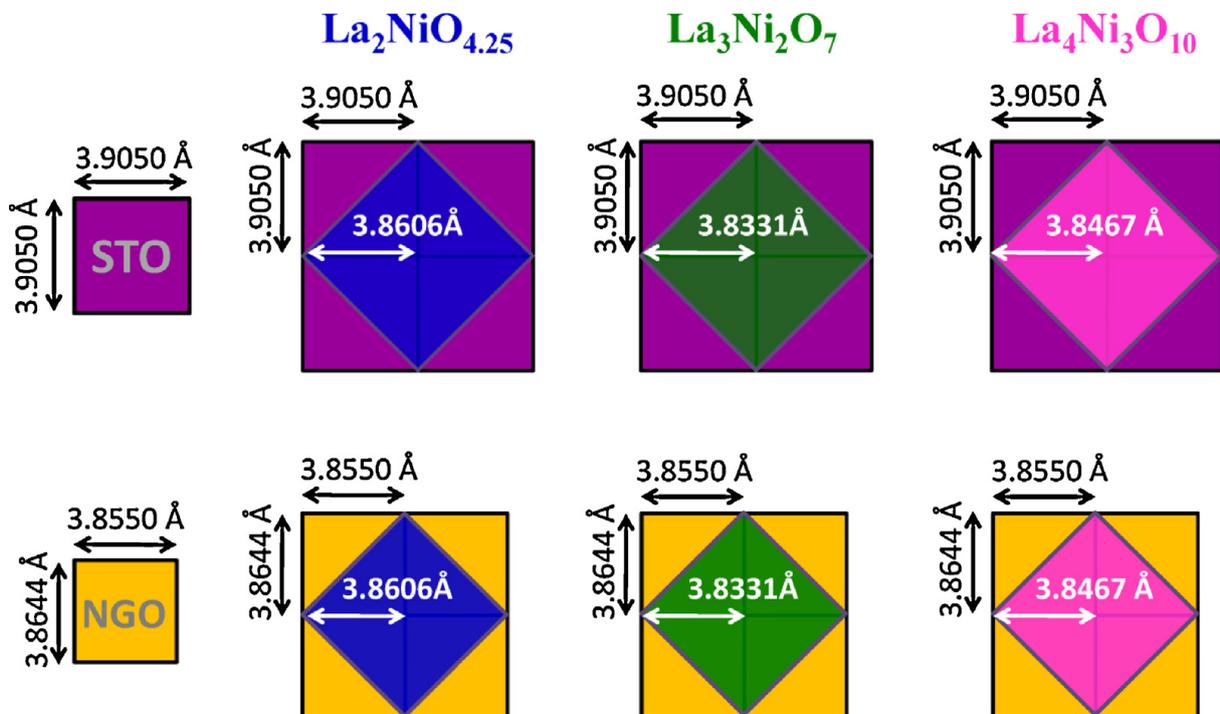


FIGURE 1.10 – Représentation de l'arrangement structural film-substrat entre les plans de base de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4,25}$  (carrés bleus),  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  (carrés verts) et  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  (carrés roses), et les plans (001) de  $\text{SrTiO}_3$  (STO) (carrés violets) et (110) de  $\text{NdGaO}_3$  (NGO) (carrés jaunes) (figure issue de [92])

La structure type Ruddlesden-Popper étant la structure de base des matériaux supraconducteurs à haute température critique, de nombreux travaux ont été menés sur les films de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , notamment par Locquet et Bozovic.[18, 20] Tandis que Locquet et coll. ont démontré un doublement de la température critique pour des films de  $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CuO}_4$  par rapport au composé massif,[18] Bozovic et coll. ont synthétisé des films de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  déposés sur des substrats de  $\text{SrTiO}_3$  et de  $\text{LaSrAlO}_4$ , afin d'étudier l'évolution des propriétés supraconductrices en fonction de la contrainte du substrat.[20] Des films de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ont également été déposés par ablation laser pulsé sur des substrats de  $\text{SrTiO}_3$  (100), en utilisant des couches tampon de  $\text{SrLaAlO}_4$  de différentes épaisseurs.[19]

Les phases de Ruddlesden-Popper dérivées de la structure  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) (qui présente des propriétés de magnéto-résistance colossale) ont aussi été étudiées sous forme de films minces. Le terme le plus étudié est donc celui de  $n = \infty$ , LSMO, déposé selon diverses techniques : l'ablation laser pulsé,[94] la pulvérisation cathodique,[95] l'épitaxie par jets moléculaires,[96] etc. De nombreux substrats ont également été employés, dont  $\text{SrTiO}_3$ ,[97]  $\text{LaAlO}_3$ ,[98]  $\text{NdGaO}_3$ ,[99] ou encore  $\text{MgO}$ . [100] Il a été démontré que les caractéristiques de ces films dépendent de la pression appliquée,[95] du recuit éventuel,[101] de la température du substrat,[102] ou de la nature du substrat en lui-même.[103, 104, 105] Palgrave et coll. ont également synthétisé par ablation laser pulsé le terme de  $n = 3$ ,  $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ , sur des substrats de  $\text{SrTiO}_3$  (001), en réalisant un empilement complexe.[106]

Des études ont également été poursuivies sur des films minces de structure Ruddlesden-Popper, pour essayer de stabiliser des composés qui ne peuvent normalement pas l'être sous forme massive, comme dans le cas des composés  $\text{Sr}_2\text{MO}_4$  ( $M = \text{Ti, V, Cr, Mn et Co}$ ),[107] ou pour les composés de la famille  $\text{Ca}_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$  avec  $n = 4 - 6$ . [108] Toutefois, bien que de nombreuses recherches aient été menées sur des films de structure Ruddlesden-Popper de différentes compositions, elles ont toutes employé des substrats monocristallins, en particulier  $\text{SrTiO}_3$ .

### 1.2.2 Choix des composés et synthèse par épitaxie combinatoire (Combinatorial Substrate Epitaxy)

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les phases de type Ruddlesden-Popper sont principalement obtenues par synthèse en voie solide. Mais pour certaines applications nécessitant des propriétés particulières, il est intéressant de les déposer sous forme de films minces, ce qui permet notamment d'étudier l'effet de la contrainte induite par le substrat, ou même d'avoir accès à des compositions qui ne sont pas stables sous forme massive. Le choix du substrat est donc une étape cruciale pour l'élaboration de films de qualité, et comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la plupart des recherches ont été menées sur des substrats monocristallins de structure pérovskite, majoritairement (001) (c'est-à-dire avec l'axe [001] per-

pendiculaire à la surface du substrat). En effet, il existe un très bon accord entre le plan (001) de la structure pérovskite et le plan (001) des phases de type Ruddlesden-Popper, et les substrats monocristallins orientés selon le plan (001) sont largement disponibles commercialement. Toutefois, cette configuration entraîne une croissance des films selon la direction [001], ce qui est moins favorable cinétiquement (les conditions de croissance doivent être minutieusement optimisées afin d'obtenir des films de haute qualité), et cela peut entraîner des erreurs dans le mécanisme de nucléation, donnant lieu à des joints de grains qui ne sont plus en phase.[109] De plus, la croissance des termes de  $n > 2$  nécessite généralement l'utilisation de techniques de dépôt couche par couche, comme l'épitaxie par jets moléculaires, et le suivi du dépôt par des techniques avancées comme la diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED, pour « Reflection High-Energy Electron Diffraction » en anglais).[87, 106, 108, 18] C'est pourquoi notre connaissance des films de structure Ruddlesden-Popper est limitée, pour la plupart des compositions, à une direction de croissance suivant [001], ce qui pose la question du comportement adopté par les films lorsqu'ils sont déposés sur des substrats d'orientations plus exotiques, comme (314), (123), (645), etc.

Pour notre étude, nous avons choisi de synthétiser des films de structure  $A_2BO_4$ , premier terme de la série de Ruddlesden-Popper, avec empilement d'une unité pérovskite  $ABO_3$  et d'une unité  $AO$ . Afin d'optimiser les relations d'épitaxie, il nous est apparu judicieux d'employer des substrats de même structure. Le choix des monocristaux de structure  $A_2BO_4$  disponibles commercialement reste néanmoins limité à quelques compositions, comme  $NdCaAlO_4$  ( $a = 3,69 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,12 \text{ \AA}$ ),  $SrLaAlO_4$  ( $a = 3,76 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,63 \text{ \AA}$ ), ou  $SrLaGaO_4$  ( $a = 3,84 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,68 \text{ \AA}$ ). La croissance sur ces substrats a souvent été réalisée selon [001].[18, 19, 20] Mais plusieurs études ont mis en évidence une croissance selon [100], en déposant les films sur des substrats de surface (100), et ont démontré une croissance généralement de bonne qualité, qui permet de s'affranchir des barrières cinétiques et donc de limiter les problèmes lors de la nucléation.[21, 107, 93] Dans le but d'explorer davantage la croissance de films minces de type Ruddlesden-Popper, il est donc intéressant d'élargir la gamme de substrats utilisés pour les dépôts.

Au lieu de déposer nos films sur des substrats monocristallins disponibles commercialement, nous avons choisi de les déposer sur des substrats céramiques polycristallins, qui seront synthétisés au laboratoire par une technique de frittage flash, le Spark Plasma Sintering. Ainsi, chaque grain de céramique peut être vu comme un substrat monocristallin d'orientation donnée. Cette approche, récemment développée par l'équipe du Prof. P.A. Salvador à la Carnegie Mellon University (Pittsburgh, USA), est appelée épitaxie combinatoire (CSE, pour « Combinatorial Substrate Epitaxy » en anglais).[72, 24, 25, 26, 27] Elle donne accès à un grand nombre d'orientations aléatoires à la surface d'un seul et même échantillon, permettant d'explorer les modes de croissance pour chacun des grains du substrat et ainsi d'obtenir une information sur l'épitaxie dans pratiquement toutes les orientations de l'espace. Un comparatif entre l'épitaxie

traditionnelle (dépôt sur des substrats monocristallins) et l'épitaxie combinatoire est donné

TABLE 1.3.

| Epitaxie traditionnelle   | Epitaxie combinatoire   |
|---|---|
| Substrats monocristallins disponibles commercialement   | Substrats polycristallins synthétisés au laboratoire  |
| Nombre limité de substrats disponibles (composition et orientation)   | Grand nombre de compositions pouvant être synthétisées, avec une infinité d'orientations à la surface |
| Dépôt d'un film à la fois   | Dépôt d'une multitude de films à la fois  |
| Même information sur toute la surface de l'échantillon  | Exploration de tout l'espace des orientations à la surface d'un même échantillon                      |
| Risque d'échec pour une orientation donnée  | Risque d'échec moindre au vu du grand nombre d'orientations   |
| Pas optimisée pour étudier les relations d'orientation mais optimisée pour l'utilisation dans des dispositifs | Optimisée pour l'étude des relations de phase ou d'orientation  |

TABLE 1.3 – Comparatif entre l'épitaxie traditionnelle et l'épitaxie combinatoire

L'épitaxie combinatoire sera utilisée dans notre étude pour caractériser la croissance de ces films de type  $A_2BO_4$  sur des substrats isostructuraux. Nous avons choisi le premier terme de la série de Ruddlesden-Popper, puisqu'il représente la structure la plus simple (excepté le terme de  $n = \infty$ ,  $ABO_3$ ). Le substrat choisi est  $Sr_2TiO_4$  ( $a = 3,884 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,600 \text{ \AA}$ ), puisqu'il provient de la série  $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ , qui a été étudiée à de nombreuses reprises et qui est donc bien connue, mais pour lequel des substrats monocristallins ne sont pas disponibles commercialement.[28, 31, 32, 33, 34, 35] Il possède une structure de type  $K_2NiF_4$ , de groupe d'espace  $I4/mmm$ , et est plus prometteur que  $SrTiO_3$  pour des applications dans les transistors semi-conducteurs à effet de champ (MOSFETs).[60]

Sur ce substrat de  $Sr_2TiO_4$  seront déposés des films de  $Ca_2MnO_4$  et de  $Nd_2NiO_4$ . La structure de  $Ca_2MnO_4$  a tout d'abord été rapportée comme étant quadratique, de groupe d'espace  $I4/mmm$ , avec  $a \sim a_p = 3,668 \text{ \AA}$  et  $c = 12,050 \text{ \AA}$  ( $a_p$  étant le paramètre de la maille pérovskite).[28] Par la suite, il a été montré un doublement du paramètre  $c$ , de l'ordre de  $24 \text{ \AA}$ , dû à un désordre des positions des atomes d'oxygène dans le plan de base de la structure pérovskite, donnant lieu à un groupe d'espace  $I4_1/acd$ .[110, 111, 64] C'est d'ailleurs la rotation des octaèdres  $MnO_6$  autour de l'axe  $c$ , dans des directions opposées entre deux unités pérovskites successives, qui est à l'origine de ce doublement de paramètre. Une autre maille cristalline a également été observée, de symétrie orthorhombique, avec  $a = b \sim a_p\sqrt{2}$  et  $c \sim 12 \text{ \AA}$ , et de groupes d'espace possibles  $Aba2$  ou  $Abma$ .[112] Une autre étude a finalement démontré la présence de deux distorsions structurales de symétries  $I4_1/acd$  et  $Aba2$ , coexistant de manière cohérente au sein d'une même matrice.[113]

$Nd_2NiO_4$  présente souvent une non-stœchiométrie en oxygène, donnant lieu à  $Nd_2NiO_{4+\delta}$ .

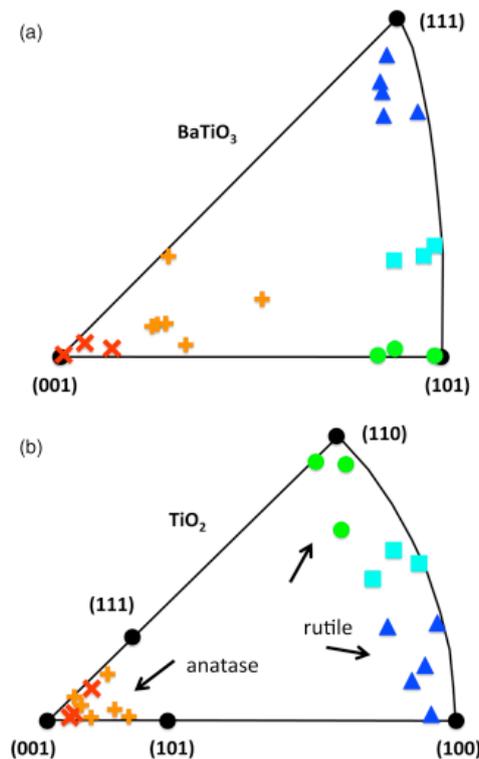
Sa structure à température ambiante évolue suivant la concentration en oxygène. Une symétrie orthorhombique (avec une forte contrainte orthorhombique) de groupe d'espace  $Bmab$  a été démontrée pour le composé quasi-stœchiométrique  $Nd_2NiO_4$ , avec  $a = 5,3815 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,5850 \text{ \AA}$  et  $c = 12,1143 \text{ \AA}$ . [114, 115, 116] On rencontre également une symétrie orthorhombique (avec une faible contrainte orthorhombique), quasiment quadratique, avec  $a = 5,4568 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,4650 \text{ \AA}$  et  $c = 12,2010 \text{ \AA}$ . [117] pouvant être expliquée par un groupe d'espace  $Pccn$ . [118] Il a de plus été rapporté une transition de phase de la symétrie orthorhombique  $Fmmm$  vers la symétrie quadratique  $I4/mmm$  ( $a = b = 3,854 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,214 \text{ \AA}$ ), entre 750 et 900 K, dans une région avec excès d'oxygène. [119, 120]

### 1.2.3 Epitaxie combinatoire : état de l'art et perspectives

La notion d'épitaxie combinatoire dans le domaine des films minces a vu le jour en 2012, [23] mais des recherches similaires avaient été menées antérieurement, par analogie à ce qui avait déjà été initié dans le domaine des médicaments. On peut citer par exemple l'étude des relations d'orientation entre les grains d'un film de plomb déposé sur un substrat polycristallin de cuivre, [121] ou encore l'étude des relations d'orientation d'un film de ZnO déposé sur un substrat d'argent. [122] Mais le travail précurseur de l'épitaxie combinatoire a été mené par Burbure et coll. en 2010, qui ont étudié la croissance de films de  $TiO_2$ , déposés par ablation laser pulsé sur des substrats de  $BaTiO_3$  (BTO), et montré la croissance simultanée des phases anatase et rutile de  $TiO_2$ . [123] Les orientations des grains du substrat avant dépôt, et du film après dépôt, ont été déterminées par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD, pour « Electron BackScatter Diffraction » en anglais). La **FIGURE 1.11**, qui représente les orientations du substrat et du film sur des projections stéréographiques, montre qu'il y a croissance d'anatase jusqu'à maximum  $26^\circ$  autour de (001), avec une relation d'orientation  $(001)_{anatase} || (001)_{BTO}$  et  $[100]_{anatase} || [100]_{BTO}$ . La croissance de la phase rutile se fait selon (100) autour de  $BaTiO_3$  (111), et selon (110) autour de  $BaTiO_3$  (101). Sur la figure, les données ont été divisées en cinq catégories, pour une meilleure corrélation entre substrat et film : les points autour de (001) du substrat (croix rouges), autour de (111) (triangles bleu foncé), autour de (101) (ronds verts), autour de (313) (carrés bleu turquoise) et les points inclinés par rapport à (001) (plus oranges).

La première étude portant le nom d'épitaxie combinatoire a été menée par Zhang et coll. en 2012, qui ont étudié les relations d'orientation de films de  $TiO_2$  déposés sur des substrats polycristallins de  $BiFeO_3$  (BFO). [23] Les données collectées par EBSD pour 150 paires de grains film-substrat ont permis de mettre en évidence les orientations des grains de  $BiFeO_3$  qui supportent une croissance de rutile ou d'anatase, ainsi que les relations d'orientation entre ces grains (**FIGURE 1.12**).

La **FIGURE 1.13** présente un schéma récapitulatif des trois relations d'orientation observées. Ainsi, on obtient une relation d'orientation  $(112)_{anatase} || (111)_{BFO}$  et  $[1\bar{1}0]_{anatase} || [1\bar{1}0]_{BFO}$



**FIGURE 1.11** – Projections stéréographiques donnant les orientations correspondant à 20 (a) grains de substrat BaTiO<sub>3</sub> (système cubique) et (b) grains de film TiO<sub>2</sub> (système quadratique) (figure issue de [123])

pour les grains de structure anatase sur BiFeO<sub>3</sub>, et des relations  $(100)_{rutile} || (111)_{BFO}$  et  $[001]_{rutile} || [\bar{1}\bar{1}0]_{BFO}$  ou  $(100)_{rutile} || (111)_{BFO}$  et  $[001]_{rutile} || [\bar{1}2\bar{1}]_{BFO}$  pour des grains de structure rutile (les grains d'anatase se trouvent sur des orientations à moins de 35° de (001), et les grains de rutile pour des orientations de substrat plus éloignées). L'épitaxie combinatoire apparaissait donc comme une technique prometteuse, puisqu'elle permettait alors d'obtenir des informations relatives à des orientations de substrat inaccessibles sous forme monocristalline.

Jusqu'à alors, les films déposés présentaient des structures simples, mais ne présentaient pas de structure similaire au substrat. Toutefois, les deux phases déposées, anatase et rutile, donnaient pour chaque grain une relation d'orientation unique par rapport au substrat de structure pérovskite. C'est pourquoi il est apparu intéressant d'étudier les relations d'orientation entre deux composés isostructuraux. Cette première étude a été menée par Havelia et coll., pour des composés de RE<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (RE = Dy, Gd, Sm, La) déposés sur des substrats de Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. [24] Les éléments RE = Dy, Gd et Sm présentent la particularité d'être métastables, et Dy<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> n'avait jamais été synthétisé sous forme de pérovskite en feuillets. Cette étude, qui combine des analyses EBSD et en microscopie électronique en transmission, montre donc qu'il est possible, grâce à l'épitaxie combinatoire, de synthétiser des composés métastables.

Par la suite, une autre étude développée par Schultz et coll. a permis de mettre en évidence la relation d'orientation préférentielle existant entre des films de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (FeO) (structure rhom-

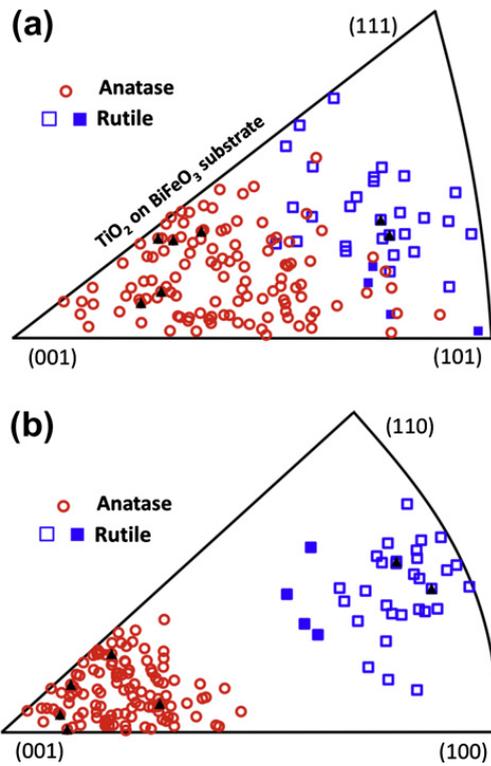


FIGURE 1.12 – Représentations stéréographiques donnant les orientations correspondant à 150 (a) grains de substrat  $\text{BiFeO}_3$  (système triclinique, assimilé ici au système cubique puisque la distorsion est faible) et (b) grains de film  $\text{TiO}_2$  (système quadratique); les cercles rouges représentent les orientations donnant la phase anatase et les carrés bleus celles donnant la phase rutile, les 7 triangles noirs correspondant à des relations d'orientation incompatibles avec les 143 autres (figure issue de [23])

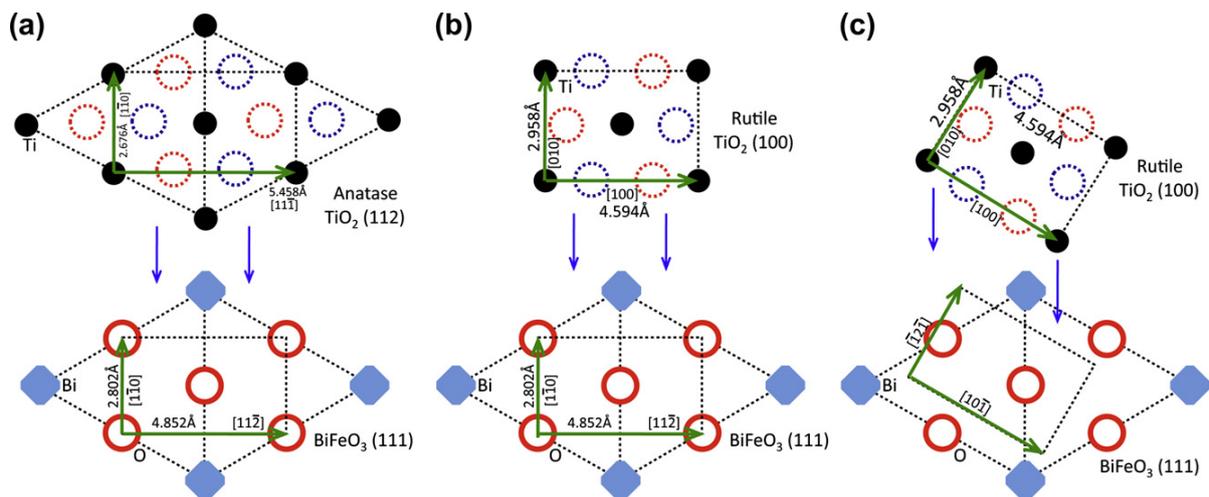


FIGURE 1.13 – Schématisation des relations d'orientation possibles entre  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  : (a)  $(112)_{\text{anatase}} \parallel (111)_{\text{BFO}}$  et  $[1\bar{1}0]_{\text{anatase}} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{BFO}}$ , (b)  $(100)_{\text{rutile}} \parallel (111)_{\text{BFO}}$  et  $[001]_{\text{rutile}} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{BFO}}$  et (c)  $(100)_{\text{rutile}} \parallel (111)_{\text{BFO}}$  et  $[001]_{\text{rutile}} \parallel [1\bar{2}1]_{\text{BFO}}$ ; les cercles en pointillés bleus sont les atomes d'oxygène dans le plan au-dessus du plan considéré et les rouges dans le plan au-dessous (figure issue de [23])

boédrique) déposés par ablation laser pulsé sur des substrats polycristallins de  $\text{SrTiO}_3$  (STO) (structure cubique pérovskite).[25] Après l'analyse de plus de 500 paires de grains film-substrat par EBSD, plus de 90 % présentaient une relation d'orientation  $(0001)[10\bar{1}0]_{\text{FeO}} \parallel (111)(1\bar{1}0)_{\text{STO}}$ . Ceci démontre qu'une croissance sur des surfaces de symétrie plus basse permet d'accéder à une information plus générale qu'une croissance sur des surfaces de plus haute symétrie (comme dans le cas de dépôts sur des substrats monocristallins).

Plus récemment, au laboratoire CRISMAT, Pravarthana et coll. ont utilisé l'épitaxie combinatoire afin de confirmer, grâce à des analyses EBSD, la qualité structurale, la croissance grain sur grain et l'épitaxie de films de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  déposés sur des substrats polycristallins de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , [26] ou encore des hétérostructures de  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  déposées sur des substrats de  $\text{LaAlO}_3$ . [27] Dans le cas des hétérostructures, une relation entre la structure et les propriétés ferroélectriques a pu être mise en évidence, en particulier dans le cas des grains de substrat orientés selon (001), qui entraînent une croissance du film de  $\text{BiFeO}_3$  selon deux phases, une de symétrie rhomboédrique et une de symétrie quadratique.

Finalement, l'épitaxie combinatoire a pour le moment permis de démontrer, en utilisant des conditions de dépôt similaires à celles qui seraient employées pour des dépôts sur des substrats monocristallins, que :

1. Pour la plupart des orientations du substrat, on obtient une croissance grain sur grain du film.
2. Un faible nombre de relations d'orientation sont nécessaires pour décrire la croissance d'un film sur un substrat polycristallin de structure simple.
3. Pour la croissance d'hétérostructures d'oxydes, on obtient des résultats similaires à ceux obtenus pour des films déposés sur des substrats monocristallins.
4. Des phases métastables ou nouvelles peuvent être stabilisées.

Ce travail de thèse original s'inscrit donc dans ce cadre, à savoir mieux comprendre la croissance de ces phases, et déterminer si des observations similaires peuvent être faites pour des films de structure type Ruddlesden-Popper déposés sur des substrats isostructuraux. Le chapitre suivant présentera donc les techniques expérimentales utilisées pour synthétiser les substrats céramiques (par Spark Plasma Sintering) et les films minces (par ablation laser pulsé), ainsi que les différentes techniques d'analyse (notamment l'EBSD).

## CHAPITRE 2

---

### TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES : DE LA SYNTHÈSE DU SUBSTRAT VERS CELLE DU FILM

---

**C**E chapitre détaille les différentes étapes de synthèse de substrats céramiques polycristallins et du dépôt de films minces par ablation laser pulsé, puis présente les diverses techniques d'analyses utilisées pour caractériser les substrats et les films.



## Sommaire

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>2.1 Synthèse des substrats céramiques polycristallins</b>         | <b>39</b> |
| 2.1.1 Généralités sur les matériaux céramiques                       | 39        |
| 2.1.2 Etapes de synthèse   | 40        |
| 2.1.3 Synthèse des poudres   | 41        |
| 2.1.4 Mise en forme des poudres                                      | 43        |
| Pressage uniaxial  | 44        |
| Pressage isostatique   | 44        |
| 2.1.5 Frittage   | 45        |
| Généralités sur le frittage  | 45        |
| Frittage « flash » par Spark Plasma Sintering (SPS)                  | 48        |
| 2.1.6 Finition et polissage  | 50        |
| <b>2.2 Synthèse des films minces</b>                                 | <b>51</b> |
| 2.2.1 Généralités sur la croissance de films minces                  | 51        |
| Les différentes techniques de dépôt                                  | 51        |
| Les différents modes de croissance                                   | 52        |
| L'énergie de croissance  | 54        |
| La contrainte à l'interface film-substrat                            | 55        |
| 2.2.2 L'ablation laser pulsé   | 56        |
| Historique de la technique   | 56        |
| Principe de l'ablation laser pulsé                                   | 57        |
| Dispositif expérimental  | 59        |
| <b>2.3 Techniques d'analyses et de caractérisations structurales</b> | <b>61</b> |
| 2.3.1 La diffraction des rayons X (DRX)                              | 61        |
| Le diffractomètre en configuration Bragg-Brentano                    | 62        |
| Le diffractomètre en incidence rasante                               | 63        |
| 2.3.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)                   | 64        |
| Le mode imagerie   | 64        |
| L'analyse par dispersion d'énergie (EDS)                             | 66        |
| La diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)                    | 67        |
| 2.3.3 La microscopie électronique en transmission (MET)              | 75        |
| Généralités et principe de la technique                              | 75        |
| Diffraction par précession des électrons en mode tomographie         | 77        |
| Préparation des échantillons   | 78        |

---



## 2.1 Synthèse des substrats céramiques polycristallins

### 2.1.1 Généralités sur les matériaux céramiques

Le terme « céramique » a pour origine le mot grec « keramikos », qui signifie « argile cuite ». C'est le premier matériau que l'homme a fabriqué par transformation de matières premières. En effet, la technologie céramique est une technique millénaire puisque la fabrication de poteries en modelant et en cuisant l'argile était pratiquée par les civilisations les plus anciennes, environ 15 000 ans avant notre ère.

Les procédés de cet art n'ont que très peu changé : une pâte est mise en forme puis un traitement thermique approprié permet d'aboutir à un objet céramique (pièce consolidée). Selon la composition de la pâte et les modalités de cuisson, les céramiques présenteront des propriétés et des couleurs particulières.

Les céramiques sont par définition des matériaux non organiques, non métalliques, obtenus par l'action de fortes températures.[124] Le domaine des céramiques est aussi lié à celui des ciments et des poteries, dont les découvertes sont lointaines. Mais aujourd'hui, l'industrie céramique s'est largement étendue et diversifiée. Ces matériaux sont dorénavant utilisés dans toute l'industrie métallurgique (ex : meules, papiers abrasifs, hauts fourneaux), la construction (ex : briques, tuiles, carrelages), les « produits blancs » (ex : sanitaires, vaisselle), l'industrie électronique (ex : condensateurs, matériaux piézoélectriques), la médecine (ex : prothèses chirurgicales et dentaires), etc.

On distingue donc deux branches dans l'industrie des céramiques. Les céramiques traditionnelles, qui sont issues de matières premières naturelles (argile, feldspath, kaolin, quartz), restent les plus répandues dans tous les domaines. Les céramiques modernes ou technologiques correspondent quant à elles aux nouveaux matériaux à base de composés minéraux simples ou complexes, comme les oxydes, les carbures, les borures, les nitrures, ou même les composites. Elles sont apparues pour développer des matériaux plus fiables, plus performants, et peuvent nécessiter l'utilisation de nouvelles technologies d'élaboration. Celles-ci requièrent parfois de nouveaux procédés de fabrication, qui ne sont pas utilisés pour les argiles.

Les céramiques sont employées différemment selon les fonctions et les qualités qu'elles présentent. Elles possèdent certains avantages : les matières premières utilisées pour leur confection sont généralement relativement disponibles et peu chères, elles résistent à des températures particulièrement élevées et elles présentent des propriétés qui peuvent être très intéressantes, qu'elles soient optiques, électriques, isolantes, chimiques, magnétiques, thermiques, thermomécaniques, supraconductrices, etc.[124, 125] Toutefois, leur principal défaut est leur plus ou moins grande fragilité, même si elles peuvent être rendues plus résistantes en modifiant les compositions et/ou les procédés de fabrication.[126]

## 2.1.2 Etapes de synthèse

Les céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est-à-dire qu'ils sont formés d'une multitude de petits cristaux, que l'on appelle grains, séparés les uns des autres par des joints de grains. Chaque grain peut lui aussi être composé d'un ou plusieurs éléments monocristallins, que l'on appelle cristallites. Dans les céramiques, deux types de structures sont impliqués, à des échelles différentes. Le premier, à l'échelle atomique, concerne le type de liaisons et la structure cristalline. Le second, à une échelle plus large, est la microstructure. Elle fait référence à la nature, la quantité et la distribution des éléments structuraux ou des phases présentes dans la céramique. La composition chimique, dépendant de la préparation, les propriétés, intrinsèques au matériau, et la microstructure sont ainsi trois paramètres interconnectés susceptibles d'être modifiés pour optimiser les propriétés souhaitées des céramiques. Les céramiques peuvent être fabriquées via une multitude de méthodes.[126] L'objectif est l'élaboration, à partir de matières premières choisies, d'un produit solide avec la forme et la microstructure désirées.

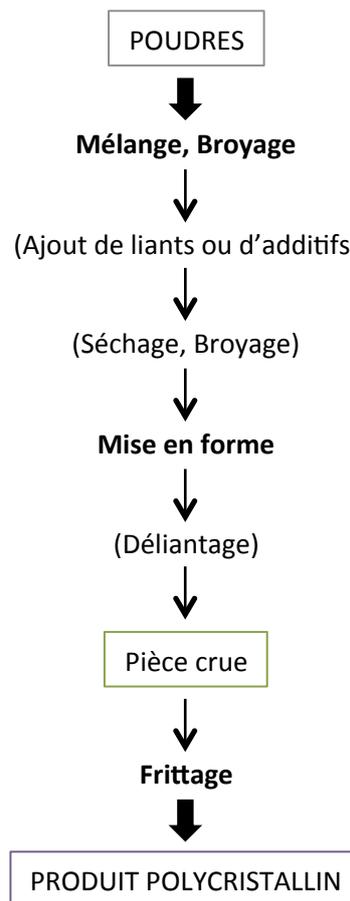


FIGURE 2.1 – Etapes de synthèse de céramiques polycristallines

Les méthodes de fabrication les plus courantes peuvent être réparties en trois groupes, selon qu'elles impliquent des matières premières sous forme gazeuse, liquide ou solide. Dans cette thèse, nous ne nous intéresserons qu'à cette dernière, à savoir la fabrication de céramiques par voie solide. Cette voie implique la production d'une pièce céramique à partir d'un assemblage

de solides finement divisés, c'est-à-dire des poudres, sous l'action de la chaleur. La **FIGURE 2.1** retrace les grandes étapes de la fabrication d'une céramique par cette méthode. Les matières premières sont tout d'abord choisies et pesées en fonction de la stœchiométrie souhaitée. Le mélange de poudres est ensuite broyé puis mis en forme par pressage. Préalablement à cette étape, des additifs organiques peuvent être ajoutés afin d'améliorer la tenue du cru (pièce avant cuisson), mais aussi la coulabilité de la poudre au pressage. Après un traitement thermique de déliantage, la pièce est ensuite frittée.

Ainsi, le procédé de fabrication peut être divisé en deux grandes parties : les étapes antérieures au frittage de la pièce crue et celles se déroulant pendant le frittage lui-même. Auparavant les céramistes s'intéressaient en majorité aux processus ayant lieu pendant le frittage, mais il est aussi indispensable de porter attention à la synthèse des poudres et aux méthodes de mise en forme. En effet, la qualité du compact granulaire (pièce crue) conditionnera en grande partie la qualité et l'homogénéité du fritté. Chaque étape du procédé de fabrication doit donc être optimisée si l'on veut obtenir les propriétés spécifiques requises pour la céramique désirée. Les différentes étapes d'élaboration d'une céramique sont précisées plus en détail ci-après.

### 2.1.3 Synthèse des poudres

Le plus souvent, le procédé de fabrication de céramiques commence à partir de poudres disponibles commercialement. Parfois, il est nécessaire de synthétiser ses propres poudres, mais en pratique, le choix d'une méthode de préparation de poudres dépend du coût de production et de sa capacité à fournir une poudre avec les caractéristiques souhaitées. Parmi les techniques envisagées, on peut citer la synthèse par sollicitation mécanique (mécano-synthèse) ou encore la méthode par réaction à l'état solide. Nous allons nous intéresser ici à cette dernière méthode, utilisée au laboratoire CRISMAT pour les matériaux oxydes.

Les céramiques techniques doivent posséder des propriétés spécifiques, leur composition chimique et leur microstructure doivent donc être bien contrôlées. Les poudres de départ doivent ainsi être de bonne qualité. Les caractéristiques les plus importantes des poudres, reliées aux propriétés désirées, sont regroupées **TABLE 2.1**.

La préparation de telles poudres débute donc par une étape de broyage, afin d'obtenir une taille de particules appropriée. Celle-ci s'opère à l'aide d'un broyeur à billes planétaire ou par attrition. La division des particules se fait par compression, chocs et frictions entre les particules et les billes en mouvement. La taille des particules obtenue peut ainsi aller de 10  $\mu\text{m}$  environ jusqu'à seulement une fraction de micromètre. Bien que paraissant simple, cette technique de broyage est en réalité plus complexe, et n'obéit pas véritablement à un modèle théorique. En effet, le taux de broyage dépend d'un grand nombre de facteurs, incluant les paramètres du broyage, les propriétés du bol de broyage, et les propriétés des particules à

| Caractéristiques des poudres          | Propriétés désirées               |
|---------------------------------------|-----------------------------------|
| Taille des particules                 | Fine ( $< 1 \mu\text{m}$ )        |
| Distribution de taille des particules | Monomodale et étroite             |
| Forme des particules                  | Sphérique                         |
| Etat d'agglomération                  | Pas (ou très peu) d'agglomération |
| Composition chimique                  | Très grande pureté                |
| Phases présentes                      | Phase unique                      |

TABLE 2.1 – Propriétés désirées pour les poudres destinées à la fabrication de céramiques techniques [124, 126]

broyer.

Généralement, les broyeurs planétaires fonctionnant à basse vitesse contiennent des grosses billes parce que la majorité de l'énergie fournie aux particules se présente sous forme d'énergie potentielle. A l'inverse, les broyeurs fonctionnant à haute vitesse contiennent des petites billes, et l'énergie se trouve sous forme cinétique. Néanmoins, pour une taille de billes de broyage donnée, le matériau constituant les billes doit être le plus dense possible (souvent des billes d'agate). Concernant le broyage par attrition, les poudres sont introduites dans un bol avec des petites billes de zircon (de diamètre 2 mm), suivant les proportions  $60 \text{ cm}^3$  de billes pour 10 g de poudre, en milieu liquide (eau, éthanol, etc.). Le mouvement des billes généré par les pales en rotation permet d'obtenir une taille de particules plus fine et plus homogène, grâce à l'action de cisaillement (principalement) induite par les billes. Le liquide est ensuite évaporé par chauffage sous lampe infra-rouge.

La taille des bols de broyage est également un facteur important. Les petits sont généralement plus performants que les grands. En supposant que le taux de broyage dépende du nombre de points de contact entre les billes et la poudre, et que ce nombre de points dépend de la surface des billes, le taux de broyage croît donc inversement avec le rayon des billes. La taille des particules est un autre facteur à prendre en compte, car le taux de broyage décroît aussi quand la taille des particules diminue. Donc plus les particules sont fines, plus il devient difficile d'obtenir une réduction de leur taille. Enfin, il est important que le bol de broyage soit chimiquement inerte, afin qu'il ne réagisse pas avec les particules à l'intérieur.

Souvent, l'étape de broyage se fait simultanément avec l'étape de mélangeage des pré-curseurs. Ainsi, les poudres sont pesées dans les conditions stœchiométriques, et mélangées/broyées comme décrit ci-dessus. Le mélange est ensuite récupéré et séché, puis désaggloméré manuellement dans un mortier. Une phase de réactions chimiques en phase solide est ensuite réalisée, dans laquelle les réactifs (précurseurs) sont chauffés pour produire un nouveau solide. Cette procédure est communément utilisée pour la production de poudres oxydes à partir de carbonates, hydroxydes, nitrates, sulfates et autres sels de métaux. Cette méthode, impliquant la décomposition de solides ou la réaction chimique entre solides est, dans la littérature céramique, désignée sous le nom de calcination, ou synthèse par réaction à l'état solide

(FIGURE 2.2). Elle s'opère aisément en insérant le mélange de poudres dans un four, à la température nécessaire à la réaction. Toutefois, la durée de la calcination doit être optimisée, pour que la réaction soit complète. Enfin, il est important de noter que pour certaines compositions, qui nécessitent une taille de particules relativement homogène et fine favorable à une bonne réaction, un broyage par attrition est préférable.

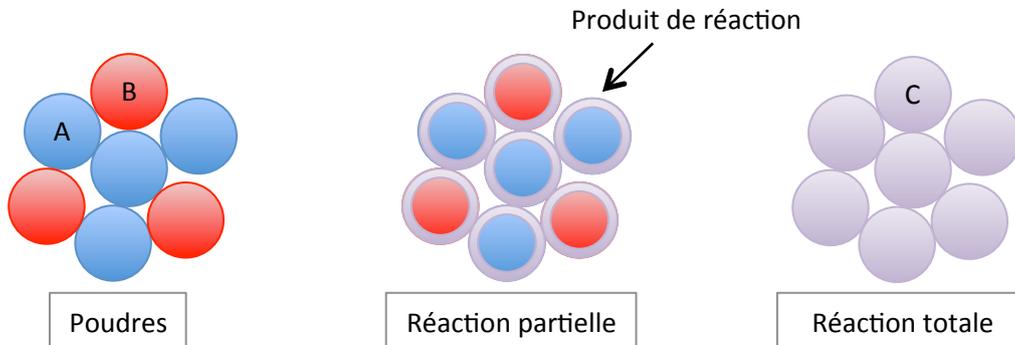


FIGURE 2.2 – Schématisation de la réaction en phase solide entre deux poudres A et B, selon la réaction  $A + B \rightarrow C$  [126]

#### 2.1.4 Mise en forme des poudres

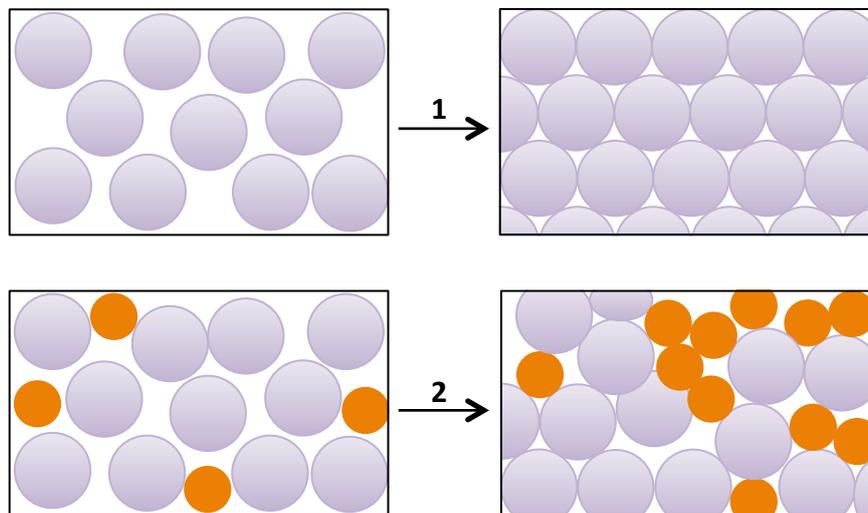


FIGURE 2.3 – Différents schémas de compaction de particules de poudre [126]

Il est ensuite nécessaire de mettre en forme les poudres en les compactant afin d'obtenir la forme désirée. Il est donc nécessaire de presser les poudres de façon à densifier la pièce, le but étant d'obtenir une densité homogène dans tout le matériau. En effet, des variations de densité conduiront à des hétérogénéités dans la céramique finale, qui affecteront les propriétés. La FIGURE 2.3 retrace les différents schémas de compaction. Pour un système dont la distribution granulométrique est mono-dispersée (une seule taille de particules), on obtiendra par pressage une structure compacte (compacité de 74 %), correspondant au schéma 1. En revanche, pour un

système avec une distribution réelle et relativement large, la compacité de la pièce augmentera par fragmentation des agglomérats et remplissage des interstices par des particules plus petites (2).

Nous discuterons ici de deux méthodes mécaniques de compaction des poudres, méthodes les plus largement utilisées dans l'industrie céramique. Notons qu'il est parfois nécessaire d'inclure des additifs au sein des poudres, pour par exemple améliorer une propriété, ou même des liants pour favoriser la tenue de la pièce. Les liants se présentent typiquement sous la forme de longues chaînes de polymères qui servent à renforcer la pièce crue en formant des ponts entre les particules.

### **Pressage uniaxial**

La compaction des poudres dans un moule permet d'obtenir rapidement des formes simples avec les dimensions appropriées. Toutefois, la pression appliquée aux poudres n'est pas uniformément répartie à cause de la friction entre les particules et les bords du creuset utilisé, et entre les particules elles-mêmes. L'agglomération possible des poudres combinée avec la transmission non uniforme de la pression appliquée mène à des variations dans la densité de la pièce crue. Ainsi, pour minimiser les variations de densité, le pressage uniaxial n'est utilisé que pour la production de formes simples comme les pastilles, avec un ratio hauteur/diamètre inférieur à 0,5 – 1.

Au cours du pressage, la poudre subit donc simultanément une compaction et une mise en forme. Le dispositif est composé de deux pistons au-dessus et en dessous du moule, avec uniquement un mouvement vertical du piston haut autorisé. Après le remplissage du moule, la structure du système contient de larges espaces entre les particules, mais qui restent tout de même inférieurs à la taille de ces particules.

De nombreux facteurs influencent la compaction des particules lors d'un pressage uniaxial. Parfois, des défauts apparaissent à l'intérieur de la pièce. Mais il est possible de les réduire, notamment en utilisant un liant permettant d'augmenter la tenue de la poudre compactée, mais aussi la coulabilité des poudres au cours de la mise en forme.

### **Pressage isostatique**

La compaction isostatique implique l'application d'une pression hydrostatique uniforme à la poudre, disposée à l'intérieur d'un matériau flexible et étanche. Ici, la poudre aura été préalablement compactée sous forme de pastille avec une presse uniaxiale. Elle est ensuite insérée à l'intérieur d'un sachet fermé (en caoutchouc, polymère, etc.), dans lequel le vide primaire a été réalisé. Ce sachet, contenant la pastille, est ensuite submergé dans de l'huile ou de l'eau, à l'intérieur d'un conteneur hermétique. Le fluide est ensuite mis sous pression, et

transmet celle-ci au compact granulaire.

En comparaison du pressage uniaxial, la formation de défauts dans les matériaux pressés de façon isostatique est beaucoup moins importante, puisque la pression est appliquée uniformément autour de l'échantillon. Ceci induit donc également une uniformisation dans la densité du matériau. En revanche, une attention particulière doit être portée lors du retrait de la pression. En effet, ce retrait ne doit pas être trop brusque pour éviter les phénomènes de fracture du matériau.

## 2.1.5 Frittage

### Généralités sur le frittage

Le frittage est un procédé de fabrication de pièces consistant à chauffer une poudre compactée sans la mener jusqu'à la fusion. Sous l'effet de la chaleur, les grains de poudre se soudent entre eux par diffusion atomique, ce qui augmente la cohésion de la pièce en réduisant la porosité.

Le frittage permet de maîtriser la densité de la matière. En effet, en adaptant le cycle thermique, il est possible de contrôler la taille des grains et la densité du matériau. Cette étape conduit également à l'obtention de matériaux durs, inertes chimiquement et thermiquement, mais souvent fragiles, avec un certain contrôle de la porosité. Les dimensions des pièces produites sont également maîtrisées puisque le phénomène de retrait est relativement prévisible (entre 12 et 20 %).

Le frittage peut être décrit comme la consolidation d'un matériau, obtenue en minimisant l'énergie du système grâce à un apport d'énergie (thermique, mécanique, etc.), mais sans fusion d'au moins un des constituants. Il est dirigé par la réduction de l'énergie libre de surface, apparaissant quand des interfaces solide-vapeur de haute énergie (la surface des particules de poudre) sont remplacées par des interfaces solide-solide de plus basse énergie (les joints de grains). Ce procédé de frittage peut être divisé en trois étapes - initiale, intermédiaire et finale - qui sont définies en termes de changements physiques (par exemple la taille des grains) ou de variations des propriétés physiques (la densité relative par exemple).

La densification des poudres compactées fait appel à un transfert de masse. La matière est ainsi transportée par diffusion atomique ou transport en phase vapeur de l'intérieur des grains (densification) ou de la surface de ces derniers vers les cous (ponts formés entre les particules au cours du frittage). La **FIGURE 2.4** présente deux particules en cours de frittage, avec la formation du pont.

Plus précisément, six mécanismes distincts permettent d'expliquer le frittage : trois densifiants, et trois non densifiants. La **TABLE 2.2** présente les caractéristiques de ces différents

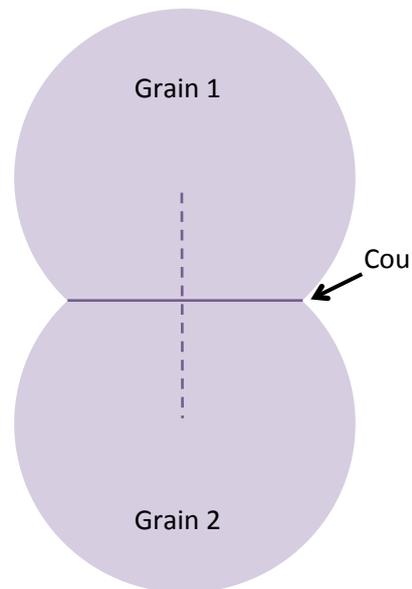


FIGURE 2.4 – Formation de cous entre deux particules au cours du frittage

mécanismes, schématisés FIGURE 2.5. De nombreux modèles théoriques permettent de déterminer le mécanisme de frittage prédominant dans un cas précis, mais que nous ne détaillerons pas ici.[127, 128, 129, 130, 131, 132]

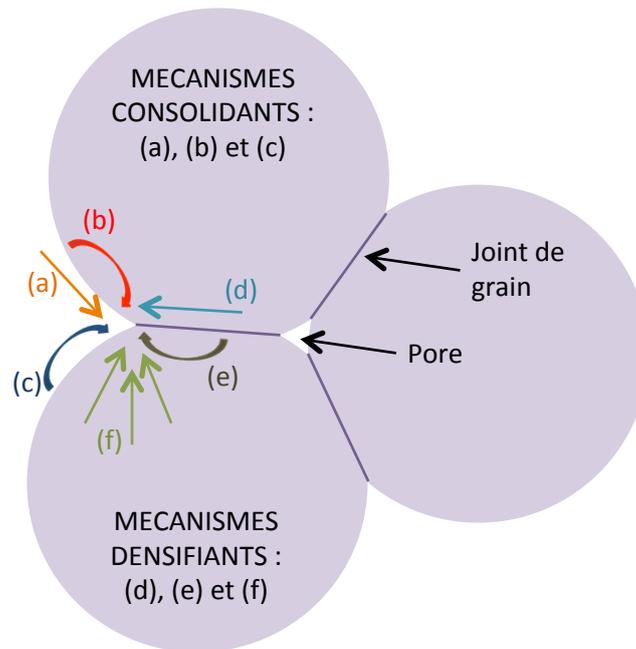
| Mécanisme                              | Source de matière | Puits de matière | D | ND |
|--|-------------------|------------------|---|----|
| (a) Diffusion de surface               | Surface           | Pores/Cous       |   | X  |
| (b) Diffusion en volume                | Surface           | Pores/Cous       |   | X  |
| (c) Transport en phase vapeur          | Surface           | Pores/Cous       |   | X  |
| (d) Diffusion par les joints de grains | Joints de grains  | Cous             | X |    |
| (e) Diffusion en volume                | Joints de grains  | Pores/Cous       | X |    |
| (f) Ecoulement visqueux                | Volume            | Pores            | X |    |

TABLE 2.2 – Mécanismes de frittage dans les solides polycristallins (D = densifiant, ND = non densifiant) [126]

A basse température, la consolidation (mécanismes non densifiants) prédomine en général sur la densification, ce qui empêche l'obtention de hautes densités. Pour promouvoir la mobilité des atomes, la poudre compactée est chauffée à hauteur d'une fraction significative de sa température de fusion. Pour les oxydes en phase simple, cette fraction correspond à  $\sim 75\%$  de leur température de fusion.

La température et le taux de densification sont aussi affectés par la taille des particules présentes. Ainsi, plus elles sont fines, plus la densité désirée sera atteinte pour des températures plus basses. En effet, les petites particules présentent une plus grande surface par rapport à leur volume, donc une plus grande force motrice pour la densification (excès d'énergie de surface), ce qui peut diminuer la température requise pour densifier.

La taille des grains d'une céramique frittée influence aussi ses propriétés. Comme le proces-



**FIGURE 2.5** – Schématisation des mécanismes de frittage des solides polycristallins, qui sont soit consolidants - (a) Diffusion de surface, (b) Diffusion en volume à partir de la surface et (c) Transport en phase vapeur - soit densifiants - (d) Diffusion par les joints de grains, (e) Diffusion en volume à partir des joints de grains et (f) Ecoulement visqueux

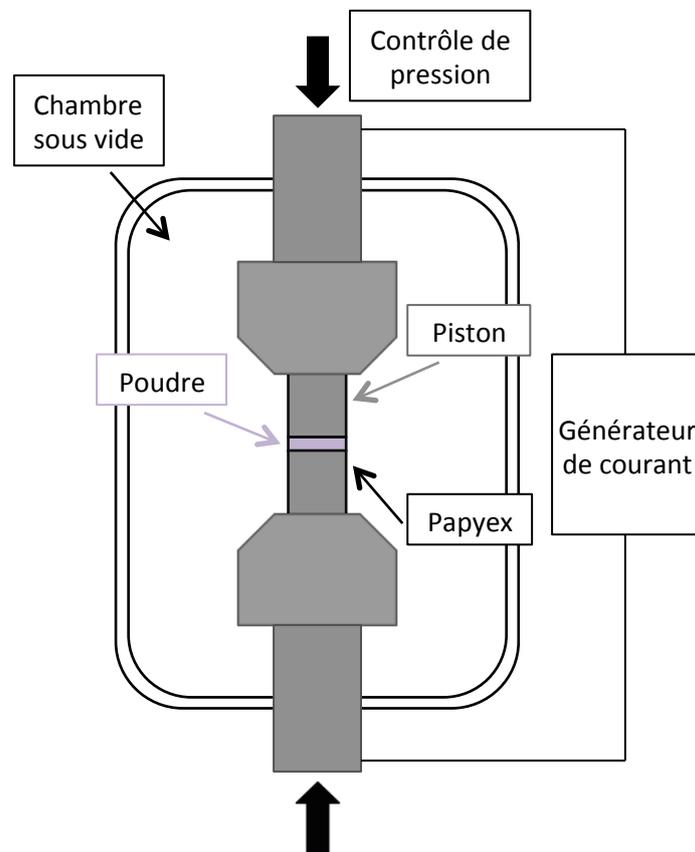
sus de densification, le grossissement des grains est aussi dirigé par une réduction de l'énergie de surface. En effet, l'élimination des joints de grains (interface solide-solide) dans les solides denses est moins favorable énergétiquement que l'élimination des surfaces libres (interfaces solide-vapeur) dans les composés poreux. Le grossissement des grains peut être optimisé en changeant la durée et la température du frittage, afin d'obtenir une taille de grains particulière.

Pour effectuer l'étape de frittage d'une pièce crue, mise en forme par pressage uniaxial ou par pressage isostatique, celle-ci est insérée dans un four pouvant atteindre de hautes températures. La première étape est l'évaporation du liant, qui s'effectue autour de 400 °C. Cette étape est particulièrement importante afin de ne pas perturber l'homogénéité et la cohésion mécanique du matériau (le déliantage doit être un processus lent). Les grandes caractéristiques à prendre en compte lorsqu'on fritte une pièce crue sont donc la température, la durée, mais aussi les rampes de montée et de descente en température. En effet, celles-ci doivent être ajustées pour permettre un grossissement optimal des grains, et donc une densification maximale.

Dans notre cas, pour la fabrication de substrats céramiques polycristallins qui seront par la suite analysés par microscopie, il y a nécessité d'obtenir des pièces les plus denses possibles. Une méthode préférable au pressage uniaxial ou isostatique est donc employée, qui combine à la fois le pressage et le frittage du matériau : le Spark Plasma Sintering. Notons que les cibles utilisées pour le dépôt des films minces sont également synthétisées de cette manière.

### Frittage « flash » par Spark Plasma Sintering (SPS)

Après un pressage uniaxial ou isostatique, on n'obtient que des pièces crues, qu'il faudra densifier et consolider par la suite sous l'effet d'une température élevée (étape de frittage en four). Avec la technique du Spark Plasma Sintering, ou SPS, ces deux étapes de pressage et frittage ont lieu simultanément, c'est-à-dire qu'on obtient directement l'objet final. Ce procédé met en jeu l'application d'un faible voltage, d'un courant pulsé de haute densité et d'une pression uniaxiale. L'importance de cette méthode pour la consolidation de poudres est prouvée par le grand nombre de publications réalisées ces dix dernières années.[133, 134] Les avantages de cette technique incluent l'obtention de très hautes densités dans un temps très court et l'utilisation de températures de frittage plus basses comparées à celles utilisées lors d'un frittage traditionnel en four. Le frittage SPS est de type « flash », c'est-à-dire qu'il est possible d'atteindre la température maximale désirée en quelques minutes. La **FIGURE 2.6** présente schématiquement le dispositif du SPS.



**FIGURE 2.6** – Schéma de l'appareillage SPS

Au laboratoire CRISMAT, l'appareil utilisé est un modèle HP D 25/1 de la société Fine Ceramics Technologies. Celui-ci permet de délivrer un courant électrique pouvant atteindre 10 kA, pour une tension maximale de 10 V, et l'objectif est de favoriser la densification. Le mécanisme de ce procédé, particulièrement son action sur la haute densification des matériaux, reste encore mal compris.[135, 136] Il est généralement admis que, dans la phase initiale du

procédé de frittage, le courant pulsé génère un chauffage par effet Joule rapide entre les particules de poudre. L'action combinée de ce courant électrique et du chauffage serait à l'origine de la formation d'un gaz (potentiellement ionisé) entre les particules. Ce mécanisme permettrait un « nettoyage » des particules et une activation du processus de frittage.[137]

Le SPS utilise donc un courant électrique pulsé combiné à un chauffage rapide et à l'application d'une pression externe, de façon à atteindre un frittage optimal dans un temps très court.[138] La poudre est directement introduite dans un moule en graphite, souvent de forme cylindrique. L'utilisation de graphite comme matériau pour fabriquer le moule et les pistons limite la pression appliquée pendant le frittage à 100 MPa. L'intérieur de ces matrices en graphite est recouvert de Papyex (papier de graphite), qui permet d'éviter la mise en contact de la poudre à fritter avec le moule (pour empêcher une éventuelle pollution ou réaction de la poudre), et qui induit un meilleur démoulage de la pièce après frittage. Le dispositif est introduit dans la chambre du SPS, mise sous atmosphère contrôlée : soit sous vide primaire ( $10^{-2}$  mbar), soit sous atmosphère neutre (qui permet d'éviter l'oxydation lors du chauffage). Le procédé commence par une activation initiale, en appliquant un courant alternatif qui traverse le dispositif en graphite et l'échantillon, ce qui permet d'atteindre des vitesses de chauffe très élevées. Lorsque l'activation optimale est atteinte, la densification peut s'opérer, sous l'effet de la pression uniaxiale appliquée. La décharge électrique est généralement obtenue en appliquant une tension d'environ 30 V et un courant de 600 – 1000 A. Si on utilise un courant pulsé, la durée de chaque impulsion peut varier entre 1 et 300 ms, mais le temps total de frittage dépend cependant du type de matériau à fritter. Normalement, les poudres conductrices sont chauffées par effet Joule, alors que celles isolantes sont chauffées par transfert de chaleur à partir du moule et des pistons.

Les décharges électriques créant un plasma, les couches de surface des particules de poudre sont sujettes à des modifications de composition. Ce processus favorise le retrait et l'élimination des couches oxydes et des impuretés qui sont présentes sur la surface depuis la synthèse des poudres. La pression externe appliquée aux particules de poudre, combinée aux décharges électriques, provoque un phénomène de diffusion par les ponts créés entre les particules par le plasma. Le transfert de masse entre ces particules s'accélère, puisque de forts gradients de température se créent entre le cœur des particules et leur surface.

Dans la phase initiale du processus de frittage, quand une pression extérieure minimale est appliquée pour former des contacts entre les particules, la pièce compactée présente beaucoup de porosité. Avec l'augmentation de température, le taux de mouvement des joints de grains augmente. Les pores, attachés aux joints de grains, agissent comme des barrières réduisant la surface totale de ces joints de grains. Pendant l'étape de chauffage, la diffusion de surface (consolidation) est un procédé actif à cause de la faible énergie d'activation requise pour ce type de diffusion. Lorsque la température augmente, quand les décharges électriques créent

des points de contacts entre les grains, la diffusion de surface diminue pour laisser place aux mécanismes de densification proprement dits.

De nombreux paramètres peuvent donc être ajustés lors d'un frittage par SPS, pour obtenir une taille de grains, une densité et des propriétés particulières : la température de frittage, le temps du palier de frittage, la vitesse de montée en température, la charge appliquée, la vitesse de refroidissement et le moment d'application de la pression.

### 2.1.6 Finition et polissage

Dans cette thèse, les céramiques obtenues sont utilisées comme substrats pour le dépôt de films minces. Il est donc nécessaire de les préparer préalablement. Une fois l'étape de frittage terminée, la pastille de céramique doit donc encore subir quelques étapes de finition. En effet, la surface des substrats doit être soigneusement polie. Cette interface film-substrat, zone critique de dépôt, doit être de très bonne qualité pour favoriser l'épithaxie, la croissance et l'adhérence du film.

Tout d'abord, la pastille de céramique est coupée de façon à obtenir un substrat à la dimension désirée, à l'aide d'une tronçonneuse de précision, STRUERS Secotom 50, utilisant une meule en diamant. Ensuite, le substrat ainsi défini doit encore être poli afin de présenter une surface la plus plane possible. L'étape initiale est un polissage manuel à l'aide d'un papier abrasif en carbure de silicium, dont les tailles de grains peuvent aller jusqu'à 5  $\mu\text{m}$ . Ensuite, un polissage automatique est réalisé sur des disques abrasifs composites avec des solutions diamantées dont la taille des grains peut atteindre le micromètre. Enfin, une dernière étape de polissage est requise pour certains matériaux afin d'obtenir une qualité de surface optimale. Celle-ci est réalisée par un polissage actif à la silice colloïdale qui produit une surface sans aucune rayure ni déformation. L'action de polissage est obtenue à la fois par traitement chimique et mécanique. Toutefois, cette dernière étape n'est pas réalisable pour tous les matériaux, puisqu'il arrive que certains réagissent avec la silice.

Une étape de finition peut encore être ajoutée afin de mieux distinguer les grains présents à la surface du substrat. Cette étape de révélation des joints de grains (ou « etching » en anglais), peut se faire selon deux grandes techniques. La révélation thermique se fait en chauffant la céramique à une température inférieure à sa température de frittage (typiquement 1200 °C), ce qui provoque un arrondissement des joints de grains, qui vont être plus faciles à discerner au microscope par exemple. La révélation chimique se fait en plongeant le substrat dans une solution d'acides (par exemple HF/HNO<sub>3</sub>), qui va réagir légèrement avec la surface et ainsi mettre en évidence les joints de grains. Le temps de révélation des joints de grains doit cependant être optimisé en fonction de la technique employée, du matériau concerné et des applications pour lesquelles il est destiné.

## 2.2 Synthèse des films minces

### 2.2.1 Généralités sur la croissance de films minces

Un film mince est une fine pellicule, de quelques nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur, d'un matériau déposé sur un autre matériau, que l'on appelle substrat. L'intérêt réside dans l'utilisation des propriétés structurales du substrat pour influencer, voire imposer, la croissance du matériau déposé. Dans ce cas, même si les propriétés du matériau déposé sont bien connues dans son état massif, il est possible de les modifier en utilisant les effets induits par la contrainte du substrat. De ce fait, l'obtention de phases métastables devient possible, puisque le substrat impose au film une structure particulière. Il est aussi possible, selon le film mince déposé, de modifier les propriétés du substrat (comme dans le cas des panneaux photovoltaïques, par exemple). La réalisation et la stabilisation des films minces peuvent ainsi se faire selon plusieurs méthodes, qui présentent chacune des avantages et des inconvénients selon le substrat employé et le matériau à déposer.

#### Les différentes techniques de dépôt

Différentes méthodes de dépôt existent, qui peuvent être qualifiées de dépôts par voie chimique ou physique. Parmi les techniques chimiques, on trouve l'évaporation thermique ou encore le dépôt sous atmosphère réactive. Les méthodes de dépôt sous plasma, comme l'ablation laser pulsé, sont en revanche des techniques de dépôt par voie physique. Le choix de la technique de dépôt à employer dépend de la taille et de la nature du substrat, de l'épaisseur et de la nature du film désiré, des applications, mais doit aussi tenir compte de facteurs économiques ou environnementaux.

L'évaporation thermique consiste à placer le matériau à évaporer, que l'on appelle la charge, dans une enceinte sous vide et à le porter à la température voulue. Le chauffage s'effectue soit par effet Joule par l'intermédiaire d'un filament, soit par bombardement électronique direct de la charge. Cette deuxième possibilité présente l'avantage de pouvoir augmenter de façon significative la température d'évaporation. L'épitaxie par jets moléculaires, ou MBE (pour « Molecular Beam Epitaxy » en anglais), est un exemple de cette technique d'évaporation. Celle-ci est généralement associée à des moyens de caractérisation *in-situ* qui permettent de contrôler la qualité chimique et structurale des dépôts, comme le RHEED (pour « Reflection High-Energy Electron Diffraction »), l'XPS (pour « X-ray Photoelectron Spectrometry ») ou encore la diffraction des rayons X. Employée majoritairement pour la synthèse de films semi-conducteurs, notamment pour le composé GaAs,[139, 140, 141] elle permet en outre d'obtenir des films monocristallins et de les réaliser à basse température (400 à 600 °C environ), contrairement aux techniques de dépôt sous atmosphère réactive.

Les méthodes de dépôt sous atmosphère réactive sont regroupées sous l'acronyme CVD (pour « Chemical Vapor Deposition »).[142] Pour ces techniques, dont le dispositif expérimental n'est pas très éloigné de celui de l'évaporation thermique, des précurseurs gazeux de type halogènes sont injectés dans la chambre de dépôt. Il y a tout d'abord homogénéisation du mélange gazeux, puis les espèces sont décomposées thermiquement avant d'être déposées sur le substrat. Cette méthode présente les avantages d'obtenir une croissance de très bonne qualité et de pouvoir couvrir des surfaces importantes (jusqu'au mètre carré pour des applications industrielles particulières). Cependant, la température élevée nécessaire à la décomposition des précurseurs inorganiques limite le choix des substrats. Des précurseurs organiques (qui ont une température de décomposition sensiblement plus faible) sont donc employés, conduisant aux techniques dites de la MOCVD (pour « Metal Organic Chemical Vapor Deposition »), utilisée surtout pour la synthèse de matériaux supraconducteurs ou multiferroïques,[143, 144] ou de la PECVD (pour « Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition »), qui permet quant à elle de réduire considérablement la température de dépôt grâce à l'utilisation combinée de précurseurs organiques et d'un plasma qui les décompose.

Enfin, les méthodes de dépôt sous plasma combinent l'utilisation d'un vide poussé et l'introduction d'un gaz réactif. Les deux techniques de dépôt sous plasma les plus largement utilisées sont la pulvérisation cathodique et l'ablation laser pulsé (PLD, pour « Pulsed Laser Deposition »). Le principe de la pulvérisation cathodique consiste à bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (l'argon principalement), afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ceux-ci se déposent alors sur le substrat qui joue le rôle d'anode. L'application d'une tension de quelques kilovolts entre l'anode et la cathode provoque une décharge auto-entretenu si la pression de gaz est suffisante (entre 10 et 500 mTorr). Cette technique permet notamment de faire des dépôts d'éléments réfractaires comme le tungstène, qui seraient impossibles à réaliser par les méthodes d'évaporation.

La PLD présente quant à elle des qualités spécifiques pour la croissance de films minces d'oxydes multiéléments.[145, 146, 147, 148] Développée au laboratoire CRISMAT avec l'avènement des matériaux supraconducteurs à haute température critique,[149, 150, 151] c'est cette méthode que nous avons retenue pour la préparation de nos films minces d'oxydes. La technique et son dispositif expérimental seront détaillés par la suite.

### **Les différents modes de croissance**

Comme nous l'avons déjà évoqué, la croissance d'un film se fait sur un substrat (qui peut être monocristallin ou polycristallin), dont les propriétés influencent de façon importante celles du matériau déposé. Ainsi, sa cristallinité, son orientation, sa structure ou même ses comportements électriques ou magnétiques sont autant de paramètres à prendre en compte pour optimiser la croissance du film. De plus, les interactions à l'interface entre le film et le substrat

vont principalement régir la dynamique du dépôt, entraînant des équilibres énergétiques et donnant lieu à différents modes de croissance.

La croissance d'un film mince sur un substrat se fait en trois étapes principales (FIGURE 2.7) :

1. Arrivée des premiers atomes (que l'on appelle *ad*-atomes) : chaque atome arrive à la surface du substrat où il subit un potentiel surfacique. On peut observer deux cas : soit adsorption de l'atome, soit désorption et renvoi dans l'atmosphère.
2. Formation des premiers îlots : lorsque plusieurs atomes ont subi la diffusion surfacique après adsorption, ils peuvent se regrouper autour d'un « défaut » à la surface du substrat. En effet, les *ad*-atomes doivent trouver un point d'accroche (défaut dans la structure cristalline, marche cristallographique sur le substrat) pour pouvoir adhérer à la surface. On observe donc une condensation en amas d'atomes, que l'on appelle des germes : c'est la nucléation.
3. Connexion entre les germes : c'est la croissance du film. Les prochains atomes se déposent sur les premiers et ainsi de suite, augmentant progressivement la taille des amas.

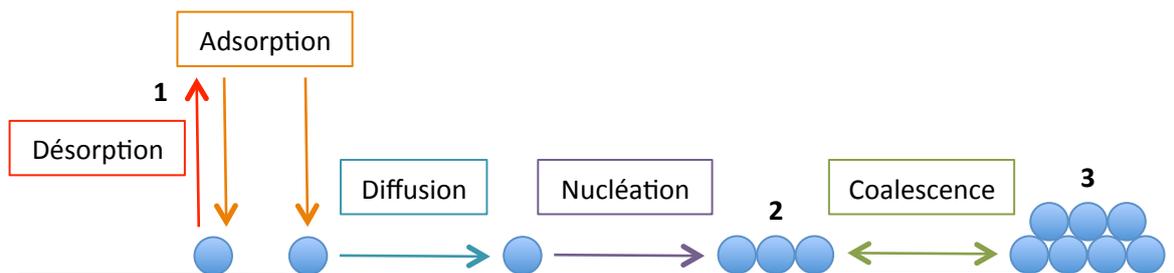


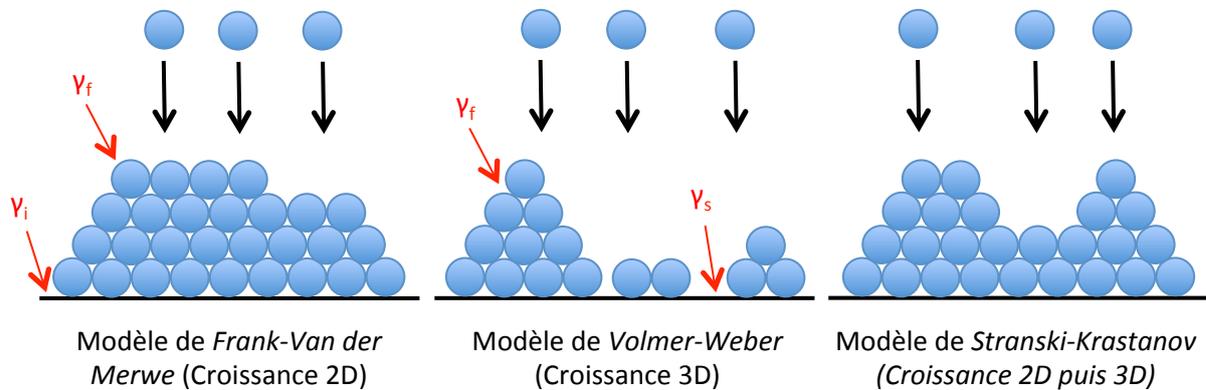
FIGURE 2.7 – Interactions surfaciques intervenant lors du dépôt d'un film mince

En pratique, il est préférable que le substrat ne présente pas de défaut dans sa structure cristalline, puisque ce défaut pourrait aussi se répercuter dans la structure du film. L'amorçage de la croissance s'effectue lorsque l'équilibre thermodynamique est favorisé dans le sens de l'adsorption des atomes, ce qui est réalisé grâce à la chaleur apportée par le chauffage du substrat. Ainsi, quand un atome arrive à la surface du substrat, il doit présenter une énergie suffisante pour faire face au potentiel surfacique, et donc être adsorbé. Après adsorption, il va diffuser avant de rejoindre les autres atomes pour former les îlots, selon l'équation de diffusion (2.1), [152] où  $D_s$  est la constante de diffusion de surface,  $D_0$  une constante tabulée dépendant de l'élément,  $E_a$  l'énergie d'activation,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

$$D_s(T) = D_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.1)$$

Mais, lors du dépôt d'un matériau sur un substrat, les atomes ne se répartissent pas obli-

gatoirement de façon uniforme à la surface de celui-ci. Expérimentalement, on peut observer trois modes de croissance, dépendants de l'équilibre énergétique mis en jeu, que l'on trouve schématisés sur la **FIGURE 2.8**.



**FIGURE 2.8** – Les différents modes de croissance d'un film mince

Le premier, idéal, est celui où le matériau se dépose couche atomique après couche atomique sur le substrat. C'est un mode de croissance bidimensionnel (2D), aussi appelé modèle de *Frank-Van der Merwe*, pour lequel l'énergie de surface totale du substrat,  $\gamma_f + \gamma_i$  (énergie du film plus énergie de l'interface), est plus faible que l'énergie de surface du substrat nu ( $\gamma_s$ ). Le film et le substrat sont donc très bien liés. Beaucoup de germes sont formés, et la surface obtenue après dépôt est très plane. Quand il n'y a pas de lien fort entre le substrat et le film, un mode de croissance tridimensionnel (3D) apparaît : il y a formation d'îlots. Le film ne recouvre pas de façon homogène le substrat puisque les interactions substrat-atome sont faibles. Dans ce cas, peu de germes coexistent et les surfaces obtenues sont rugueuses. Ce mode de croissance est décrit sous le nom de *Volmer-Weber*. Enfin, un mode de croissance mixte, dit de *Stranski-Krastanov*, peut apparaître. Pour celui-ci, la croissance commence en 2D puis se termine en 3D au-delà d'une certaine épaisseur.[153, 154]

### L'énergie de croissance

La diversité des modes de croissance réside essentiellement dans la différence entre les énergies des interfaces substrat-vapeur et amas-vapeur.[155] L'enthalpie libre de formation d'un amas  $\Delta G$  peut s'exprimer de la façon suivante, avec  $a$  et  $a'$  des constantes,  $r$  le rayon du germe,  $\Gamma$  l'énergie des interfaces,  $\Delta G_v$  la variation de l'enthalpie libre en volume lors de la formation des amas,  $c$  correspondant aux amas,  $s$  au substrat et  $v$  à la vapeur :

$$\Delta G = ar^2\Gamma(c - v) + a'r^2\Gamma(s - c) - a'r^2\Gamma(s - v) + ar^3\Delta G_v \quad (2.2)$$

Lors d'une croissance en 2D selon le modèle de *Frank-Van der Merwe*, la surface est

saturée, c'est-à-dire que la croissance a lieu couche atomique après couche atomique, la première couche ayant besoin d'être remplie avant d'en débiter une seconde, etc. L'énergie de l'interface substrat-vapeur est donc plus importante que la somme des énergies des interfaces substrat-amas et amas-vapeur :

$$a\Gamma(c - v) + a'\Gamma(s - c) \leq a'\Gamma(s - v) \quad (2.3)$$

Pour une croissance en 3D selon le modèle de *Volmer-Weber*, les atomes vont préférentiellement sur les amas existants plutôt que sur la surface libre du substrat. Il y a donc recouvrement de la surface par coalescence des amas. L'énergie de l'interface substrat-vapeur est donc plus petite que la somme des autres :

$$a\Gamma(c - v) + a'\Gamma(s - c) \geq a'\Gamma(s - v) \quad (2.4)$$

Le troisième mode de croissance, dit de *Stranski-Krastanov*, combine les deux modes précédents. La croissance débute comme pour le mode de *Frank-Van der Merwe*, couche atomique après couche atomique, mais lorsque l'énergie substrat-vapeur devient plus petite que la somme des autres énergies, la formation d'îlots devient favorable. La croissance continue donc selon le mode de *Volmer-Weber*. Ce changement de mode de croissance peut être induit par la relaxation de l'énergie élastique emmagasinée dans une structure contrainte.

La croissance en îlots est généralement néfaste car elle provoque des rugosités de surface trop importantes. L'objectif est donc de se rapprocher du modèle de *Frank-Van der Merwe*. En pratique, il est cependant difficile de calculer précisément les énergies de surface et des interfaces. Le mode de croissance ne peut donc pas être déterminé sur la base de ces seules informations, mais plutôt en utilisant des techniques complémentaires.

### La contrainte à l'interface film-substrat

Lors d'une synthèse de film mince, les atomes s'arrangent pour s'adapter à la structure du substrat. L'objectif est souvent d'obtenir une croissance que l'on qualifie d'épitaxiée, c'est-à-dire une croissance orientée du film par rapport au substrat, avec continuité du réseau cristallin à l'interface. Le substrat et le film doivent donc posséder un certain nombre de caractéristiques structurales communes, comme un paramètre de maille ou une structure cristallographique proches. L'interface film-substrat, zone critique de dépôt, doit être de très bonne qualité pour favoriser une bonne adhérence du film sur le substrat. On peut distinguer deux sortes d'épitaxie. On parle d'homo-épitaxie lorsque le matériau déposé est identique au substrat, ce qui est souvent utilisé pour créer une interface sans impureté avant le dépôt d'un autre matériau (comme dans le cas de SrTiO<sub>3</sub> pour les oxydes). L'hétéro-épitaxie, quant à elle, représente la

croissance d'un matériau sur un substrat de nature chimique différente. Dans ce cas, la bonne qualité de la croissance dépend entre autres du désaccord paramétrique existant entre le film et le substrat, c'est-à-dire de la différence entre les paramètres de maille dans le plan des deux matériaux. Ce désaccord de maille (ou « mismatch » en anglais), noté  $S$ , se définit comme suit, où  $a_f$  et  $a_s$  représentent respectivement les paramètres de maille dans le plan du film et du substrat :

$$S = \frac{a_f - a_s}{a_s} \quad (2.5)$$

Si  $S$  est positif, cela signifie que le paramètre de maille du film est supérieur à celui du substrat. On parle de film en compression. Dans le cas contraire, lorsque le paramètre du substrat est le plus important, on dit que le film est en tension. Selon les valeurs respectives des paramètres de maille du film et du substrat, différents états de contrainte du film apparaissent.[156, 157, 158]

Pour obtenir une bonne adhérence du film sur le substrat, les contraintes mécaniques doivent ainsi être minimisées. Le substrat doit également présenter un minimum de défauts (d'où le choix fréquent de substrats monocristallins), et les interactions film-substrat doivent être les plus fortes possibles. Au niveau de l'interface, la maille du film se déforme donc pour s'arranger sur celle du substrat. La cohérence est ainsi conservée par une contrainte appliquée à l'ensemble du film. Au-delà d'une certaine épaisseur critique, une relaxation des contraintes est généralement observée. Dans les conditions optimales de dépôt, le film cherche à minimiser le désaccord de maille dans le plan.

Un film est en réalité constitué de grains, qui peuvent être légèrement inclinés les uns par rapport aux autres, avec chacun une orientation cristalline particulière. Un film est dit texturé lorsque tous les grains présentent la même direction de croissance, mais entre le substrat et le film, les orientations des axes cristallins sont différentes. Dans le cas d'un film parfaitement épitaxié, tous les grains présentent la même direction de croissance, et les axes cristallins sont en accord avec ceux du substrat.

## 2.2.2 L'ablation laser pulsé

### Historique de la technique

L'utilisation de la méthode de l'ablation laser pulsé (PLD, pour « Pulsed Laser Deposition » en anglais) pour le dépôt de films minces est relativement récente. En effet, celle-ci n'a pu se développer qu'en parallèle au développement des lasers pulsés, notamment grâce à l'augmentation de leur puissance délivrée.[159, 160] Cette technique est actuellement l'une des plus répandues dans le domaine de la recherche fondamentale sur les films minces d'oxydes.

C'est en 1962 que, pour la première fois, un laser est utilisé pour exciter et vaporiser les atomes de la surface d'un matériau solide (Breech et Cross).[161] Quelques années plus tard, en 1965, le premier dépôt est réalisé grâce à ce laser au rubis (Smith et Turner).[162] Toutefois, le nombre de matériaux pouvant être déposés reste très réduit car la densité d'énergie dispensée par ce type de laser reste faible. Mais au cours des années 1970, et grâce au développement de la technologie des lasers pulsés (obtention d'impulsions relativement intenses et de très courte durée – de l'ordre de la nanoseconde), la gamme de matériaux déposables s'élargit.

En 1983, Zeitzev-Zatov et coll. montrent qu'il est possible de réaliser le dépôt d'oxydes de stœchiométrie complexe à partir de cibles de même stœchiométrie (par exemple dans le cas des pérovskites de type  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ).[163] Mais il a fallu attendre l'apparition des lasers Excimer (contraction de « excited » et « dimer ») pour permettre à l'ablation laser pulsé de prendre son essor. Les Excimer sont des lasers délivrant des radiations UV et dont l'énergie provient de la dimérisation de molécules diatomiques formées d'un atome de gaz rare et d'un atome d'halogène (par exemple KrF). Ces lasers particuliers ont permis la synthèse des supraconducteurs à haute température critique à base de cuivre (comme  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ),[164, 165] des matériaux présentant une magnéto-résistance colossale,[166, 167, 168] ou encore des semi-conducteurs dilués.[169, 170, 171] Cette technique simple permet de réaliser un transfert stœchiométrique de la matière de la cible vers le substrat, ce qui présente un grand avantage pour les matériaux multiéléments. De plus, le choix des matériaux à déposer est très vaste, puisqu'il n'est en fait limité que par l'absorption à la longueur d'onde du laser utilisé.

Cependant, cette technique présente de légers désavantages. En effet, dans une configuration classique, elle ne permet de faire des dépôts que sur de petites surfaces (de l'ordre du centimètre carré). De plus, on peut observer à la surface des films de légères imperfections en forme de gouttes (ou « droplets » en anglais) dues aux chocs des atomes pendant le dépôt ou à une imperfection dans la densité de la cible, et augmentant ainsi la rugosité de surface. Mais il semble possible de palier à ce phénomène en utilisant des lasers dits femto-secondes, pour lesquels la durée réduite de l'impulsion permet de diminuer la formation des imperfections et d'amoindrir l'échauffement de la cible.[172] Ainsi, à l'heure actuelle, l'ablation laser pulsé reste plutôt un outil de laboratoire de recherche qu'un outil industriel.

### Principe de l'ablation laser pulsé

L'ablation laser pulsé est une technique simple d'utilisation, qui consiste à focaliser un faisceau laser pulsé avec une certaine énergie sur une cible stœchiométrique constituée du matériau que l'on souhaite déposer, dans une enceinte sous atmosphère contrôlée. Au contact du laser, la cible se décompose pour former un plasma se présentant sous la forme d'une plume, dont les différents composants viennent se condenser sur le substrat chauffé et placé en vis-à-vis à une certaine distance. Ce processus est constitué de trois grandes étapes, schématisées

FIGURE 2.9 : [145]

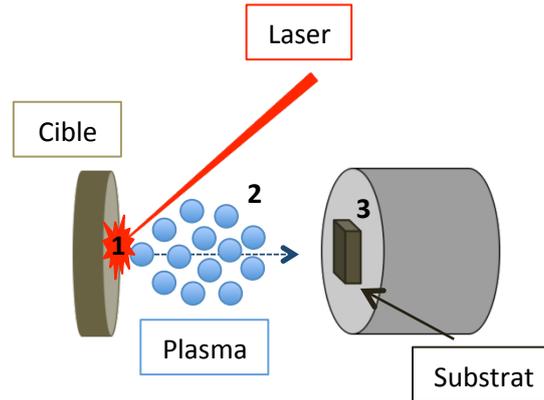


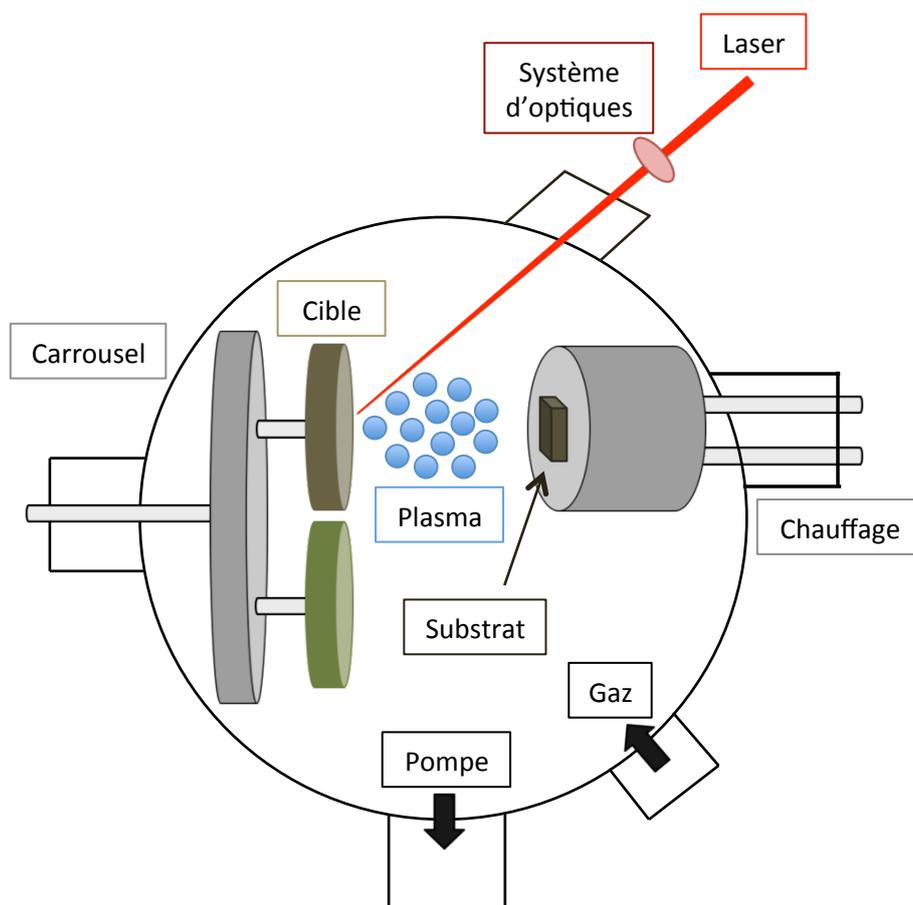
FIGURE 2.9 – Schéma représentant les trois grandes étapes de l'ablation laser pulsé, avec 1 : Génération du plasma, 2 : Expansion de la plume de plasma et 3 : Dépôt sur le substrat

1. La première étape est la formation du plasma. En effet, sous l'impact du faisceau laser, les liaisons dans le solide constituant la cible se rompent. Le laser transmet son énergie aux atomes de la cible en créant un champ électrique, et les éléments sont dissociés de la surface. Les atomes sont ainsi éjectés perpendiculairement à la surface de la cible. Le taux d'ablation instantané est fortement dépendant de la fluence du laser (ou énergie par unité de surface déposée par le laser). Les mécanismes d'ablation de la surface impliquent des phénomènes physiques complexes comme les collisions, les excitations thermiques et électroniques, etc.
2. Ensuite, il y a expansion de la plume de plasma. Les atomes arrachés de la cible sont transportés jusqu'au substrat à travers le plasma, selon les lois de la dynamique des gaz. Tandis que l'énergie de l'impulsion laser et la température du plasma ont des effets sur l'uniformité du film déposé, l'angle entre la surface de la cible et le faisceau laser et l'énergie transférée lors de l'impact gouvernent la propagation angulaire de l'ablation. L'ablation laser est un processus réducteur chimiquement. Le transfert cationique s'effectue le plus souvent normalement, mais le transfert d'oxygène de la cible vers le substrat est plus délicat. Il est donc nécessaire de travailler en atmosphère oxydante ( $O_2$ ,  $O_3$ ) afin de contrôler la composition en oxygène du film. La pression partielle de gaz introduite dans l'enceinte de dépôt influence ainsi l'expansion de la plume. Mais, plus la pression dans l'enceinte est importante, plus la probabilité de collision entre les éléments du gaz et le plasma est grande. Des optimisations doivent donc être menées pour obtenir une expansion optimale de la plume.
3. La dernière étape est la condensation sur le substrat et donc la croissance du film. Les atomes arrachés de la cible réagissent tout d'abord avec l'atmosphère de l'enceinte puis se condensent sur le substrat, chauffé à la température désirée. Dès qu'un germe de croissance se forme, le film commence à croître, et lorsque le taux de condensation

des atomes à la surface du substrat devient plus important que le taux de particules ablatées, la croissance s'amplifie.

### Dispositif expérimental

La synthèse de films minces par ablation laser pulsé se déroule dans une enceinte sous vide, équipée d'une entrée de gaz, les mesures des pressions de travail étant effectuées par deux jauges disposées autour de la chambre. Le système de pompage permet d'obtenir des vides limites de l'ordre de  $1.10^{-8}$  mbar, permettant de limiter les contaminations dues à une atmosphère résiduelle. L'enceinte est équipée d'une pompe turbo-moléculaire entraînée par une pompe primaire, de la société Pfeiffer Vacuum. Elle est également munie de plusieurs hublots qui permettent de visualiser l'intérieur lors de la préparation et ainsi de contrôler son bon fonctionnement pendant le dépôt. La **FIGURE 2.10** schématise le bâti de dépôt utilisé.



**FIGURE 2.10** – Représentation schématique de la chambre de dépôt par ablation laser pulsé

L'un des hublots est réservé au passage du laser, dont l'énergie est contrôlée par une interface programmable. Celui-ci est un laser Compex Pro de Lambda Physik, de type Excimer KrF. L'enceinte du laser contient un mélange de gaz krypton, fluor, néon et hélium. Lorsqu'une décharge électrique est appliquée, il y a formation de dimères KrF\* dans un état excité. Lors de

la relaxation, un rayonnement spécifique de longueur d'onde  $\lambda = 248$  nm est émis. Le faisceau, de taille approximative  $15 \times 5$  mm<sup>2</sup> en sortie de laser, est ensuite focalisé sur la cible à l'aide d'un système de lentilles pour atteindre une taille de l'ordre de  $5 \times 3$  mm<sup>2</sup>. La cible, en rotation, permet d'éviter les phénomènes d'échauffement et de détérioration de celle-ci, puisque le laser vient ainsi frapper un endroit différent à chaque impulsion. L'angle d'incidence entre le faisceau et la cible est de 45°. Le taux de répétition varie de 1 à 10 Hz, la durée de l'impulsion laser est de 20 ns et l'énergie du faisceau peut être ajustée entre 100 et 300 mJ, ce qui correspond à une fluence de 0,7 à 2 J/cm<sup>2</sup> sur la cible.

La cible et le substrat sont placés en vis-à-vis, la distance entre les deux variant selon les conditions de dépôt souhaitées. Celle-ci est typiquement de l'ordre de quelques centimètres. Le substrat est collé sur un porte-échantillon chauffant à l'aide de laque d'argent, pour assurer un bon contact thermique. Les températures de dépôt sont mesurées par un thermocouple et se situent dans la majeure partie des cas entre 600 et 800 °C. Les cibles céramiques, préparées par synthèse classique en voie solide, sont disposées sur un carrousel qui peut contenir jusqu'à huit cibles différentes.

Afin de contrôler la stœchiométrie du dépôt et d'obtenir une surface uniforme, les différents paramètres de dépôt doivent être ajustés. Les principaux sont la température, la pression partielle de dépôt, la distance cible-substrat, la fréquence ou encore l'énergie du laser. La forme de la plume est aussi influencée par la pression partielle appliquée. A basse pression, la plume est plus ouverte, alors qu'à plus haute pression elle présente une forme de parapluie. Les conditions de descente en température sont également importantes afin de contrôler les propriétés du film, en particulier la stœchiométrie.

## 2.3 Techniques d'analyses et de caractérisations structurales

La synthèse des substrats et des films étant réalisée, il est nécessaire de caractériser chaque échantillon. De nombreuses techniques permettent de vérifier la qualité de ceux-ci, à commencer par les analyses de surface et de composition, non destructrices, qui permettent de s'assurer de la qualité de la surface et de la phase synthétisée. Ces méthodes sont la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse par dispersion d'énergie (EDS), et la diffraction des rayons X classique (DRX). Les caractérisations structurale et microstructurale sont quant à elles menées par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD), par diffraction des rayons X en incidence rasante ou par microscopie électronique en transmission (MET). Elles permettent d'étudier, respectivement, les différentes orientations disponibles à la surface des substrats et des films (et donc les relations d'orientation), la structure et l'orientation des films et l'arrangement des atomes entre le film et le substrat. C'est la méthode la plus largement employée dans ce travail de thèse, à savoir l'EBSD, qui sera présentée plus en détail dans cette partie, puisqu'elle est également utilisée pour optimiser la qualité des échantillons. En effet, la croissance des films sur des substrats monocristallins est généralement optimisée en utilisant la DRX. Pour notre étude sur des substrats polycristallins, qui présentent donc une distribution d'orientations à leur surface, la technique alternative de l'EBSD a été préférée.

### 2.3.1 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie X est une technique couramment employée dans les laboratoires pour caractériser la nature, les paramètres structuraux ou encore les orientations des différentes phases présentes dans un échantillon. C'est une méthode facile d'utilisation qui présente l'avantage de ne pas endommager le matériau étudié. Deux types de diffractomètres ont été utilisés dans le cadre de cette thèse. Pour la caractérisation simple des poudres de précurseurs et des céramiques, un diffractomètre de type  $\theta - \theta$  est utilisé. Il permet de déterminer la nature des phases présentes et ainsi de rendre compte de la qualité du matériau synthétisé. Pour obtenir une information spécifiquement sur la structure et l'orientation du film déposé, un diffractomètre en incidence rasante est employé.

Considérons un cristal parfait, dans lequel les atomes s'arrangent sur un réseau tridimensionnel périodique, avec une distance entre plans atomiques  $d_{hkl}$ . Lorsqu'une onde électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$ , de même ordre de grandeur que la période du réseau cristallin, vient éclairer ce cristal, il y a diffraction (**FIGURE 2.11**). Quand la différence de marche entre les rayons incidents et les rayons diffractés par les atomes est égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde, il y a interférence constructive. Si maintenant on appelle  $2\theta$  l'angle entre la direction des rayons incidents et celle des rayons diffractés, on obtient la relation (2.6) suivante :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.6)$$

C'est la loi de Bragg, découverte vers 1915 par W.H. et W.L. Bragg, relation empirique qui permet d'interpréter le processus de diffraction des rayons X par un cristal, où  $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire du cristal étudié,  $\theta$  est l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la famille de plans considérée,  $n$  l'ordre de diffraction et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident.[173]

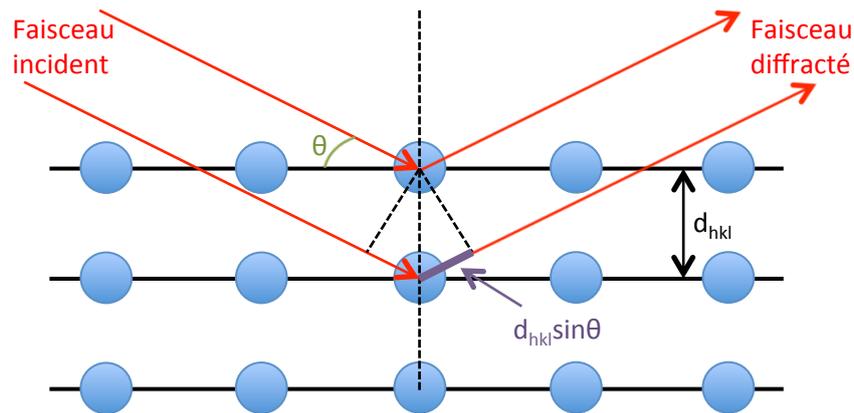


FIGURE 2.11 – Conditions de diffraction selon la loi de Bragg

### Le diffractomètre en configuration Bragg-Brentano

Le diffractomètre 2-cercles utilisé, de type  $\theta - \theta$  fonctionne suivant un montage de type Bragg-Brentano (FIGURE 2.12). Dans cette configuration, qui utilise une géométrie parafofocalisante, le tube de rayons X et le détecteur sont mobiles et se déplacent symétriquement, et le porte-échantillon est fixe, de telle façon que la distance échantillon-détecteur reste constante quel que soit l'angle  $\theta$ . Ce montage présente l'avantage de garder l'échantillon parfaitement plan, ce qui est pratique notamment lors de l'analyse de poudres.

Les différents échantillons synthétisés (poudres ou céramiques) ont été systématiquement analysés à l'aide d'un diffractomètre Philips X'Pert MPD Pro, utilisant comme source la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda_1 = 1,54059 \text{ \AA}$  et  $\lambda_2 = 1,54441 \text{ \AA}$ ), équipé d'un monochromateur permettant de limiter le rapport signal sur bruit et d'un détecteur rapide X'Celerator de type CCD. Pour le contrôle rapide des échantillons, l'enregistrement est réalisé avec un pas angulaire de  $0,0167^\circ$ , entre  $3$  et  $90^\circ$  en  $2\theta$ , et avec un temps d'acquisition de 15 minutes. Pour une analyse plus précise, le temps de mesure peut être porté à quelques heures, et le domaine angulaire peut être ajusté ou étendu.

Lors de l'arrivée de rayons X à la surface de l'échantillon, et si celui-ci est bien cristallisé, des réflexions sur les plans cristallins sont observées. En revanche, s'il est amorphe, aucune

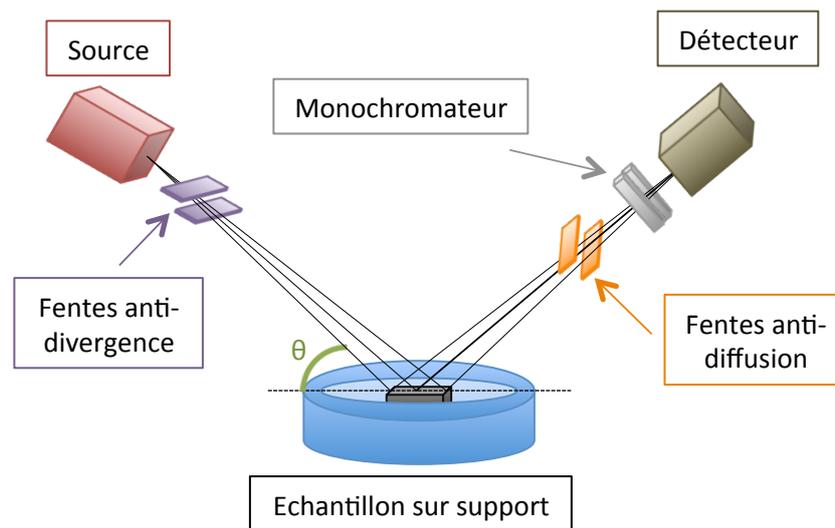


FIGURE 2.12 – Schéma de principe d'un diffractomètre en configuration Bragg-Brentano  $\theta - \theta$

réflexion n'apparaît. Le résultat de l'analyse se présente donc sous la forme d'un graphique représentant l'intensité des pics de diffraction en fonction de l'angle  $2\theta$ , que l'on appelle diffractogramme X. Les différents pics peuvent être reliés aux différents plans cristallins de l'échantillon qui diffractent (FIGURE 2.11). En effet, pour un matériau polycristallin, plusieurs orientations sont visibles à la surface de l'échantillon. Les plans qui diffractent sont ceux qui sont parallèles au plan du support, et on observe autant de pics qu'il y a d'orientations à la surface de l'échantillon. Pour une poudre, toutes les orientations sont statistiquement présentes, donc on observera un maximum de pics. En utilisant la loi de Bragg, on peut déterminer la valeur de la distance interréticulaire pour chaque plan diffracté, qui permet par la suite de déterminer les différents paramètres de maille. La largeur des pics peut renseigner sur la taille des grains, et des différences dans les hauteurs relatives des pics peuvent témoigner d'une texturation du matériau. Enfin, en comparant les diffractogrammes expérimentaux à ceux contenus dans les bases de données, on peut juger de la pureté du matériau synthétisé.

### Le diffractomètre en incidence rasante

Pour analyser plus précisément les films minces déposés, la diffractométrie en incidence rasante (GXRD, pour « Grazing incidence X-Ray Diffraction » en anglais) est utilisée. Les analyses sont effectuées au CIMAP-GANIL en collaboration avec Clara Grygiel (du laboratoire CIMAP, Caen) sur un diffractomètre commercial Bruker D8 Discover, dont la géométrie est similaire à celle de la FIGURE 2.12 (sauf les optiques qui sont spécifiques à une configuration en incidence rasante).

Cet équipement permet les mesures en configuration symétrique ( $\theta - 2\theta$  classique) ou asymétrique (balayage en  $2\theta$  à  $\theta$  fixe). Ainsi, en configuration asymétrique, il présente la particularité de pouvoir réduire la contribution du substrat en diminuant l'angle  $\theta$  de façon

significative (de l'ordre d'une fraction de degré à quelques degrés), de façon à se positionner en incidence « rasante » par rapport à la surface de l'échantillon. Le diffractomètre utilisé est équipé d'une source de rayons X fonctionnant avec la raie  $K\alpha$  du cuivre. En optique primaire, on trouve un miroir de Göbel procurant un faisceau de rayons X rigoureusement parallèle (qui permet de mieux contrôler l'angle d'incidence), des fentes de  $2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$ , un absorbeur, une fente de  $50 \mu\text{m}$  et une fente de Sollers de  $1,5^\circ$ . En optique secondaire, on trouve des fentes de Sollers radiales et un détecteur Vantec 1D de  $2\theta^\circ$  d'ouverture en angle. Les mesures sont effectuées de  $10$  à  $140^\circ$  en  $2\theta$ , avec un pas de  $0,031^\circ$  et un temps de  $1,5$  seconde par pas. Différents angles d'incidence ont été utilisés.

La diffractométrie en incidence rasante permet donc de déterminer la distribution en profondeur des phases composant un échantillon, en faisant varier la pénétration des rayons X en fonction de l'angle d'incidence. C'est le cas des films minces, pour lesquels il est souvent intéressant de différencier le signal du substrat de celui du film seul. Avant toute analyse, il est important de bien choisir les angles d'incidence utilisables pour la mesure d'un échantillon donné. En effet, l'absorption du rayonnement X dépend du trajet dans l'échantillon, et notamment de la densité de celui-ci. Au-delà d'une certaine distance parcourue dans l'épaisseur de l'échantillon, les rayons sont trop absorbés et ne contribuent pratiquement pas au signal. Par convention, la distance maximale choisie est celle donnant 90 % du signal, qui correspond, pour un échantillon particulier, à un angle d'incidence  $\theta$  minimal applicable. Pour différencier le substrat du film, on part donc de cet angle minimal, pour lequel on ne verra pratiquement que le film, pour l'augmenter progressivement et ainsi augmenter la contribution du substrat. Il est donc possible, en fonction de l'épaisseur, de mesurer la proportion des phases présentes dans un échantillon.

### 2.3.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Les interactions électrons-matière (FIGURE 2.13) entre un faisceau d'électrons incident et un échantillon permettent divers types d'analyses, comme la microscopie électronique à balayage (MEB) ou la microscopie électronique en transmission (MET). Les résolutions de ces deux méthodes étant respectivement de l'ordre de  $3 \mu\text{m}$  et de  $1,6 \text{ \AA}$ , elles apportent des informations complémentaires, à différentes échelles. A l'imagerie en MEB, on peut coupler l'analyse par dispersion d'énergie (EDS) ou la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).

#### Le mode imagerie

L'imagerie en microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM, pour « Scanning Electron Microscopy » en anglais) est une technique permettant d'observer l'aspect général des échantillons (poudres, substrats polycristallins ou films) et de caractériser leur surface. Un

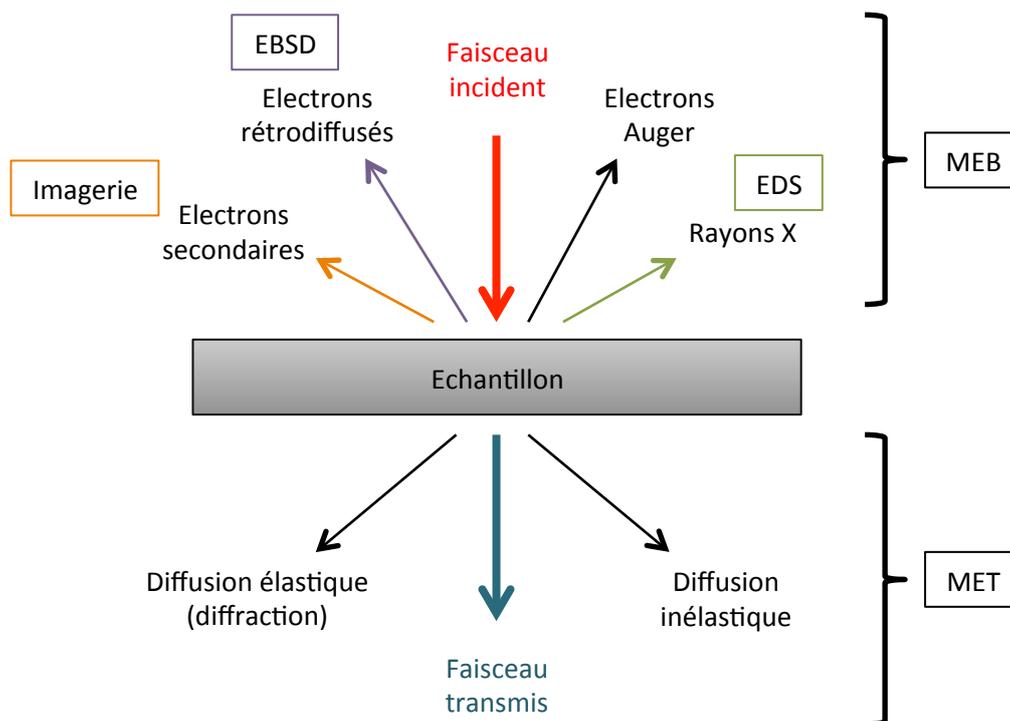


FIGURE 2.13 – Les différentes interactions électrons-matière

faisceau d'électrons accélérés par une différence de potentiel est balayé sur l'échantillon, dans une enceinte sous vide, et diverses interactions ont lieu lorsqu'il atteint la surface. Ici, les analyses sont effectuées classiquement par détection des électrons secondaires émis. En effet, lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et un atome présent dans l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. Cet électron éjecté est appelé électron secondaire, et possède généralement une faible énergie, de l'ordre de 50 eV.

De par leur faible énergie, les électrons secondaires sont émis dans les couches proches de la surface. En général, les électrons qui peuvent être recueillis par le détecteur sont émis à une profondeur inférieure à 10 nm. Etant donné qu'ils proviennent des couches superficielles, ils sont très sensibles aux variations de topographie de la surface de l'échantillon. La moindre variation modifie la quantité d'électrons collectée. En effet, chaque électron primaire peut donner lieu à un ou plusieurs électrons secondaires. La quantité d'électrons secondaires produits dépend de l'angle d'incidence du faisceau : plus l'incidence est rasante, plus le volume excité est grand et donc plus la production d'électrons secondaires est importante. C'est la raison pour laquelle une pente apparaît plus lumineuse qu'une surface plane (contraste topographique). Ces électrons permettent donc d'obtenir des renseignements sur la qualité de surface de l'échantillon.

Les analyses sont effectuées avec un microscope Zeiss Supra 55, utilisant un canon à électrons à effet de champ. Le système de détection utilisé est un détecteur d'électrons secondaires

Eberhart Thornley, ou « SE2 ». La chambre est également équipée d'une caméra infrarouge, permettant un bon positionnement de la platine échantillon. Le microscope fonctionne dans une gamme de tensions allant de 0,2 à 30 kV, et plus la tension appliquée est élevée, plus les électrons pénètrent profondément dans le matériau. Dans le cas de films minces, la tension doit donc être plus faible que pour des matériaux massifs. Typiquement, la tension utilisée se situe entre 5 et 20 kV. Le grossissement va de 10 à 100 000 fois. Lors d'une analyse MEB, l'échantillon est déposé sur une bande adhésive en carbone, elle-même collée sur la platine échantillon circulaire, permettant de tourner et d'incliner l'échantillon. Le carbone est nécessaire pour éviter que l'échantillon ne se charge pendant le balayage, et permet ainsi l'évacuation des électrons qui viennent frapper la surface. Toutefois, si le matériau est isolant, cette précaution peut être insuffisante, et il faut alors métalliser la surface de l'échantillon. Au laboratoire, celle-ci est réalisée par dépôt d'or dans une chambre sous vide.

### L'analyse par dispersion d'énergie (EDS)

L'analyse par dispersion d'énergie (EDS, pour « Energy Dispersive Spectroscopy » en anglais) est une technique généralement couplée à un microscope électronique à balayage. Ici, elle est effectuée grâce à la sonde EDAX du microscope Zeiss Supra 55. Elle permet de faire une analyse à la fois qualitative et quantitative des éléments constituant les matériaux. Lors de l'interaction du faisceau électronique incident avec l'échantillon, un électron primaire peut ioniser un atome d'une couche interne. Un électron est donc expulsé de son niveau d'énergie, en laissant une place vacante sur celui-ci. Un électron d'une couche supérieure peut ainsi prendre sa place, et cette désexcitation est accompagnée d'un rayonnement X dont l'énergie est caractéristique à l'atome excité. On obtient ainsi un spectre présentant l'intensité du rayonnement émis en fonction de l'énergie, sous forme de pics. L'énergie du rayonnement est égale à la différence en énergie de deux couches électroniques juxtaposées. En posant  $E_K$  et  $E_L$  les énergies respectives des niveaux énergétiques  $K$  et  $L$ , on peut noter l'énergie du rayonnement émis comme suit :

$$E = h\nu = E_K - E_L \quad (2.7)$$

L'énergie du rayonnement étant propre à chaque élément, une analyse qualitative est réalisée (position des pics). De plus, l'émission détectée étant proportionnelle au pourcentage d'élément présent dans l'échantillon, une analyse quantitative peut être menée en parallèle (intensité des pics). Toutes ces déterminations sont effectuées par le logiciel de la société EDAX, possédant une base de données pour chaque élément. L'analyse doit être effectuée dans des conditions rigoureuses. Il est donc nécessaire d'apporter une correction qui tient compte des interactions entre le rayonnement X émis et le matériau, soit du numéro atomique,

des effets de matrice, d'absorption et de fluorescence. Toutes ces corrections sont directement prises en compte par le logiciel de traitement. Toutefois, la dispersion de l'énergie des photons étant relativement large, on obtient une faible résolution pour les raies de basse énergie (qui sont généralement émises par les atomes légers). Ainsi, l'analyse quantitative n'est efficace que pour les atomes qui possèdent plus de deux couches électroniques, soit de numéro atomique  $Z$  supérieur à 10.

### La diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

Plusieurs méthodes peuvent être employées pour déterminer localement les orientations cristallines. La diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD, pour « Electron BackScatter Diffraction » en anglais) est quant à elle devenue un outil très répandu dans les laboratoires universitaires et industriels. Cette technique est souvent couplée à un microscope électronique à balayage (ici au MEB Zeiss Supra 55), et grâce à son automatisation depuis les années 1990, des cartographies d'orientations et de phases peuvent être enregistrées pour une zone donnée d'un matériau.[123, 174, 175, 176, 177] D'autres données sont accessibles, comme la texture cristallographique ou la distribution des joints de grains.[178, 179, 180] Cette technique a donc été cruciale pour nos études en épitaxie combinatoire, pour déterminer les orientations à la surface des substrats et des films minces, de façon à mettre en évidence les relations d'orientation film-substrat. Les différentes optimisations faites lors de l'acquisition des données EBSD ont été réalisées en collaboration avec René de Kloe, de la société EDAX, qui a développé le logiciel OIM<sup>TM</sup>.

**Historique de la technique** La première observation d'un diagramme de diffraction des électrons rétrodiffusés a été rapportée en 1928 par Nishikawa et Kikuchi, dans le même volume où des diagrammes de Kikuchi ont été étudiés en microscopie électronique en transmission. Ils ont placé un écran pour enregistrer le diagramme en transmission, et ont placé un autre écran en face de l'échantillon, pour récolter une image des électrons rétrodiffusés.

Mais il a fallu attendre 1967 pour que les premiers clichés de diffraction électronique par électrons rétrodiffusés soient réellement mis en évidence.[181, 182, 183] Ils conduisent alors à la méthode appelée « Selected Area Channeling Patterns » (SACP), dans laquelle l'échantillon est placé perpendiculairement au faisceau incident, qui pivote autour d'un point fixe sélectionné à la surface de l'échantillon. On obtient ainsi un diagramme de Kikuchi semblable à ceux observés en microscopie électronique en transmission. En interprétant ces diagrammes, on peut remonter à l'orientation du grain observé. Mais, à cause des aberrations sphériques de la lentille objectif, des grains de taille inférieure à 10 – 20  $\mu\text{m}$  ne peuvent pas être analysés.

Pendant la même période, la diffraction de Kossel est également étudiée. Cette technique repose sur les interférences de rayons X émis à partir d'un réseau cristallin. Elle permet de

caractériser des orientations cristallines, mais aussi de faire des mesures de déformation et d'évaluer précisément la valeur des paramètres cristallins.[184] Cependant, ici aussi la taille de grain minimale pouvant être observée est de  $10\ \mu\text{m}$ . Pendant les années 1970, Venables travaille sur une troisième technique de diffraction, appelée alors « Electron BackScattering Patterns », dans un microscope électronique à balayage. La résolution spatiale y est nettement supérieure puisqu'il devient possible de mesurer l'orientation de grains d'environ  $20\ \text{nm}$ . [185, 186] Selon un travail comparatif des trois techniques, réalisé par Dingley en 1981 sur des échantillons polycristallins, cette technique apparaît la plus prometteuse pour l'avenir.[187]

Les développements de cette technique se sont accélérés en 1984, notamment grâce à l'utilisation de caméras numériques pour remplacer les films photographiques,[188] l'augmentation de la vitesse d'acquisition des cartographies, mais aussi la progressive automatisation de l'identification des bandes de Kikuchi ou encore la possibilité d'indexer des structures de basse symétrie.[189] Depuis, ayant pris le nom « Electron BackScatter Diffraction » dans les années 1990, cette technique ne cesse d'être plus rapide, plus automatisée et plus efficace, et est surtout utilisée pour la caractérisation de métaux.

**Principe et mise en œuvre** Cette technique repose, comme l'indique son nom, sur la rétro-diffusion des électrons. Les électrons rétrodiffusés sont des électrons qui résultent de l'impact d'un faisceau d'électrons primaires et d'un échantillon. Le processus de rétrodiffusion se fait en deux étapes. Lorsque des électrons primaires entrent dans l'échantillon, certains sont premièrement diffusés inélastiquement, qui forment une source divergente dans l'échantillon. Ensuite, une fraction de ces électrons va retourner vers la surface pour interagir élastiquement avec les différents plans cristallins. Ceux-ci sont donc réémis avec une faible perte d'énergie.

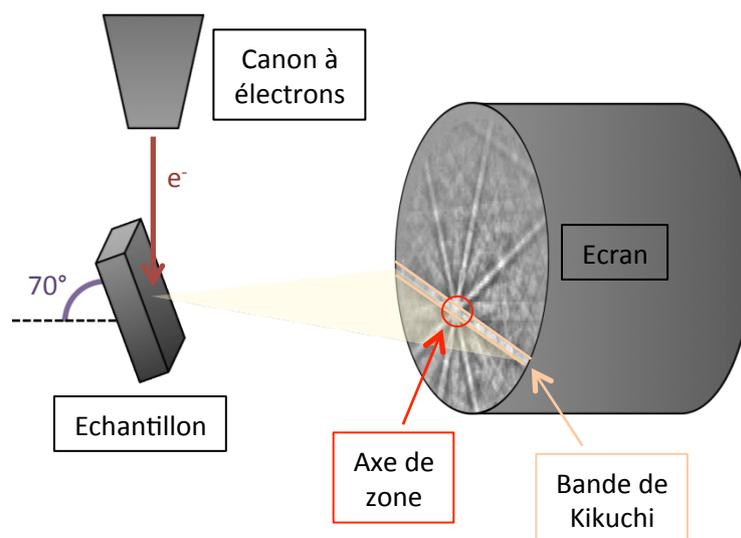


FIGURE 2.14 – Dispositif EBSD

Etant implantée dans un microscope électronique à balayage, plusieurs éléments importants

sont nécessaires à la mise en œuvre de l'EBSD : un faisceau focalisé d'électrons d'énergie suffisante (15 à 30 kV) fourni par le canon à électrons, un écran fluorescent sur lequel les électrons rétrodiffusés forment les diagrammes de Kikuchi, et une caméra à bas niveau de lumière, qui capte en temps réel l'image de ces diagrammes.[190] Compte tenu du caractère superficiel d'une analyse EBSD (profondeur d'analyse de quelques dizaines de nanomètres), un soin tout particulier doit être apporté à la préparation de la surface de l'échantillon, notamment lors de l'étape de polissage. De plus, il est parfois nécessaire de métalliser l'échantillon, souvent en faisant un dépôt d'or, afin d'éviter au maximum l'accumulation des charges dans l'échantillon, qui perturbe les analyses. L'échantillon est incliné d'un angle de  $70^\circ$  par rapport à l'horizontale, ce qui permet d'obtenir une émission maximale d'électrons rétrodiffusés et de minimiser les variations de rétrodiffusion en fonction des espèces chimiques en présence. La **FIGURE 2.14** schématise le dispositif.

**Formation des diagrammes de Kikuchi** Les électrons incidents qui frappent l'échantillon sont diffusés dans un large domaine angulaire. Parmi ces électrons, certains sont nécessairement en condition de Bragg avec les différentes familles de plans atomiques présentes. Ces électrons, diffractés par une famille de plans donnée, forment deux cônes de diffraction fortement ouverts (un pour  $(hkl)$  et un pour  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ ). L'intersection de ces cônes avec l'écran en phosphore placé face à l'échantillon donne lieu à des paires de lignes de Kikuchi, qui apparaissent presque droites du fait de l'ouverture des cônes, et qui forment les bandes (ou lignes) de Kikuchi (**FIGURE 2.14**). Les bandes observées sont donc simplement la trace sur l'écran des plans diffractants, et l'intersection de ces bandes correspond à des axes de zone. Les électrons rétrodiffusés participant à la formation des lignes de Kikuchi ont une énergie proche des électrons incidents. Ils possèdent ainsi une longueur d'onde bien définie (par exemple,  $\lambda = 0,087 \text{ \AA}$  pour une tension d'environ 20 kV). Ils vont permettre, selon la loi de Bragg, l'obtention de bandes nettes.

Pour exemple, nous rappellerons la formation des lignes de Kikuchi en microscopie électronique en transmission. La **FIGURE 2.15** montre la géométrie de formation des lignes de Kikuchi. Les électrons qui se trouvent en position de Bragg par rapport à la famille de plans  $(hkl)$  donnent lieu à un faisceau diffracté d'intensité  $I_d$ , loin du faisceau transmis. D'autres électrons vont alors se trouver en condition de Bragg pour les plans  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ , avec une intensité de faisceau  $I_e$ . L'intensité  $I_e$  est supérieure à  $I_d$  puisque l'angle de diffusion  $\theta_e$  est inférieur à  $\theta_d$  (la diffusion élastique augmente quand  $\theta$  diminue). La notation  $e$  ou  $d$  signifie donc « excès » ou « défaut » d'électrons. Une bande de Kikuchi sera donc composée d'une ligne claire (excès d'électrons) et d'une ligne sombre (défaut d'électrons). L'EBSD, dans un microscope électronique à balayage, suit le même principe.

Il est important de noter que la largeur des bandes de Kikuchi varie approximativement comme l'angle  $2\theta$ , c'est-à-dire, à longueur d'onde constante, suivant l'inverse de la distance interréticulaire. En d'autres termes, les bandes de diffraction sont d'autant plus étroites et

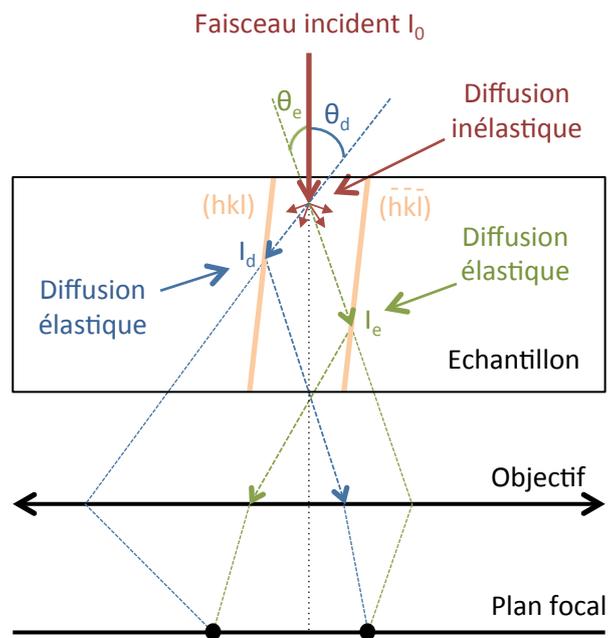


FIGURE 2.15 – Formation des lignes de Kikuchi en microscopie électronique en transmission

aisément détectables qu'elles correspondent à des plans de bas indices.

Pour une région donnée du cristal, sur laquelle est focalisé le faisceau d'électrons, la diffraction des électrons rétrodiffusés se produit sur plusieurs familles de plans cristallins. Elle conduit donc à la formation de plusieurs bandes constituant le diagramme de Kikuchi, lequel permet de déterminer l'orientation cristallographique du volume considéré. La FIGURE 2.16 présente un exemple de diagramme de Kikuchi pour le composé  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ .

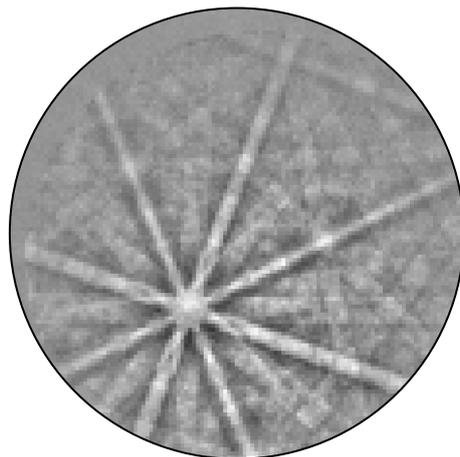


FIGURE 2.16 – Exemple de diagramme de Kikuchi pour le composé  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$

**Indexation automatique des diagrammes** Les diagrammes de Kikuchi étant formés, il convient de les indexer afin de caractériser l'orientation cristallographique correspondante. Auparavant, l'indexation se faisait manuellement, mais aujourd'hui, elle peut se faire automatiquement grâce

à des algorithmes de détection des bandes dans le diagramme numérisé. Dans notre cas, la gestion entièrement informatisée de cette opération est possible grâce au logiciel OIM<sup>TM</sup> Data Collection version 6.2 d'EDAX, et est abordée de façon statistique, c'est-à-dire qu'il est possible de déterminer l'orientation à partir de toutes les combinaisons de  $n$  bandes parmi  $N$ .

L'indexation se fait en plusieurs étapes, après enregistrement d'une image nette de l'échantillon en microscopie électronique à balayage, et transfert dans le logiciel d'acquisition. On doit tout d'abord soustraire le bruit de fond (information enregistrée sans focaliser en un point donné de la surface à analyser), avant de pouvoir enregistrer un diagramme. Le diagramme subit ensuite certaines adaptations par l'intermédiaire de filtres numériques. Dans la plupart des cas, la détection des bandes s'effectue à l'aide de la transformée de Hough ( $\rho = x\cos\theta + y\sin\theta$ ) qui consiste à représenter une droite de l'espace  $(x,y)$  du diagramme (chaque bande de Kikuchi) par un point de l'espace  $(\rho,\theta)$ .

Les informations cristallographiques correspondant à l'échantillon (groupe d'espace, paramètres de maille, positions atomiques) sont indiquées au logiciel, qui peut donc construire une liste de plans réflecteurs pour la phase en présence, et calculer les angles théoriques pour chaque triplet de bandes possible pour cette phase. Une association de bandes possédant entre-elles des angles particuliers donnera donc une orientation cristalline donnée. Il est important de noter que l'intensité des plans diffractants dépend de la valeur du facteur de structure  $F(h, k, l)$ , qui prend en compte la position et la nature des atomes dans la maille. On observe donc des réflexions d'intensités différentes, voire interdites (TABLE 2.3).

| Structure du cristal     | Conditions de réflexion         |
|--------------------------|---------------------------------|
| Primitif                 | Tous les $h, k, l$              |
| Cubique centré           | $(h + k + l)$ pair              |
| Cubique à faces centrées | $h, k, l$ tous pairs ou impairs |
|                          | $h + 2k = 3n, l$ pair           |
| Hexagonal compact        | $h + 2k = 3n \pm 1, l$ impair   |
|                          | $h + 2k = 3n \pm 1, l$ pair     |

TABLE 2.3 – Règles géométriques amenant la diffraction pour quelques symétries cristallines

La comparaison de ces angles théoriques avec ceux obtenus expérimentalement rend possible l'introduction d'un indice de confiance (CI, pour « Confidence Index » en anglais) permettant de quantifier la qualité de l'indexation, à partir des probabilités des deux solutions les plus fréquemment trouvées. En effet, pour un diagramme donné, le logiciel compare tous les angles entre bandes, et donne plusieurs solutions avec pour chacune un nombre de votes donné (un triplet de bandes conforte une orientation, qui correspond à un vote). Selon l'équation (2.8), où  $V_1$  et  $V_2$  correspondent au nombre de votes pour les deux solutions les plus représentées, et  $V_{idéal}$  correspond au nombre total de votes possibles avec toutes les bandes du diagramme, on obtient donc une valeur de CI, comprise entre 0 et 1.

$$CI = \frac{V_1 - V_2}{V_{idéal}} \quad (2.8)$$

Pour les métaux, les valeurs moyennes des CI sont de 0,8. Pour nos matériaux céramiques, nous avons choisi d'éliminer les points dont le CI est inférieur à 0,15, afin d'éliminer les cas où deux solutions apparaissent avec un grand nombre de votes, permettant de s'affranchir au maximum des possibles erreurs d'indexation. L'orientation cristallographique peut ainsi être déterminée avec plusieurs hypothèses sur la structure cristalline, de telle sorte qu'il est possible d'analyser automatiquement un échantillon polyphasé tant que toutes les structures correspondantes ont été déclarées. Mais il faut tout de même être prudent avec cet indicateur, en particulier dans le cas où le nombre de votes pour les deux premières solutions est égal. On obtient ainsi un CI de 0, qui ne signifie pas pour autant que l'échantillon ne présente pas la bonne phase.

On peut également définir l'indice de qualité IQ du diagramme à partir de l'amplitude des pics dans l'espace de Hough. Ainsi, toute modification du réseau cristallin (mauvais polissage, effet de charge, couche métallisée trop fine, etc.) conduit à un diagramme plus diffus et donc à un IQ plus faible. Généralement, des diagrammes avec des IQ faibles auront aussi des CI faibles. Un autre paramètre entre en jeu ici : le facteur d'accord (ou « fit » en anglais). Il représente la déviation angulaire moyenne entre la position observée des bandes et une position recalculée de celles-ci. Une déviation angulaire faible (autour de 1°) indique ainsi un bon fit entre les données détectées et recalculées. Ces trois paramètres sont donc d'excellents indicateurs de la qualité d'un échantillon et de l'indexation des diagrammes.

**Cartographies d'orientations** Si l'indexation automatique est couplée à un pilotage du faisceau et/ou à une platine porte-échantillon motorisée, elle peut alors être reproduite pour un grand nombre de points sur une grille carrée ou hexagonale, afin de donner une cartographie d'orientations de la surface de l'échantillon étudié (**FIGURE 2.17**). Pour chaque point analysé, on obtient un diagramme de Kikuchi donné, et à chaque diagramme on associe une couleur précise. Cette technique, bien entendu, est intéressante pour les échantillons polycristallins, pour lesquels chaque grain présente une orientation différente (**FIGURE 2.18**). La grille hexagonale sera donc préférée à la grille carrée, puisqu'elle permet une meilleure reconstruction des joints de grains. On retrouve donc la forme des différents grains, colorés selon un code couleur sur le triangle standard, dont les sommets correspondent aux orientations caractéristiques d'une structure donnée (**FIGURE 2.19**).

**Corrélation entre microstructure et texture** Pour décrire la texture d'un échantillon, on doit déterminer l'orientation de tous les plans ( $hkl$ ) pour tous les grains contenus dans cet échantillon. Pour les substrats et les films minces, on ne s'intéresse en EBSD qu'aux grains à la

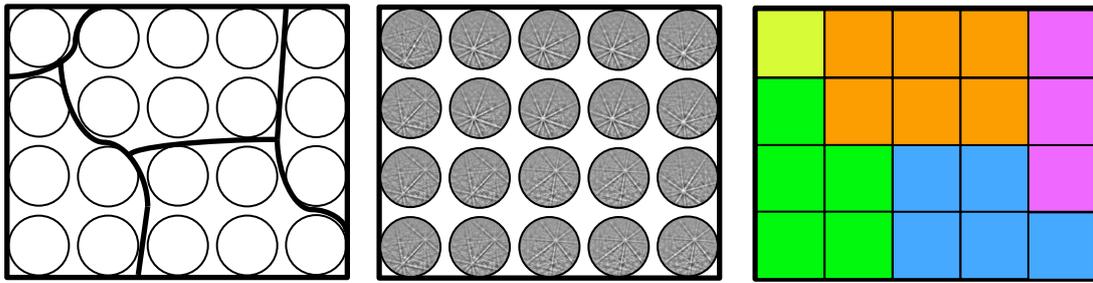


FIGURE 2.17 – Illustration du mécanisme de cartographie d'orientations pour une grille carrée (exemple de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ )

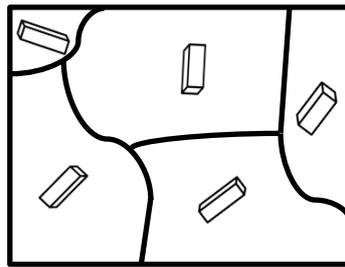


FIGURE 2.18 – Description de l'orientation des grains d'une céramique à partir de la maille (exemple de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ )

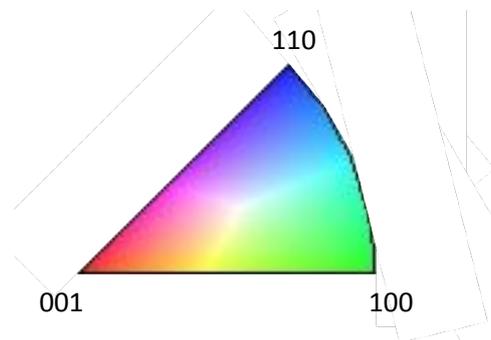
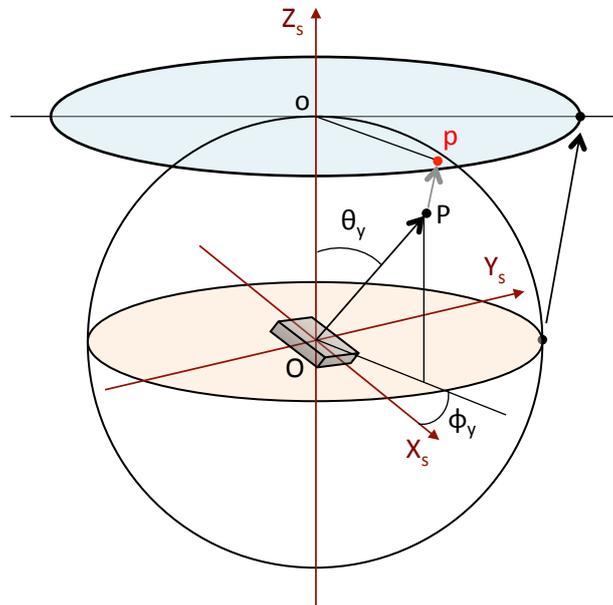


FIGURE 2.19 – Code couleurs sur le triangle standard (exemple de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ )

surface de l'échantillon. Toutes les orientations possibles des directions  $\langle hkl \rangle$  des cristallites sont représentées sur des sphères centrées sur le repère échantillon  $K_s = (X_s, Y_s, Z_s)$  ( $s$  pour « sample »). Chaque distribution de plans  $\{hkl\}$  est donc représentée par une sphère de pôles  $\{hkl\}$ . Dans cette représentation, l'orientation d'un plan  $(hkl)$  donné est représentée par sa normale  $[hkl]^*$ . Cette normale intercepte la surface de la sphère en un point  $P$ , appelé pôle. Le pôle est localisé sur la figure de pôles par la coordonnée  $y = (\theta_y, \phi_y)$  ( $\theta_y$  et  $\phi_y$  sont appelés, respectivement, angles de tilt et d'azimuth). Pour faciliter la représentation, les sphères de pôles sont projetées en deux dimensions, que l'on appelle figures de pôles  $\{hkl\}$ . Tous les pôles  $P$  sont donc projetés sur un plan tangent au pôle nord par simple rotation du vecteur  $\vec{OP}$  donnant  $\vec{o\hat{p}}$ . La FIGURE 2.20 présente la construction d'une figure de pôles à partir d'une sphère de pôles. Le logiciel OIM<sup>TM</sup> Data Collection ayant déterminé toutes les orientations à

la surface de l'échantillon, il est possible de recréer les figures de pôles par ordinateur grâce au logiciel OIM<sup>TM</sup> Data Analysis. Les figures de pôles normalisées sont exprimées en m.r.d. (pour « multiple of a random distribution » en anglais), et une figure de pôles avec 1 m.r.d. correspond à un échantillon orienté aléatoirement, sans aucune orientation préférentielle.

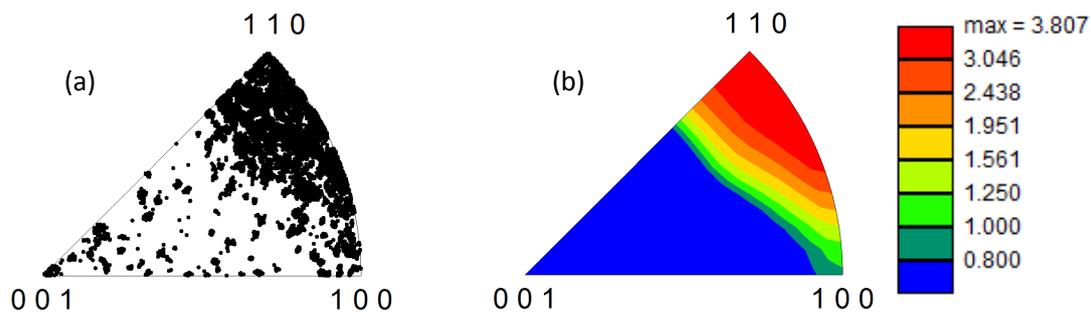


**FIGURE 2.20** – Construction d'une figure de pôles (cercle bleu) à partir d'une sphère de pôles

Tandis qu'une figure de pôles montre la distribution des directions cristallographiques particulières des grains dans le repère échantillon, une figure de pôles inverse montre dans le repère du cristal  $K_c = (X_c, Y_c, Z_c)$  la distribution d'une direction donnée dans le repère échantillon. Par exemple, la figure de pôles inverse [001] nous permet de déterminer quelles directions de l'échantillon sont parallèles à la normale à la surface de cet échantillon. A cause de la symétrie cristalline, une figure de pôles inverse complète contient des zones où la même information est répétée. Par exemple, il y a 24 sections symétriques dans une figure de pôles inverse pour un système cubique, alors qu'il n'y en a que 8 pour un système quadratique en  $4/mmm$ . En pratique, on utilise seulement une section de la figure de pôles inverse complète, que l'on nomme figure de pôles inverse partielle (communément, elle est appelée simplement « figure de pôles inverse »). La **FIGURE 2.21** présente un exemple de figures de pôles inverses pour le composé  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  (système quadratique).

Chaque grain d'un polycristal n'étant défini que par une seule orientation, on peut donc observer la présence d'orientations préférentielles au sein de l'échantillon, qui peuvent être dues aux contraintes exercées sur celui-ci, comme lors de l'étape de pressage.[191, 192]

L'EBSD est donc un moyen de caractérisation privilégié dans de nombreux domaines d'applications, puisque cette technique permet de mettre en évidence les relations entre la microstructure et la texture des matériaux polycristallins. Toutefois, et comme toute autre technique d'analyse, elle doit être utilisée avec précaution afin d'éviter de nombreuses erreurs possibles,



**FIGURE 2.21** – Figures de pôles inverses [001] correspondant à un film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  de 400 nm déposé sur  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  : (a) Chaque tache noire correspond à un grain et (b) Utilisation d'un code couleur légendé (en m.r.d.) permettant de mettre plus en évidence la texturation du matériau

notamment lors de l'étape d'indexation.

### 2.3.3 La microscopie électronique en transmission (MET)

#### Généralités et principe de la technique

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM, pour « Transmission Electron Microscopy » en anglais) est une technique qui s'est développée dans les années 1930, et qui permet l'analyse de la microstructure des matériaux. Les analyses ont été effectuées par Gwladys Steciuk et Philippe Boullay du CRISMAT, grâce à un microscope FEI Tecnai G2 30 fonctionnant avec une cathode de  $\text{LaB}_6$ , pouvant délivrer un voltage de 300 kV et ayant une résolution de 1,8 Å. La **FIGURE 2.22** présente un schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission, montrant cinq fonctionnalités indispensables : la production des électrons, l'éclairage, le système lié à l'échantillon, le grossissement et l'observation. Le faisceau d'électrons est obtenu grâce à un canon à électrons, après extraction de ceux-ci d'un filament de  $\text{LaB}_6$ , et accélération avec l'application d'une forte tension (de 50 à 300 kV). Le faisceau est focalisé grâce à un système de lentilles et diaphragme condenseurs électromagnétiques, avant d'atteindre l'échantillon. La lentille objective focalise les électrons qui ont traversé l'échantillon, ce qui conduit à la formation de la première image intermédiaire. Ensuite, le microscope peut être configuré soit en mode image, soit en mode diffraction. La **FIGURE 2.23** présente les principes optiques de ces deux modes.

En mode image, on obtient une représentation directe de l'échantillon analysé, qui donne accès à la qualité de l'échantillon, ce qui permet par exemple de mettre en évidence l'interface film-substrat, la qualité des grains ou les défauts. Le plan objet de la lentille intermédiaire est confondu avec la première image intermédiaire. Une seconde image intermédiaire est donc produite par la lentille intermédiaire, qui est agrandie puis projetée par la lentille de projection pour former l'image sur l'écran. En imagerie, les électrons qui proviennent d'un même point de

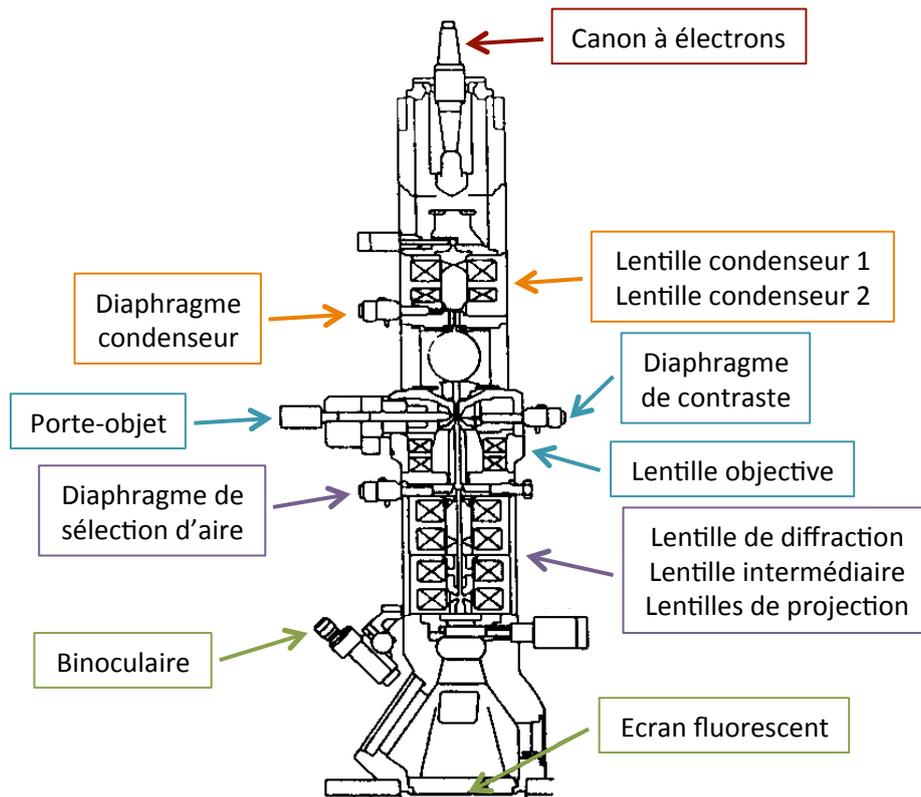


FIGURE 2.22 – Schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission

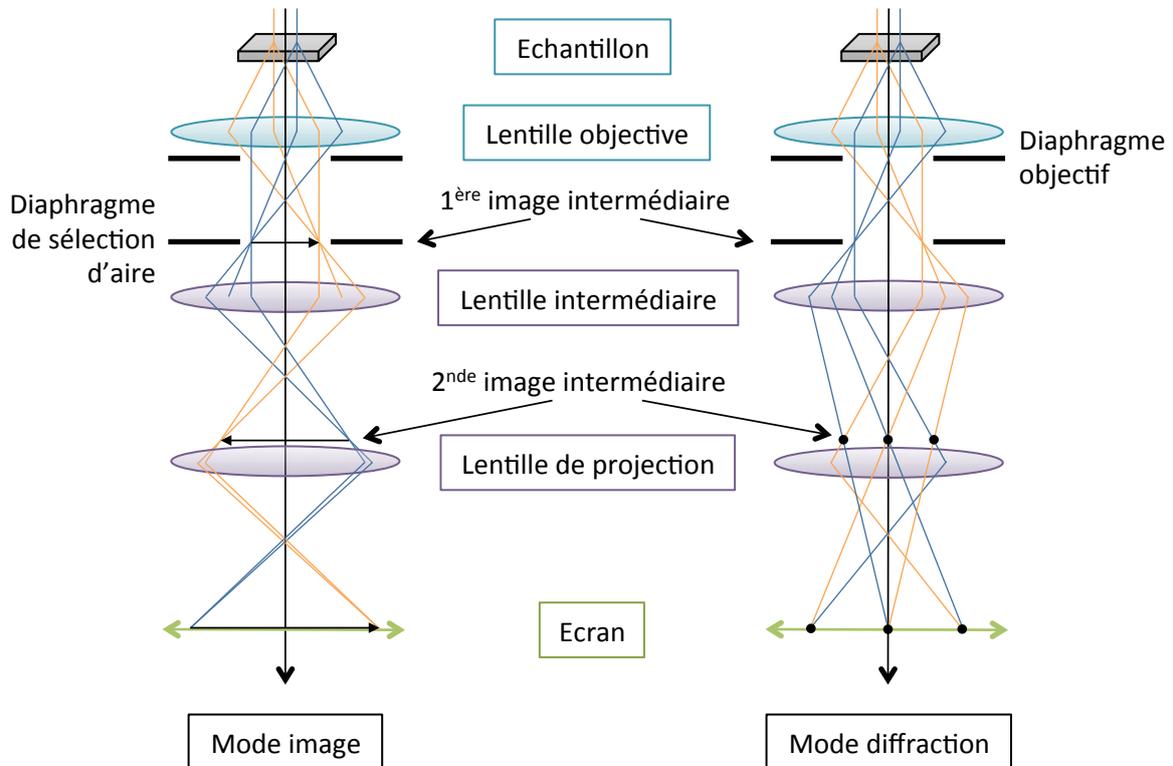


FIGURE 2.23 – Principes optiques des modes image et diffraction d'un microscope électronique en transmission

l'échantillon se retrouvent en un même point sur l'image finale (faisceaux bleus et orange sur la **FIGURE 2.23**). Pour passer du mode image au mode diffraction, il faut positionner le plan objet de la lentille intermédiaire au niveau du plan focal arrière de la lentille objective. Cela se fait en modifiant la tension de la lentille intermédiaire, ce qui permet de modifier la distance focale pour faire apparaître un diagramme de diffraction. On a ainsi une représentation de l'espace réciproque, qui permet de déterminer les paramètres de maille, la symétrie et la structure du composé. Dans ce cas, les électrons qui sortent de l'échantillon suivant un même angle sont projetés en un même point sur l'écran.

### Diffraction par précession des électrons en mode tomographie

Généralement, la détermination d'une structure cristalline est réalisée en utilisant la diffraction des rayons X (DRX) ou des neutrons, sur des monocristaux ou de la poudre. En diffraction électronique, la résolution d'une structure est limitée par les conditions dynamiques dues à la forte interaction entre les électrons et la matière. C'est pourquoi une nouvelle méthode a vu le jour, la précession électronique, qui permet de diminuer ces effets dynamiques et ainsi d'améliorer la qualité des diagrammes. La précession en DRX avait commencé en 1930, mais il a fallu attendre 1994 pour qu'elle soit inventée pour la diffraction électronique, et elle connaît un réel développement depuis quelques années.[193]

En précession, le faisceau incident décrit un cône autour de l'axe du microscope, ce qui présente plusieurs avantages majeurs :

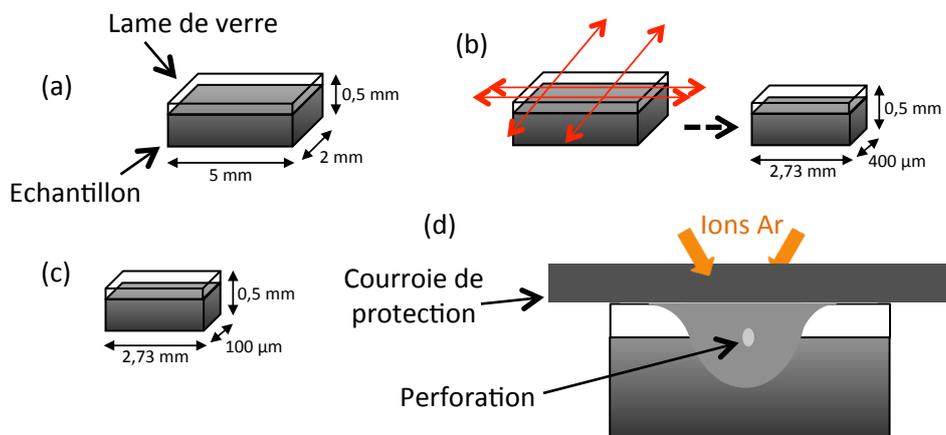
1. La diminution du nombre de faisceaux diffractés amoindrit les interactions dynamiques entre ceux-ci et fait disparaître les réflexions cinématiquement interdites. Les intensités peuvent alors être exploitées comme dans le cas de la DRX, et mener à la détermination de la maille cristalline.
2. L'inclinaison du faisceau permet d'observer des réflexions à grands indices  $hkl$ , tout en conservant un cliché de diffraction centré grâce à la rotation. Sur le diagramme final, on observe donc un plus grand nombre de réflexions.
3. La sensibilité aux variations d'épaisseur et d'orientation est diminuée.

A cette technique de précession est couplée une acquisition en mode tomographie, qui permet de compléter le jeu de données, pour permettre une reconstruction du réseau réciproque en trois dimensions et ainsi remonter à la structure.[194, 195] Pour ce faire, des diagrammes non orientés sont enregistrés avec la plus grande plage angulaire possible et un pas constant.

La précession électronique (augmentation de la qualité des données) couplée à la tomographie (augmentation de la quantité de données), permet ainsi de déterminer la structure des films minces, pour lesquels le volume diffractant est très faible.

## Préparation des échantillons

En MET, des échantillons relativement fins sont nécessaires pour pouvoir obtenir un faisceau transmis d'intensité suffisante. Dans le cas de l'analyse de films minces, qui sont observés sous forme de sections transverses (ou « cross-sections » en anglais), il est nécessaire d'effectuer une préparation très méticuleuse. En partant d'un échantillon de dimensions  $5 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ , il faut obtenir une section de  $2,73 \text{ mm} \times 100 \text{ nm} \times 0,5 \text{ mm}$  (dimensions données sous forme longueur  $\times$  largeur  $\times$  épaisseur film-substrat), donc effectuer un amincissement d'une tranche de l'échantillon. La **FIGURE 2.24** retrace les différentes étapes de la préparation d'une section transverse.



**FIGURE 2.24** – Etapes de préparation d'une section transverse pour observation en microscopie électronique en transmission : (a) Collage d'une lame de verre pour protéger le film, (b) Découpe d'une tranche de l'échantillon d'épaisseur  $400 \mu\text{m}$ , (c) Polissage mécanique jusqu'à une épaisseur d'environ  $100 \mu\text{m}$  et (d) Amincissement par ion slicer jusqu'à perforation de l'échantillon

Il est tout d'abord nécessaire de polir la face substrat afin d'obtenir une épaisseur d'environ  $0,5 \text{ mm}$ , qui correspond aux dimensions de la grille du microscope utilisé. Après nettoyage de l'échantillon à l'éthanol et collage d'une fine plaque de verre côté film, une tranche de dimensions  $2,73 \text{ mm} \times 400 \mu\text{m} \times 0,5 \text{ mm}$  est découpée à la scie à fil. Ensuite, une étape de polissage mécanique à l'aide de disques diamantés de granulométries décroissantes est nécessaire pour diminuer la largeur (épaisseur d'analyse) à environ  $100 \mu\text{m}$ , et rendre les deux faces parallèles. Cette dimension est enfin diminuée à quelques nanomètres grâce à un amincisseur ionique (ion slicer JEOL). Un faisceau d'ions argon est bombardé sur les deux faces de la tranche de l'échantillon, dont la surface est protégée grâce à la plaque de verre. Lorsqu'on observe une perforation de l'échantillon, on considère que la zone alentour (qui se présente sous forme de cuvette) possède l'épaisseur requise pour une analyse en microscopie électronique en transmission.

---

### ÉTUDE DE LA CROISSANCE DE FILMS MINCES DE $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ PAR ÉPITAXIE COMBINATOIRE

---

**C**E chapitre est consacré à l'étude de films minces de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , de structure type Ruddlesden-Popper, déposés sur des substrats isostructuraux de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . La synthèse des substrats et des films est tout d'abord présentée, avant de mettre en évidence les relations d'orientation existant entre film et substrat par épitaxie combinatoire.



## Sommaire

---

|   |            |
|---|------------|
| <b>3.1 Synthèse des échantillons . . . . .</b>                                  | <b>83</b>  |
| 3.1.1 Synthèse des substrats de $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . . . . .             | 83         |
| Synthèse de la poudre . . . . .   | 83         |
| Synthèse des pastilles . . . . .  | 83         |
| Préparation des substrats . . . . .   | 85         |
| 3.1.2 Synthèse des films de $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ . . . . .                 | 86         |
| <b>3.2 Etude du substrat et du film mince par EBSD . . . . .</b>                | <b>91</b>  |
| 3.2.1 Optimisation des plans réflecteurs dans le fichier de structure . . . . . | 91         |
| 3.2.2 Analyse du substrat de $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . . . . .                | 93         |
| Orientations et texture . . . . .   | 93         |
| Grains : taille et désorientation . . . . .                                     | 98         |
| 3.2.3 Analyse du film de $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ . . . . .                    | 99         |
| Orientations et texture . . . . .   | 99         |
| Grains : taille et désorientation . . . . .                                     | 101        |
| <b>3.3 Etude des relations d'orientation entre film et substrat . . . . .</b>   | <b>103</b> |
| 3.3.1 Croissance du film grain sur grain . . . . .                              | 103        |
| 3.3.2 Relations d'orientation pour 9 grains . . . . .                           | 105        |
| 3.3.3 Relations d'orientation pour 49 grains . . . . .                          | 106        |
| 3.3.4 Conclusions et perspectives . . . . .                                     | 109        |

---



### 3.1 Synthèse des échantillons

Afin d'étudier par épitaxie combinatoire des films minces de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  déposés sur des substrats polycristallins isostructuraux, la synthèse de tels substrats doit être méticuleusement réalisée, afin d'obtenir une phase unique, une densité suffisante et une surface de très bonne qualité. Le dépôt du film mince doit, lui aussi, être optimisé de façon à obtenir un film stœchiométrique avec une bonne qualité de surface.

#### 3.1.1 Synthèse des substrats de $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$

##### Synthèse de la poudre

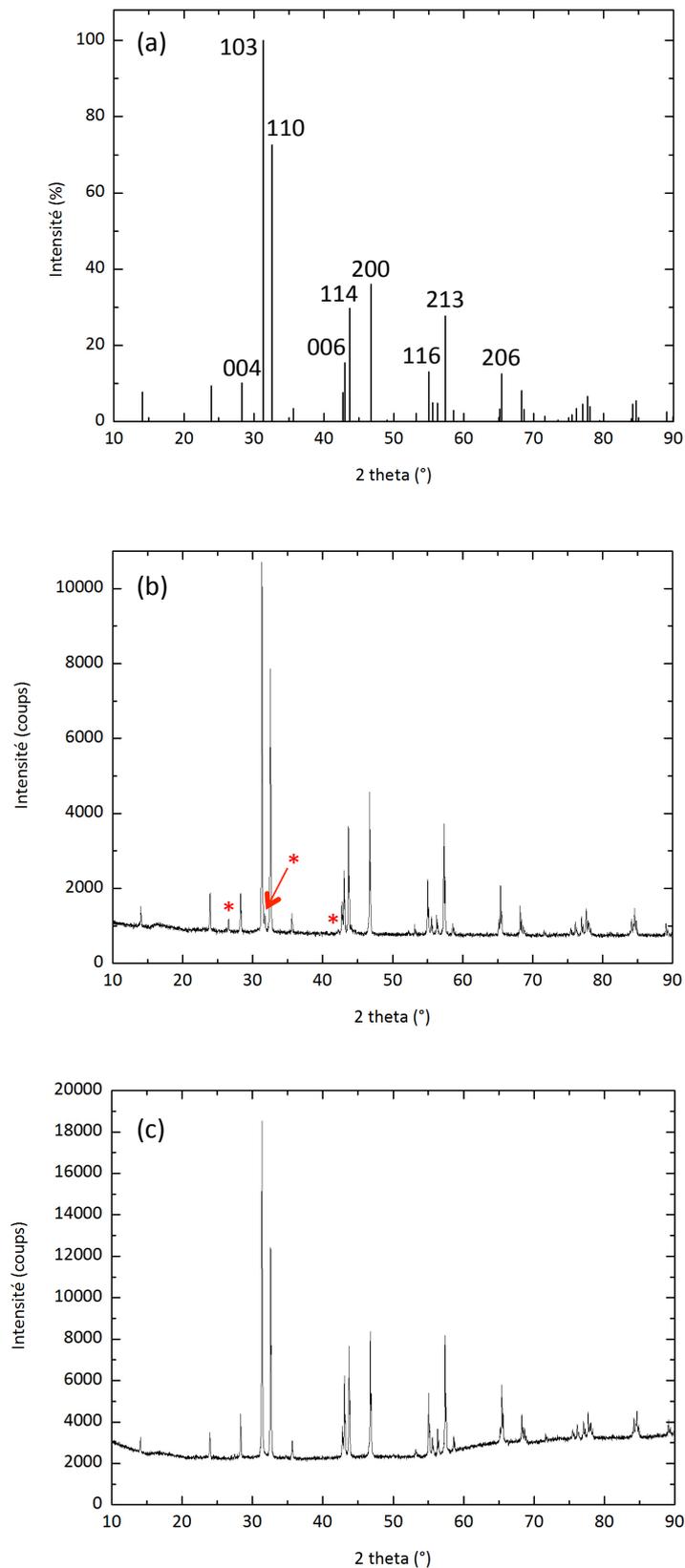
Des poudres commerciales de  $\text{SrCO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  en phase anatase (Cerac, avec des puretés de 99,5 et 99,9 %, respectivement) ont été utilisées pour la synthèse de la poudre de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . En premier lieu, une calcination de la poudre de  $\text{TiO}_2$  anatase est effectuée dans un four à 1300 °C afin d'obtenir du  $\text{TiO}_2$  rutile, la phase rutile réagissant beaucoup mieux avec le  $\text{SrCO}_3$ . En effet, des essais menés auparavant avec la phase anatase ont montré que seule la phase  $\text{SrTiO}_3$  était obtenue au final. Même si la transition anatase-rutile s'effectue autour de 700 °C, un traitement thermique effectué à 1300 °C pendant 24 heures est nécessaire pour que la réaction de transformation soit totale. Après cette étape, les poudres de  $\text{SrCO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  rutile sont pesées dans les proportions stœchiométriques selon l'équation de réaction (3.1), puis mélangées par attrition (dans de l'éthanol) pendant une heure et demie afin de réduire la taille des grains environ au micromètre.



Les précurseurs sont ensuite broyés et désagglomérés dans un mortier avant d'être calcinés pour obtenir la phase  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . L'étape de calcination est effectuée dans un four à 1200 °C pendant une heure, avec des rampes de montée et descente en température de 150 °C par heure. La poudre ainsi obtenue est analysée par diffraction des rayons X (DRX); la **FIGURE 3.1(b)** présente le diffractogramme obtenu. Le diffractogramme théorique de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  est donné **FIGURE 3.1(a)**, par souci de comparaison (les pics principaux y sont renseignés). Le diagramme de la poudre synthétisée présente donc de petits pics supplémentaires par rapport au diagramme théorique (indiqués par des étoiles rouges), qui témoignent de la présence d'impuretés de  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Toutefois, celles-ci ne représentent qu'environ 2 % de la poudre.

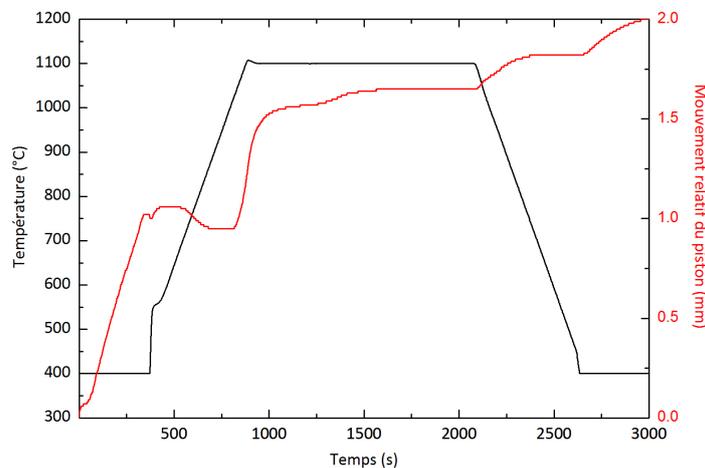
##### Synthèse des pastilles

Après synthèse des poudres, celles-ci doivent être mises en forme afin de les densifier. Les méthodes de compression uniaxiale et isostatique ont été écartées, puisqu'elles ne menaient



**FIGURE 3.1** – Diagrammes obtenus par diffraction des rayons X correspondant au composé  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  : (a) Théorique (les pics principaux sont renseignés sous forme  $hkl$ ), (b) Sur poudre (les pics désignés par des étoiles rouges correspondant à des impuretés de  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) et (c) Sur pastille céramique

pas à des échantillons de densités suffisantes pour une utilisation comme substrats (après frittage). En effet, la densité des pastilles, estimée grâce à un pycnomètre à hélium, n'excédait pas les 90 %. Une densification par Spark Plasma Sintering (SPS), assimilable à une technique de frittage sous charge, a été préférée, puisqu'elle permet d'obtenir des densités plus élevées en des temps très courts. Les poudres sont donc frittées par SPS pendant 20 minutes à 1100 °C, sous une pression de 50 MPa, correspondant à une force de 16 kN. Des moules de diamètre 20 mm sont utilisés, de telle sorte qu'après le frittage d'environ 4 g de poudre, des pastilles d'environ 2 mm d'épaisseur sont obtenues. La **FIGURE 3.2** présente le cycle en température utilisé pour le frittage SPS (courbe noire), ainsi que le mouvement relatif du piston (courbe rouge). On observe ainsi une immobilisation du piston à la fin du palier en température à 1100 °C, indiquant que la densité maximale est atteinte, la densité des échantillons étant toujours supérieure à 99 %. Les pastilles obtenues sont ensuite chauffées au four pendant 4 heures à 900 °C pour retirer le graphite présent à leur surface, contamination provenant du Papyex.



**FIGURE 3.2** – Graphe présentant le cycle en température utilisé pour le frittage par SPS (courbe noire) et le mouvement relatif du piston (courbe rouge), mettant en évidence la densification de la pastille

La **FIGURE 3.1(c)** présente le diffractogramme obtenu par analyse des pastilles en DRX. On obtient une phase unique, les impuretés de  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  qui étaient présentes dans la poudre ayant été éliminées lors du frittage. Des analyses par dispersion d'énergie (EDS) ont été réalisées à la surface des échantillons, et confirment bien un ratio Sr/Ti égal à 2.

Il est important de noter que les cibles utilisées pour le dépôt des films sont également synthétisées par voie solide, avec frittage par SPS.

### Préparation des substrats

Les pastilles sont ensuite découpées en substrats de dimensions  $\sim 2 \times 2 \times 5 \text{ mm}^3$ . La surface de ces substrats est prise dans l'épaisseur de la pastille, la normale à la surface étant

perpendiculaire à la pression uniaxiale appliquée en SPS. L'étape de polissage de ces échantillons a nécessité quelques ajustements, puisque les substrats doivent être méticuleusement polis, à la fois pour les analyses en diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD), mais aussi pour le dépôt des films, qui nécessitent des surfaces très planes et sans défaut. En effet, en EBSD, on sonde seulement les premières dizaines de nanomètres à la surface des échantillons, donc cette épaisseur doit présenter la plus grande qualité possible, sans altération de la structure cristalline.[196, 197] Lors du dépôt du film, les étapes d'adsorption, de diffusion et de nucléation sont également sensibles à la rugosité et à la qualité de la surface.

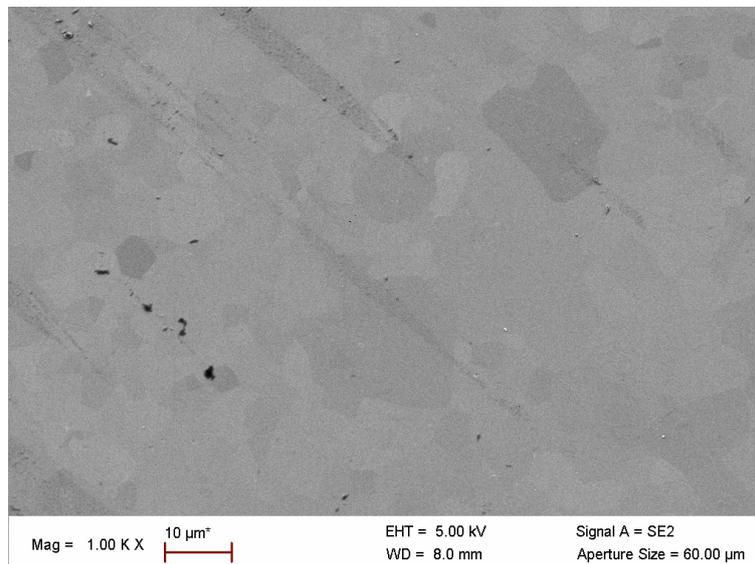
Les substrats sont tout d'abord polis manuellement sur des disques abrasifs au carbure de silicium de tailles de grains décroissantes (jusqu'à  $10\ \mu\text{m}$ ), afin d'obtenir des surfaces brillantes, sans trace de coupe ou de polissage. Ensuite, ils sont polis à la polisseuse automatique, qui permet d'appliquer une pression uniforme sur les échantillons, pour obtenir une surface homogène. Pour cela, des solutions diamantées de tailles de grains  $3\ \mu\text{m}$  puis  $1\ \mu\text{m}$  sont employées, afin d'obtenir des substrats dont la surface est polie miroir. Un polissage final à la silice colloïdale n'est pas réalisé sur ces échantillons, puisque la silice réagit avec la surface pour former des îlots de matière.

Avant d'être analysés par EBSD, ou avant dépôt des films, les substrats sont nettoyés à l'acétone puis à l'éthanol dans un bain à ultrasons, afin d'éliminer les traces ou poussières qui pourraient demeurer à la surface. La **FIGURE 3.3** présente une image de microscopie électronique à balayage (MEB) d'un substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . Sur cette image, on peut noter des tailles de grains comprises entre  $5$  et  $20\ \mu\text{m}$ . Notons que cette taille de grains dépend des conditions de synthèse ; elle pourrait ainsi par exemple être réduite en diminuant la durée ou même la température du palier en SPS.

### 3.1.2 Synthèse des films de $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$

Le dépôt de films minces dépend de nombreux paramètres, comme la température du substrat, la pression d'oxygène, l'énergie et la fréquence du laser ou encore la distance entre la cible et le substrat. L'optimisation d'un paramètre de dépôt peut être réalisée en modifiant sa valeur et en fixant, en même temps, les valeurs de tous les autres paramètres. Généralement, pour des substrats monocristallins, les conditions de dépôt sont optimisées grâce à la DRX en mode classique  $\theta - 2\theta$ . On observe par exemple la position, la largeur à mi-hauteur ou encore la forme des pics, qui nous renseignent sur la valeur du paramètre hors du plan, sur la quantité de phases et d'impuretés présentes, ou encore sur les contraintes. Cependant, pour notre étude en épitaxie combinatoire, la DRX ne peut pas être utilisée, puisque les substrats sont polycristallins et présentent donc une distribution homogène d'orientations à la surface. De plus, substrats et films sont isostructuraux, avec des paramètres de maille proches. On obtiendrait ainsi une multitude de pics se chevauchant, provenant du substrat et du film, qui

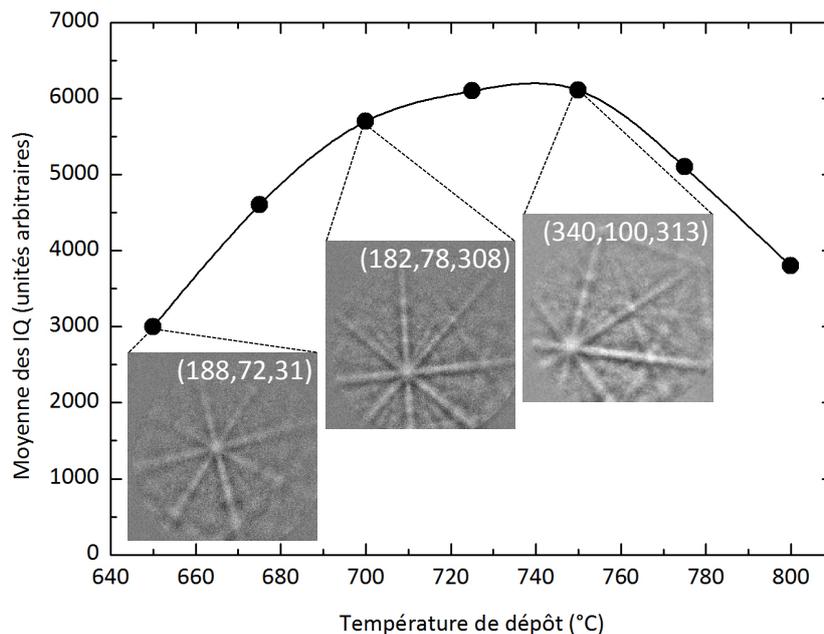
rendraient rapidement les diffractogrammes illisibles. Pour les premières études en épitaxie combinatoire, le choix des conditions de dépôt était basé sur des paramètres optimisés pour des films de même composition, mais déposés sur des substrats monocristallins.[24, 26, 27, 23] D'autres études sur des films de structure type Ruddlesden-Popper déposés sur des substrats monocristallins ont utilisé la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction principal afin d'optimiser la qualité structurale du film.[93, 198]



**FIGURE 3.3** – Image de microscopie électronique à balayage d'un substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , enregistrée à 5 kV, avec un diaphragme de 60  $\mu\text{m}$  et un grossissement de 1000 X

Nous avons donc employé une méthode alternative pour l'optimisation de la température de dépôt de nos films par ablation laser pulsé, en analysant les diagrammes de Kikuchi obtenus par EBSD. Les paramètres suivants ont été fixés : une pression d'oxygène de  $1.10^{-3}$  mbar, une fréquence du laser de 2 Hz, une énergie du laser de 140 mJ, une distance cible-substrat de 50 mm, et un nombre d'impulsions égal à 3000, afin d'obtenir des films de même épaisseur (d'environ 30 nm, si on suppose un taux de dépôt de 0,1 Å/impulsion). Sept températures de dépôt ont donc été testées, entre 650 et 800 °C. Pour chaque échantillon, la moyenne des valeurs de qualité d'image (IQ) des diagrammes de Kikuchi (correspondant à des grains de différentes orientations) a été calculée, et les échantillons ont ainsi pu être comparés. Pour cette optimisation, l'emploi des IQ est préférable aux CI, puisqu'ils ne dépendent pas de l'orientation, mais uniquement de la qualité des diagrammes de Kikuchi, qui elle-même est reliée à la qualité cristalline de la surface. En effet, les diagrammes de haute symétrie (avec un axe de zone au centre) peuvent présenter des CI plus faibles, le logiciel ayant plus de difficultés à différencier les axes de zones du fait du faible nombre de bandes (le nombre de votes pour chaque orientation est presque équivalent, donc le CI diminue). Ainsi, des diagrammes nets et brillants (IQ élevés) mettent en évidence une bonne qualité de surface, et des diagrammes diffus et sombres (IQ faibles) indiquent une mauvaise qualité de surface.

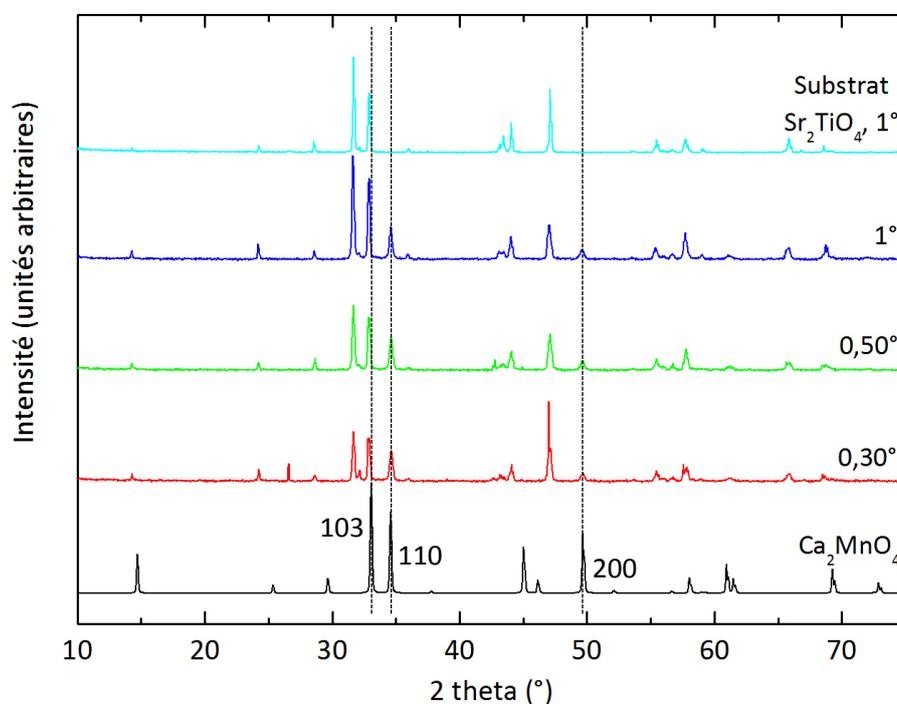
La FIGURE 3.4 présente un graphe récapitulatif pour ces sept échantillons, donnant la moyenne des IQ en fonction de la température de dépôt. Certains diagrammes de Kikuchi sont donnés en exemple, pour les températures de dépôt de 650, 700 et 750 °C, avec les orientations correspondantes selon la notation d'Euler ( $\phi_1, \Phi, \phi_2$ ) (en degrés). Ceux-ci illustrent l'évolution de la netteté et de la brillance des bandes de Kikuchi. On observe un maximum dans les moyennes des IQ, pour une température de dépôt d'environ 750 °C, qui correspond bien au diagramme le plus net et intense. Ainsi, pour une température de 750 °C, la qualité cristalline à la surface de l'échantillon est la meilleure, et nous choisirons cette température pour tous les dépôts réalisés par la suite.



**FIGURE 3.4** – Graphe donnant la moyenne des IQ des diagrammes de Kikuchi en fonction de la température de dépôt pour des films de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  déposés sur des substrats polycristallins de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ; certains diagrammes de Kikuchi sont donnés en exemple, avec l'orientation correspondante selon la notation d'Euler ( $\phi_1, \Phi, \phi_2$ ) (en degrés)

L'amélioration de la qualité cristalline avec l'augmentation de la température de dépôt est vraisemblablement associée à une amélioration de la cinétique lors de la nucléation. Pour des températures supérieures à 750 °C, la cause de la diminution de la valeur moyenne des IQ reste floue. Elle pourrait cependant résulter de phénomènes dus à des paramètres dépendants de la température, comme une diminution de la stœchiométrie en oxygène ou encore une augmentation de la rugosité de surface, qui à leur tour affectent la qualité cristalline et donc les valeurs d'IQ. Cette méthodologie pour l'optimisation de la température de dépôt peut donc être employée pour n'importe quelle optimisation des paramètres de croissance de films déposés par épitaxie combinatoire. Tandis que nous avons choisi d'observer l'évolution des valeurs moyennes des IQ en fonction de la température, on pourrait imaginer des optimisations similaires pour chaque paramètre de dépôt (pression d'oxygène, fréquence du laser, énergie, etc.).

La composition de ces films de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  a été vérifiée par EDS, et montre bien un ratio Ca/Mn égal à 2. Pour confirmer la formation de la phase de type Ruddlesden-Popper lors du dépôt du film, la diffraction des rayons X en incidence rasante (GXR) a été utilisée (les mesures ont été réalisées par Clara Grygiel du CIMAP) afin de caractériser un film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  d'épaisseur environ 150 nm (toujours en supposant un taux de dépôt de 0,1 Å/impulsion). En effet, le film de 30 nm n'a pas pu être analysé par GXR, l'épaisseur étant trop faible pour pouvoir obtenir des informations en fonction de la profondeur sondée. La FIGURE 3.5 donne les diffractogrammes enregistrés, respectivement, à  $1^\circ$  de la surface du substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  seul (en bleu turquoise), et  $1^\circ$  (en bleu foncé),  $0,50^\circ$  (en vert) et  $0,30^\circ$  (en rouge) de la surface du film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  de 150 nm d'épaisseur déposé sur le substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . Afin de comparer, le diffractogramme théorique correspondant à la phase  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  (en noir) a été ajouté.



**FIGURE 3.5** – Diffractogrammes enregistrés en incidence rasante, respectivement, à  $1^\circ$  de la surface du substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  seul (en bleu turquoise), et  $1^\circ$  (en bleu foncé),  $0,50^\circ$  (en vert) et  $0,30^\circ$  (en rouge) de la surface d'un film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  de 150 nm d'épaisseur déposé sur le substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ; le diffractogramme théorique correspondant à la phase  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  (en noir) est donné pour comparaison

En tenant compte de la densité du film, l'épaisseur minimale sondée par les rayons X est estimée égale à l'épaisseur du film, soit autour de 150 nm, à  $0,30^\circ$  et en tenant compte des éventuelles erreurs d'alignement. On observe donc une augmentation du signal dû au film lorsque l'angle est réduit. Plus précisément, de petits pics de diffraction apparaissent et deviennent bien identifiables avec un angle d'incidence de  $0,30^\circ$ , aux angles  $2\theta = 33^\circ$ ,  $34,6^\circ$  et  $49,7^\circ$ . Toutefois, la contribution du substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  reste toujours visible, même pour l'angle d'incidence de  $0,30^\circ$ . Ces réflexions sont la signature des plans (103), (110) et (200),

respectivement, caractéristiques d'une structure de type Ruddlesden-Popper avec un groupe d'espace  $I4/mmm$ . Ces résultats suggèrent donc la formation d'un film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  de même structure que le substrat polycristallin de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  sur lequel il est déposé. Après affinement du diffractogramme mettant en évidence le film, à  $0,30^\circ$  d'incidence, les paramètres correspondants ont pu être estimés égaux à  $a = 3,679 \text{ \AA}$  et  $c = 12,240 \text{ \AA}$ , soit légèrement supérieurs à ceux qui avaient été premièrement rapportés pour une structure  $I4/mmm$  de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  ( $a = 3,668 \text{ \AA}$  et  $c = 12,050 \text{ \AA}$ ).[28] Il semble donc que le film, en tension sur le substrat, tend à adopter la structure de celui-ci, grâce à une augmentation de ses paramètres de maille.

## 3.2 Etude du substrat et du film mince par EBSD

Dans le but d'étudier la croissance de films minces de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  déposés par ablation laser pulsé sur des substrats polycristallins de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , à la fois le substrat puis le film doivent être analysés par EBSD. Cela implique de regarder exactement la même zone de l'échantillon, avant et après dépôt. Les substrats sont donc marqués d'une croix à l'aide d'une pointe diamant, afin de pouvoir positionner l'échantillon de la même façon dans la chambre du microscope, et de pouvoir revenir à la même zone. Avant toute analyse, le fichier de structure correspondant au matériau analysé doit être créé dans le logiciel OIM<sup>TM</sup> Data Collection, puis optimisé afin de prendre en compte les plans réflecteurs dont l'intensité est la plus importante.

### 3.2.1 Optimisation des plans réflecteurs dans le fichier de structure

Avant de commencer les analyses, la structure du composé doit être indiquée au logiciel, afin que celui-ci puisse comparer les bandes de Kikuchi expérimentales aux bandes théoriques. Ainsi, le groupe d'espace, les paramètres de maille, la nature des atomes présents et les positions atomiques du matériau sont requises, pour que le logiciel puisse simuler la structure et les plans réflecteurs. Pour le composé  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , de groupe d'espace  $I4/mmm$  et de paramètres de maille  $a = 3,884 \text{ \AA}$  et  $c = 12,600 \text{ \AA}$ , les positions atomiques sont données TABLE 3.1.

| Atome | Degré d'oxydation | x | y   | z     |
|-------|-------------------|---|-----|-------|
| Ti    | +4                | 0 | 0   | 0     |
| Sr    | +2                | 0 | 0   | 0,355 |
| O     | -2                | 0 | 0,5 | 0     |
| O     | -2                | 0 | 0   | 0,152 |

TABLE 3.1 – Positions atomiques correspondant au composé  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , de groupe d'espace  $I4/mmm$  et de paramètres de maille  $a = 3,884 \text{ \AA}$  et  $c = 12,600 \text{ \AA}$

Grâce à ces différentes informations, le logiciel peut simuler la structure du matériau, et donc donner une liste des plans réflecteurs possibles, c'est-à-dire qui pourront engendrer la formation de lignes de Kikuchi (en tenant compte des extinctions systématiques dues à la symétrie). Un choix doit donc être effectué dans cette liste, pour déterminer quels plans donneront les bandes de Kikuchi les plus intenses sur une majorité de diagrammes. En effet, plus les lignes de Kikuchi sont intenses, moins le logiciel aura de difficultés pour les détecter, et plus l'indexation de ces bandes sera fiable. En règle générale, 6 à 10 plans réflecteurs doivent être sélectionnés dans la liste, afin de pouvoir indexer toutes les bandes les plus intenses.

Comme point de départ, les plans donnant lieu aux pics les plus intenses en DRX sont sélectionnés dans le logiciel. La TABLE 3.2 présente les positions en  $2\theta$ , les dénominations  $hkl$ , les distances interatomiques  $d_{hkl}$  et les intensités relatives  $I$  des pics obtenus en DRX (dans la plage de mesure  $2\theta = 5 - 90^\circ$ ). Les 9 plans d'intensités relatives supérieures à 10 % ont

ainsi été sélectionnés (ils apparaissent grisés dans la TABLE 3.2).

| #  | $h k l$ | $d_{hkl}$ (Å) | $2\theta$ (°) | $I$ (%) |
|----|---------|---------------|---------------|---------|
| 1  | 0 0 2   | 6,300         | 14,046        | 7,8     |
| 2  | 1 0 1   | 3,712         | 23,956        | 9,4     |
| 3  | 0 0 4   | 3,150         | 28,309        | 10,2    |
| 4  | 1 0 3   | 2,852         | 31,344        | 100,0   |
| 5  | 1 1 0   | 2,746         | 32,577        | 72,6    |
| 6  | 1 1 2   | 2,518         | 35,633        | 3,5     |
| 7  | 1 0 5   | 2,114         | 42,738        | 7,6     |
| 8  | 0 0 6   | 2,100         | 43,038        | 15,5    |
| 9  | 1 1 4   | 2,070         | 43,692        | 29,7    |
| 10 | 2 0 0   | 1,942         | 46,738        | 36,1    |
| 11 | 2 0 2   | 1,856         | 49,047        | 0,4     |
| 12 | 2 1 1   | 1,721         | 53,188        | 2,2     |
| 13 | 1 1 6   | 1,668         | 55,000        | 13,1    |
| 14 | 2 0 4   | 1,653         | 55,547        | 5,0     |
| 15 | 1 0 7   | 1,633         | 56,285        | 4,8     |
| 16 | 2 1 3   | 1,605         | 57,358        | 27,7    |
| 17 | 0,4 0 8 | 1,575         | 58,560        | 3,0     |
| 18 | 2 1 5   | 1,430         | 65,178        | 3,3     |
| 19 | 2 0 6   | 1,426         | 65,403        | 12,6    |
| 20 | 2 2 0   | 1,373         | 68,243        | 8,1     |
| 21 | 1 1 8   | 1,366         | 68,637        | 3,2     |
| 22 | 2 2 2   | 1,342         | 70,076        | 0,1     |
| 23 | 1 0 9   | 1,317         | 71,587        | 1,4     |
| 24 | 3 0 1   | 1,288         | 73,469        | 0,4     |
| 25 | 2 2 4   | 1,259         | 75,459        | 1,8     |
| 26 | 2 1 7   | 1,250         | 76,090        | 3,5     |
| 27 | 3 0 3   | 1,237         | 77,013        | 4,6     |
| 28 | 3 1 0   | 1,228         | 77,682        | 6,6     |
| 29 | 2 0 8   | 1,223         | 78,057        | 4,0     |
| 30 | 3 1 2   | 1,206         | 79,430        | 0,3     |
| 31 | 3 0 5   | 1,152         | 83,966        | 0,8     |
| 32 | 2 2 6   | 1,149         | 84,170        | 4,6     |
| 33 | 3 1 4   | 1,144         | 84,621        | 5,5     |
| 34 | 1 0 11  | 1,099         | 89,034        | 2,6     |
| 35 | 2 1 9   | 1,090         | 89,932        | 1,3     |

**TABLE 3.2** – Position en  $2\theta$  et dénomination ( $hkl$ ) des pics de diffraction en rayons X correspondant au composé  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , dans la gamme de mesure  $2\theta = 5 - 90^\circ$ , avec les distances interatomiques  $d_{hkl}$  et les intensités relatives  $I$  correspondantes; les plans les plus intenses (d'intensités relatives supérieures à 10 %) apparaissent grisés

Après avoir sélectionné les plans dont les intensités sont les plus importantes en DRX, un échantillonnage de diagrammes de Kikuchi est enregistré à la surface de l'échantillon, afin d'avoir accès à un maximum d'orientations différentes, et donc à un maximum de plans différents. Une comparaison des diagrammes bruts et indexés par le logiciel doit donc être effectuée, afin de vérifier si toutes les bandes présentes sur chaque diagramme sont bien indexées. La FIGURE 3.6 présente l'exemple de quatre diagrammes de Kikuchi enregistrés, avant (a-d) et après (e-h)

indexation par le logiciel.

Les bandes de Kikuchi les plus intenses apparaissant toutes indexées, nous avons considéré la sélection des plans réflecteurs comme optimisée. Toutes les analyses des différents substrats de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  ont donc été effectuées en conservant cette optimisation. Concernant le film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , les données de GXRDR semblent indiquer qu'il adopte la structure du substrat, avec un groupe d'espace  $I4/mmm$ . Toutefois, les positions atomiques pour le composé  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  avec le groupe d'espace  $I4/mmm$  ne sont pas disponibles. Les paramètres de maille du film ( $a = 3,668 \text{ \AA}$  et  $c = 12,050 \text{ \AA}$ ) étant proches de ceux du substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , nous avons utilisé le même fichier de structure pour l'indexation des diagrammes correspondant au film. La **FIGURE 3.7** présente quatre diagrammes correspondant au film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , enregistrés avant (**a-d**) et après (**e-h**) indexation.

Ces diagrammes de Kikuchi correspondant au film apparaissent plus diffus et moins intenses que ceux du substrat, ce qui peut être dû aux contraintes exercées par le substrat sur le film. Toutefois, ils présentent une qualité suffisante pour pouvoir être indexés par le logiciel, les bandes les plus intenses étant bien visibles. Comme pour le substrat, l'indexation prend bien en compte toutes les bandes majoritaires, ce qui conforte l'idée d'un film adoptant la structure du substrat. Par la suite, pour toutes les analyses de films en EBSD, nous avons donc utilisé le même fichier de structure que pour le substrat.

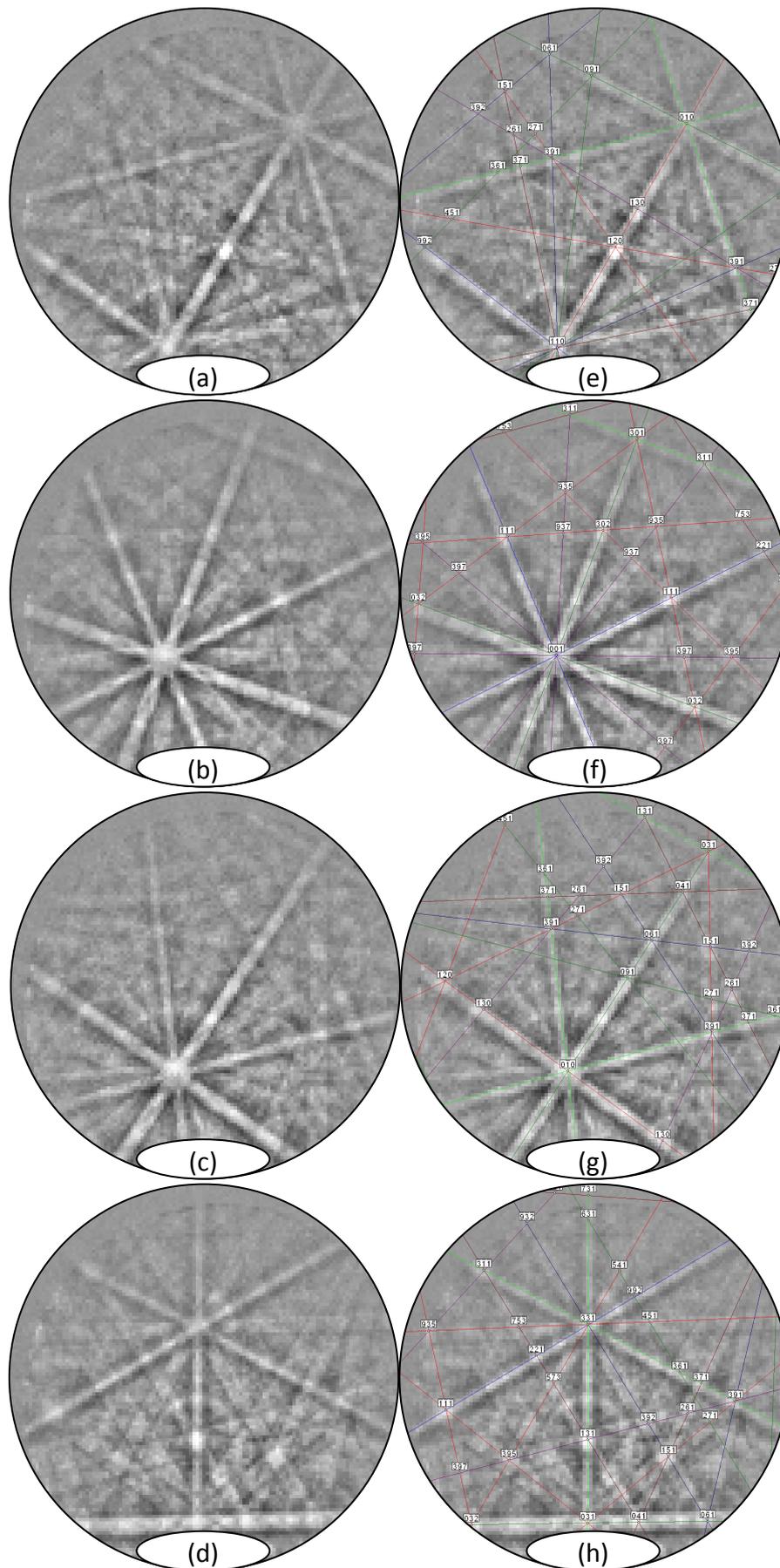
De plus, pour une meilleure comparaison de tous les diagrammes de Kikuchi analysés, que ce soit pour les substrats ou pour les films, des réglages identiques des différents paramètres du microscope ont été appliqués. Ainsi, une tension de 20 kV, une ouverture de diaphragme de  $120 \mu\text{m}$ , une distance de travail de 15 mm et un grossissement de 1000 X ont été utilisés. Pour l'enregistrement de cartographies d'orientations, la surface des échantillons a été scannée par le faisceau d'électrons selon une grille hexagonale avec un pas de  $0,3 \mu\text{m}$ , couvrant une surface totale d'environ  $90 \mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$ . Afin d'éliminer les erreurs d'indexation possibles, tous les points ayant un coefficient d'indexation (CI) inférieur à 0,15 ont été écartés et colorés en noir.

### 3.2.2 Analyse du substrat de $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$

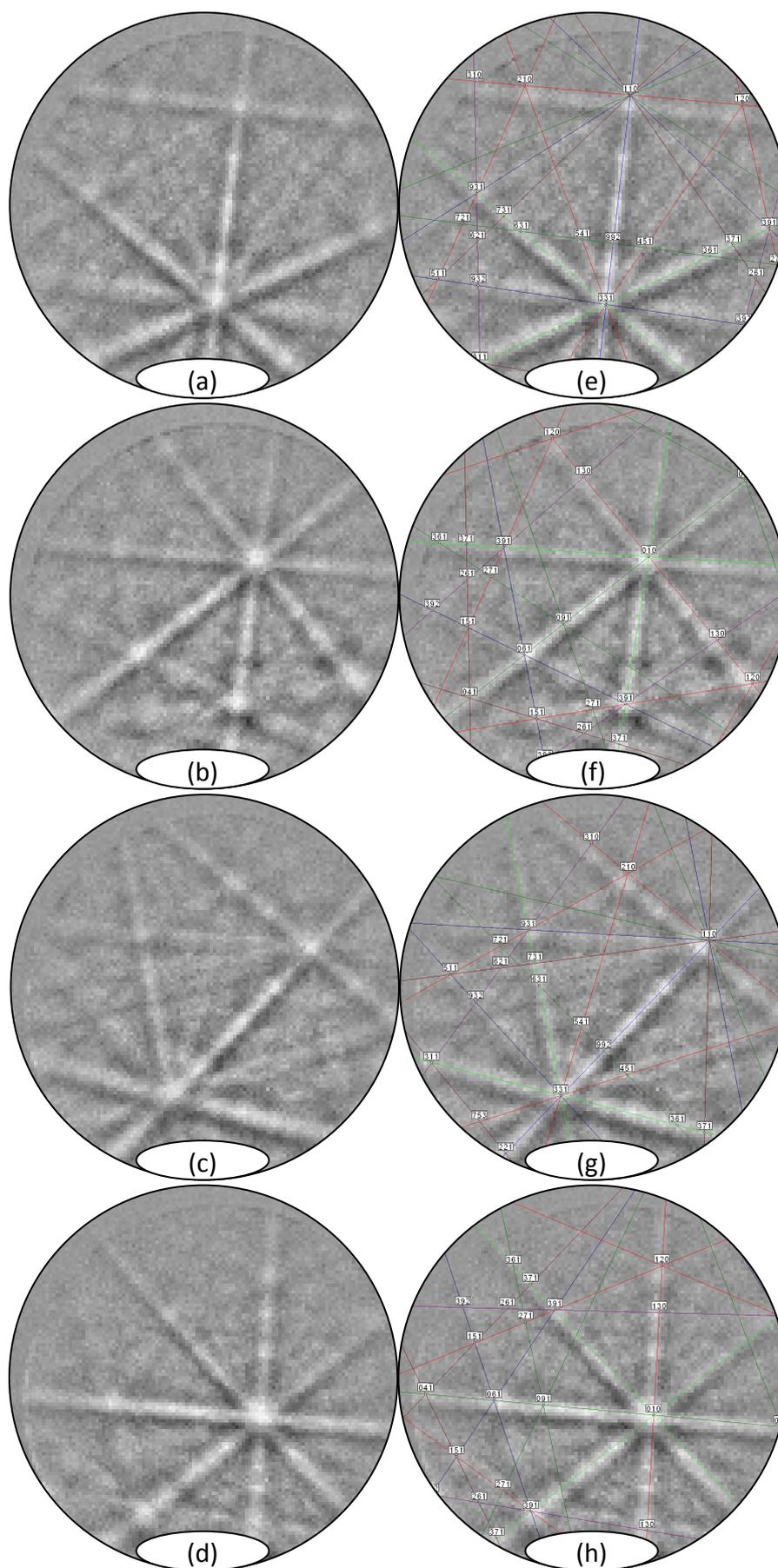
Dans la suite de ce chapitre, nous considérerons une même zone d'échantillon (avant dépôt sur le substrat, et après dépôt sur le film de 30 nm), préalablement marquée à la pointe diamant.

#### Orientations et texture

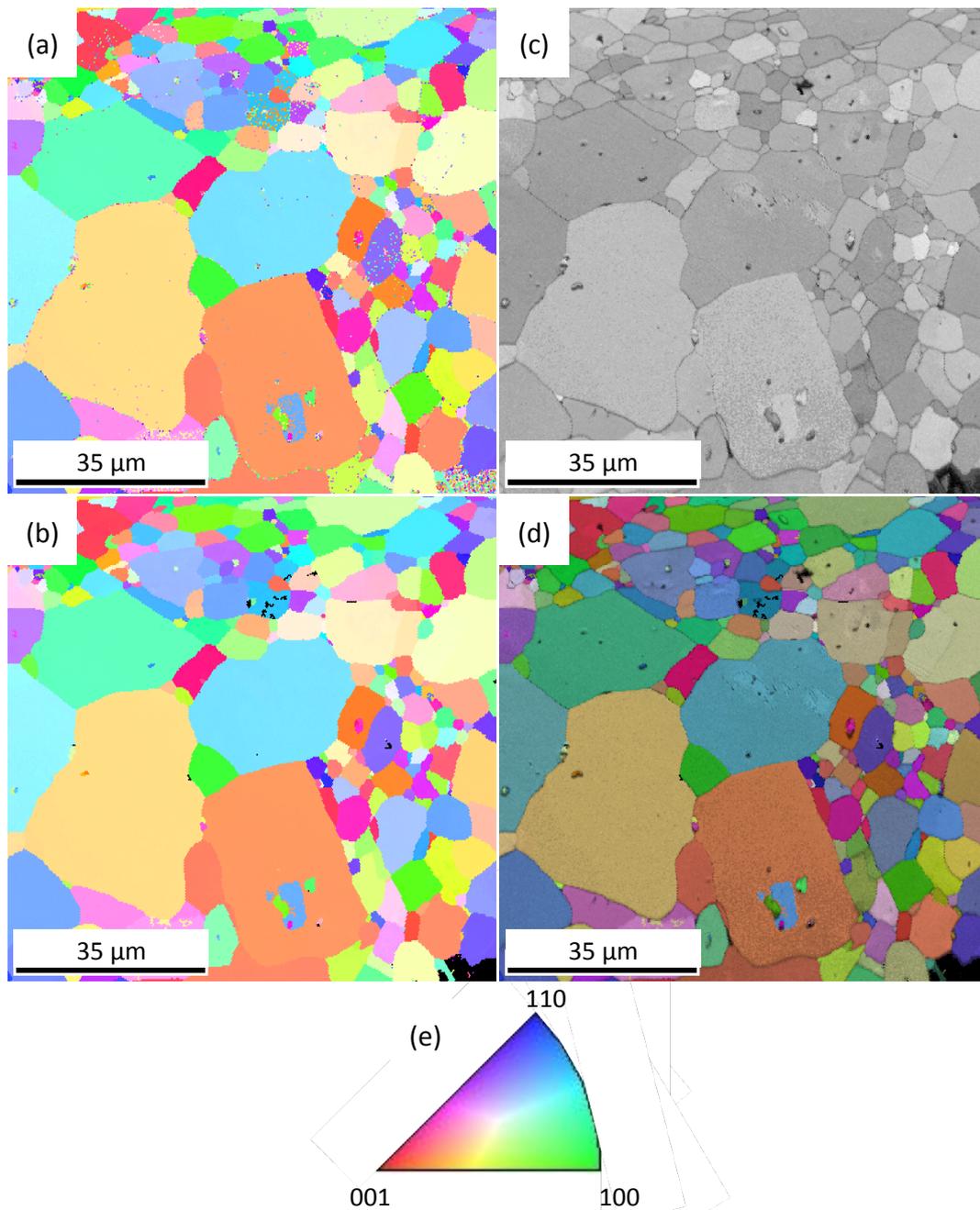
A la suite du balayage de la surface par le faisceau d'électrons et indexation automatique de chaque diagramme de Kikuchi par le logiciel, des cartographies de la surface de l'échantillon ont été obtenues. La **FIGURE 3.8** présente différents types de cartographies enregistrées pour la même zone de l'échantillon, sur lesquelles les grains sont visibles. La cartographie



**FIGURE 3.6** – Exemples de diagrammes de Kikuchi correspondant au substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  avant indexation (a-d) et après indexation par le logiciel (e-h) ; les orientations correspondantes, selon la notation d'Euler ( $\phi_1, \Phi, \phi_2$ ) (en degrés), sont respectivement de (158,114,11) (a et e), (80,46,258) (b et f), (223,48,210) (c et g) et (222,112,247) (d et h)



**FIGURE 3.7** – Exemples de diagrammes de Kikuchi correspondant au film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  avant indexation (a-d) et après indexation par le logiciel (e-h); les orientations correspondantes, selon la notation d'Euler ( $\phi_1, \Phi, \phi_2$ ) (en degrés), sont respectivement de (265,81,232) (a et e), (220,84,203) (b et f), (232,87,253) (c et g) et (182,102,36) (d et h)

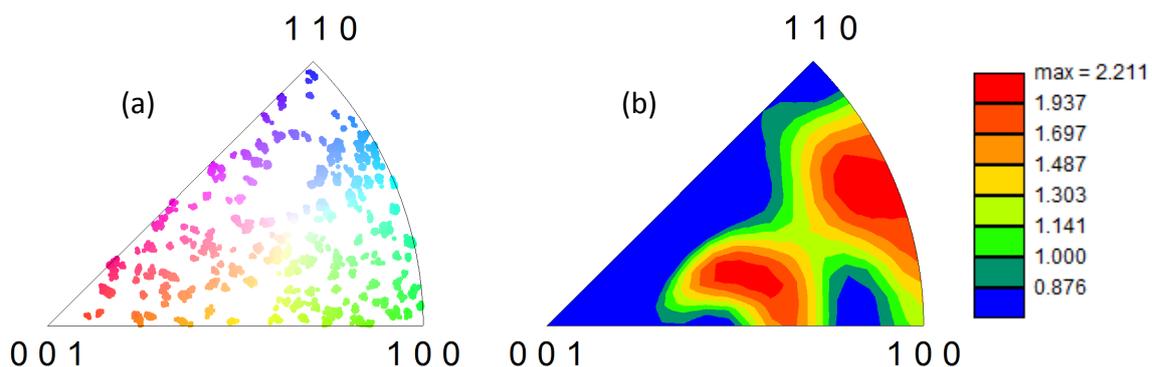


**FIGURE 3.8** – Images de la surface du substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , selon la direction  $[001]$  de l'échantillon : (a) Cartographie d'orientations sans retouches, (b) Cartographie d'orientations avec suppression des défauts, (c) Cartographie en qualité d'image (IQ) et (d) Superposition des cartographies d'orientations et IQ ; le code couleur est donné par le triangle standard pour une structure  $I4/mmm$  en (e)

d'orientations selon la direction  $[001]$  de l'échantillon **FIGURE 3.8(a)** est obtenue directement après le balayage. Sur celle-ci, les orientations différentes sont discernables par une gamme de couleurs, avec pour code couleur le triangle standard relatif à une structure de groupe d'espace  $I4/mmm$ , donné **FIGURE 3.8(e)**. Après élimination des points dont les CI sont inférieurs à 0,15, on obtient la cartographie **FIGURE 3.8(b)**, pour laquelle les erreurs d'indexation sont ainsi minimisées. La **FIGURE 3.8(c)** présente la cartographie en qualité d'image (IQ) correspondante.

Rappelons que les IQ sont les premiers indicateurs de la qualité cristalline. Les joints de grains apparaissent donc nettement plus sombres que l'intérieur des grains, puisqu'ils représentent les frontières entre deux orientations différentes. Afin de comparer cette cartographie (qui apporte une information sur la qualité du matériau) et l'indexation automatique (qui apporte une information sur les orientations de chaque grain), il est possible de superposer ces deux cartographies, comme le montre la **FIGURE 3.8(d)**. Cette cartographie permet ainsi de vérifier si l'indexation automatique du logiciel semble correcte (c'est-à-dire notamment si les différentes couleurs sont bien superposées aux grains, et si la proportion de défauts d'indexation est raisonnable), ce qui est bien le cas ici. En effet, la fraction de points colorés en noir n'est que de 0,6 %, et le CI passe de 0,50 à 0,87 entre les cartographies d'orientations sans retouche et avec suppression des défauts.

Après enregistrement de ces cartographies, on a alors accès à l'orientation de chaque grain, qu'il est possible de regrouper par l'intermédiaire de figures de pôles inverses. La **FIGURE 3.9** présente des figures de pôles inverses selon la direction [001] de l'échantillon, qui mettent en évidence les directions cristallines parallèles à cette direction [001] (et donc les plans parallèles à la surface de l'échantillon).

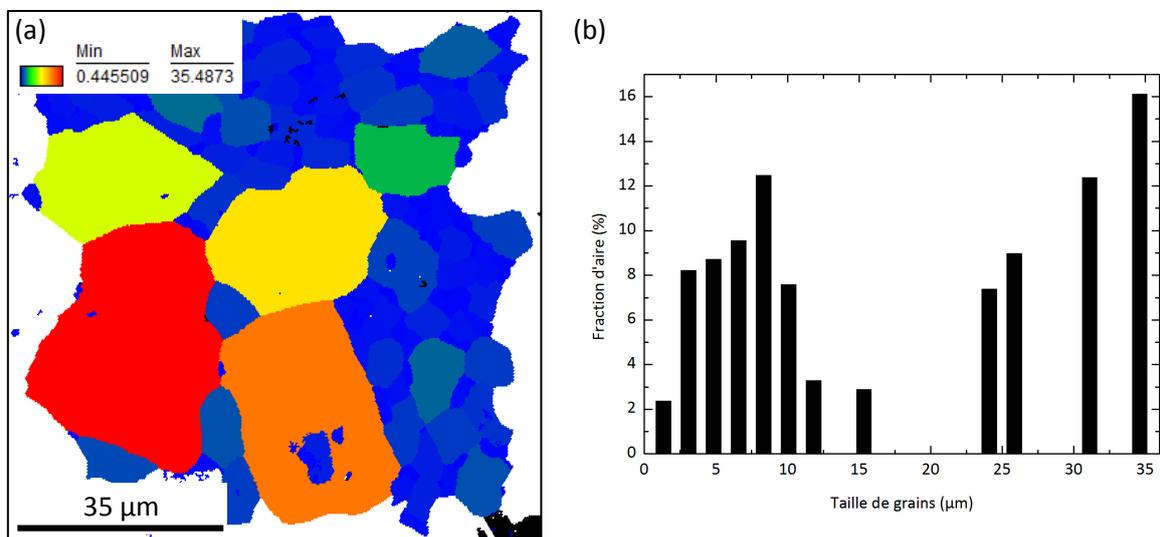


**FIGURE 3.9** – Figures de pôles inverses selon la direction [001] de l'échantillon, correspondant aux cartographies d'orientations de la **FIGURE 3.8** : (a) Représentation mettant en évidence les orientations de chaque grain (selon le code couleur du triangle standard) et (b) Représentation mettant en évidence la texture, avec la légende en m.r.d. correspondante

La première, **FIGURE 3.9(a)**, donne une représentation mettant en évidence l'orientation de chaque grain, colorée selon le code couleur du triangle standard. Chaque tache correspond donc à un grain, et moins ces taches sont étendues, moins il y a de désorientation au sein des grains. On remarque que les taches sont réparties uniformément dans le triangle, sans orientation préférentielle. Le substrat synthétisé par SPS ne semble donc pas présenter de texture particulière. Cette texture est représentée sur la **FIGURE 3.9(b)**, qui montre un maximum de 2,211 m.r.d. pour l'ensemble de la surface analysée. Nous sommes donc proches de la valeur de 1 m.r.d., pour laquelle un échantillon est orienté parfaitement aléatoirement. Le substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  n'est donc pas texturé, ce qui est un avantage pour une étude en épitaxie combinatoire, puisqu'on a alors accès à un grand nombre d'orientations différentes.

### Grains : taille et désorientation

La **FIGURE 3.10(a)** présente une cartographie de la même zone de l'échantillon, mais cette fois-ci avec une coloration en fonction de la taille des grains. La légende correspondante est indiquée, avec une évolution de la couleur selon la fraction de grains concernée (en pourcentage de l'aire totale). Afin d'éviter toute erreur, les grains coupés par les bords de la cartographie sont retirés. On y voit une majorité de petits grains (colorés en bleu), comme le confirme le graphe **FIGURE 3.10(b)**. Ceux-ci sont de taille inférieure à  $15\ \mu\text{m}$ , avec une valeur moyenne autour de  $7\ \mu\text{m}$ . Les autres grains, plus gros (de couleur verte à rouge), présentent une taille comprise entre  $25$  et  $35\ \mu\text{m}$ , ce qui semble plus approprié pour une étude en épitaxie combinatoire.



**FIGURE 3.10** – Mise en évidence de la taille des grains : (a) Sur une cartographie, avec la légende associée en  $\mu\text{m}$  et (b) Sur un graphe représentant la fraction d'aire en fonction de la taille des grains

D'autres données relatives aux grains sont accessibles, comme la désorientation entre les différents grains (**FIGURE 3.11(a)**) ou la désorientation au sein même des grains (**FIGURE 3.11(b)**).

Le substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  ne présente pas d'angle de désorientation majoritaire au niveau des joints de grains, avec une moyenne autour de  $60^\circ$ . Toutefois, il y a peu de joints de grains possédant un faible angle de désorientation, ce qui peut être dû à l'absence de texture particulière (deux grains adjacents ont des orientations aléatoires, donc potentiellement très différentes l'une de l'autre). Concernant la désorientation au sein des grains, elle est très faible, puisque la valeur moyenne pour l'ensemble de l'échantillon est de  $0,35^\circ$ . Ceci explique qu'il n'y ait pas de dégradé de couleurs au sein des grains sur la cartographie **FIGURE 3.8(a)**, et facilite donc l'indexation par le logiciel.

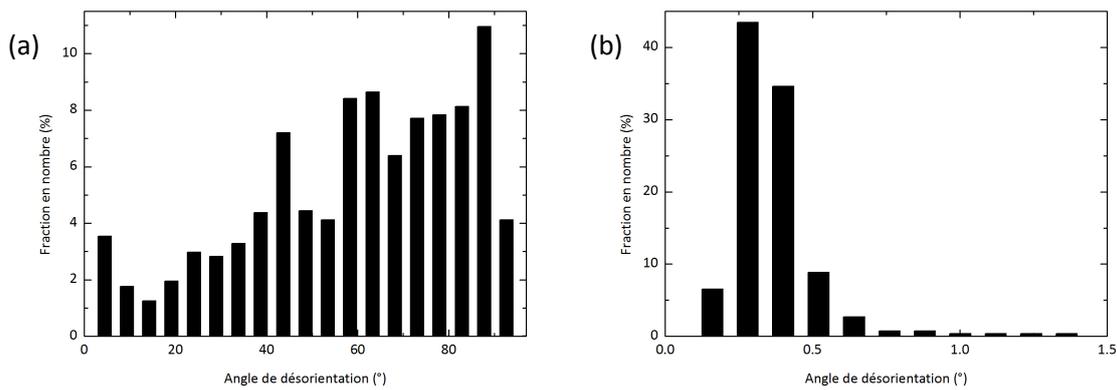


FIGURE 3.11 – Graphes représentant la fraction de grains (en nombre) en fonction des angles de désorientation : (a) Au niveau des joints de grains et (b) Au sein des grains

### 3.2.3 Analyse du film de $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$

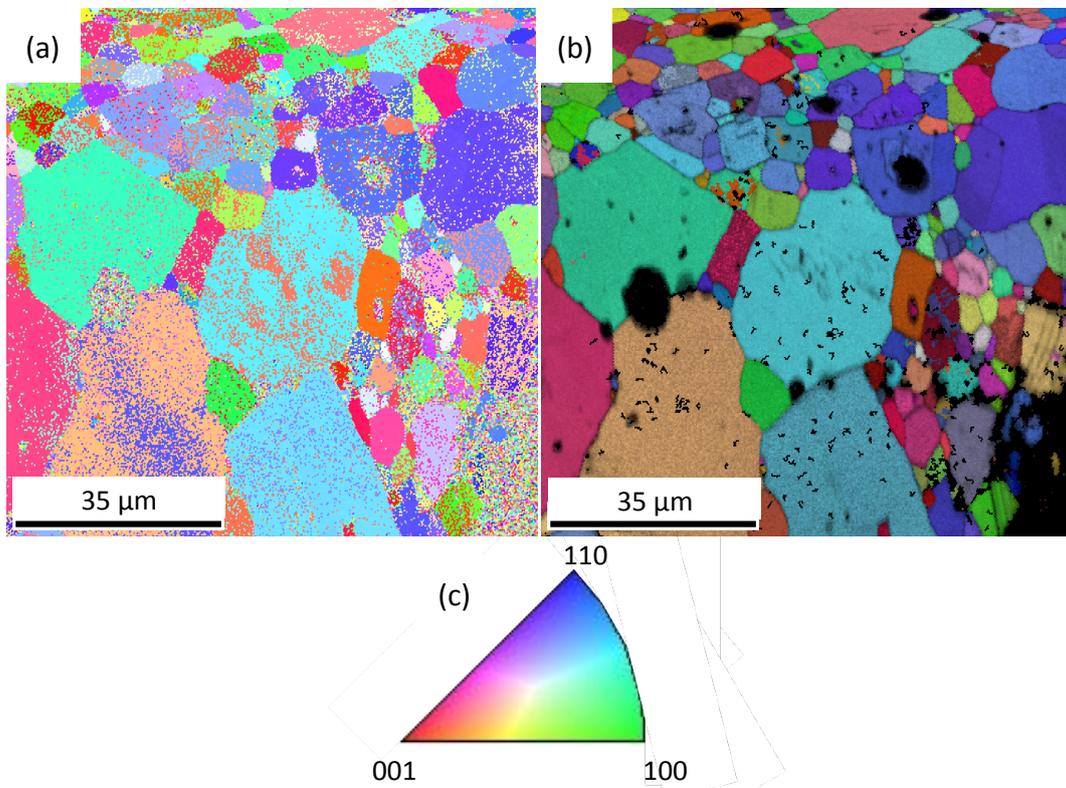
#### Orientations et texture

Après étude du substrat et dépôt du film mince, la même zone est analysée sur le film, dans les mêmes conditions. La FIGURE 3.12 présente ainsi les cartographies selon la direction [001] de l'échantillon, correspondant au film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , avec la cartographie d'orientations sans correction des défauts, FIGURE 3.12(a), et la superposition des cartographies avec correction des défauts et IQ, FIGURE 3.12(b). Le code couleur, toujours pour un groupe d'espace  $I4/mmm$ , est rappelé par le triangle standard FIGURE 3.12(c).

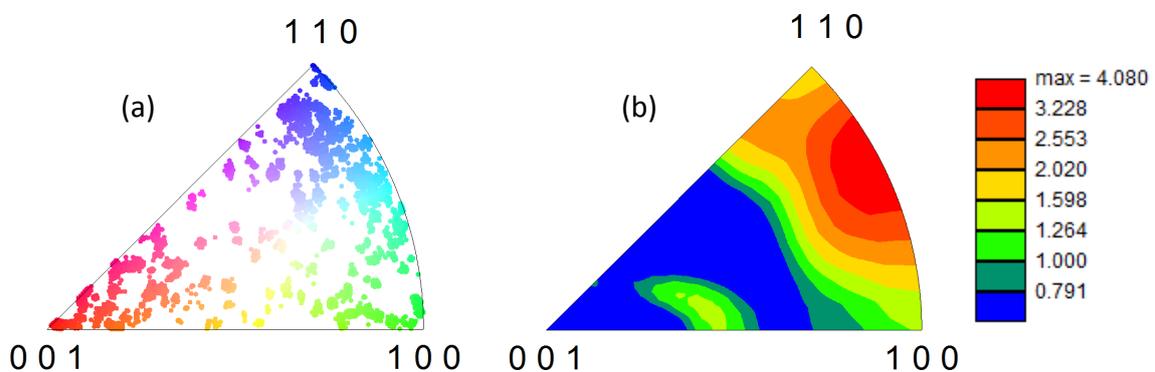
La cartographie d'orientations montre un plus grand nombre de défauts d'indexation par rapport au substrat ( $\sim 6,8\%$ ), ce qui peut être dû à la contrainte exercée par le substrat sur le film, qui induit un état de surface moins régulier. Toutefois, on observe un bon recouvrement des grains, lorsqu'on superpose la cartographie d'orientations sur laquelle on a retiré les défauts, et la cartographie IQ. L'indexation automatique faite par le logiciel semble donc correcte, même si les CI sont plus faibles que pour le substrat. La valeur du CI passe ainsi, entre la cartographie brute et la cartographie avec suppression des erreurs d'indexation, de 0,18 à 0,67.

On observe également la même forme de grains que pour la même zone analysée sur le substrat, ce qui démontre une croissance grain sur grain du film sur le substrat. De plus, certains grains ne sont pas représentés de la même couleur entre le substrat et le film, indiquant un changement d'orientation de ces grains. La cartographie d'orientations correspondant au film présente ainsi un grand nombre de grains de couleur bleu/violet, donc avec des orientations proches. Ainsi, la FIGURE 3.13, qui présente les figures de pôles inverses selon la direction [001] de l'échantillon correspondant à ces cartographies, permet de montrer que la répartition des orientations des grains n'est pas tout à fait uniforme, contrairement au substrat. En effet, la FIGURE 3.13(a) présente une légère désertion de l'intérieur du triangle au profit des directions

proches de  $[001]$  et proches de l'arc  $[100]$ - $[110]$ . Les taches correspondant à chaque grain sont aussi plus étendues, signe d'une désorientation intragranulaire plus importante par rapport au substrat. La **FIGURE 3.13(b)** confirme la présence accrue de grains de couleur bleu/violet, en indiquant une légère texturation du film entre les directions  $[100]$  et  $[110]$ , qui reste toutefois faible.



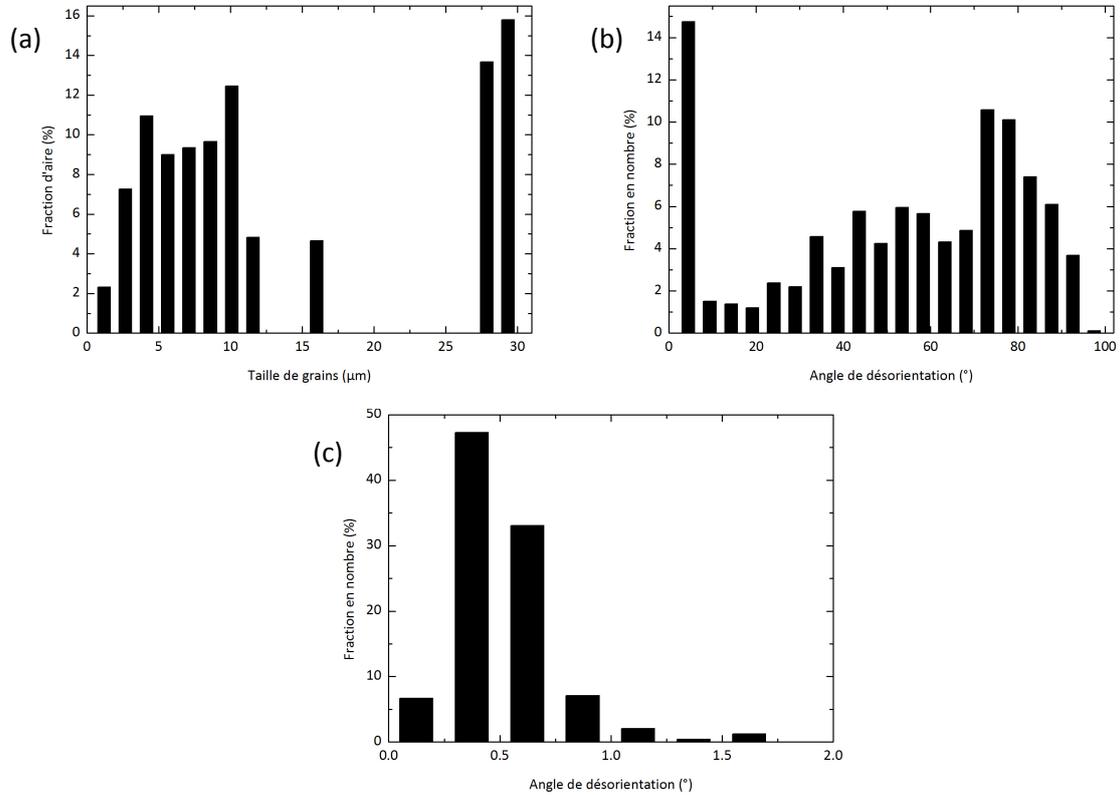
**FIGURE 3.12** – Images de la surface du film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  déposé sur le substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , selon la direction  $[001]$  de l'échantillon : (a) Cartographie d'orientations sans retouche, (b) Superposition des cartographies d'orientations et IQ; le code couleur est donné par le triangle standard pour une structure  $I4/mmm$  en (c)



**FIGURE 3.13** – Figures de pôles inverses, selon la direction  $[001]$  de l'échantillon, correspondant aux cartographies d'orientations de la **FIGURE 3.12** : (a) Représentation mettant en évidence les orientations de chaque grain (selon le code couleur du triangle standard) et (b) Représentation mettant en évidence la texture, avec la légende en m.r.d. correspondante

### Grains : taille et désorientation

De la même manière que pour le substrat, la taille des grains du film et la désorientation entre les grains et au sein de ces grains peut être étudiée. La **FIGURE 3.14** présente les graphes correspondants.



**FIGURE 3.14** – Graphes mettant en évidence (a) la taille des grains (en fraction d'aire) et la fraction de grains (en nombre) en fonction des angles de désorientation : (b) Au niveau des joints de grains et (c) Au sein des grains

Concernant la taille des grains, **FIGURE 3.14(a)**, elle est globalement la même que sur le substrat. Toutefois, certaines valeurs ne coïncident pas, puisque certains grains qui étaient entièrement dans la cartographie d'orientations du substrat se retrouvent sur le bord (la cartographie est légèrement décalée par rapport au substrat) et ne sont donc plus pris en compte (le logiciel retirant les grains coupés par les bords pour une meilleure statistique). Ainsi, et compte tenu de la cartographie d'orientations, la croissance grain sur grain du film est confirmée une nouvelle fois. Le graphe représentant les angles de désorientation entre les grains, **FIGURE 3.14(b)**, montre le même profil que pour le substrat, mis à part une augmentation des angles inférieurs à 6°. Ces petits angles de désorientation sont liés à l'augmentation du nombre de grains ayant une orientation dans l'arc [100]-[110], qui présentent donc une orientation proche (la différence angulaire dans leurs directions de croissance n'excède pas 6°). Enfin, concernant la désorientation à l'intérieur même des grains, **FIGURE 3.14(c)**, celle-ci est également affectée par la contrainte exercée par le substrat sur le film. La moyenne est donc plus élevée

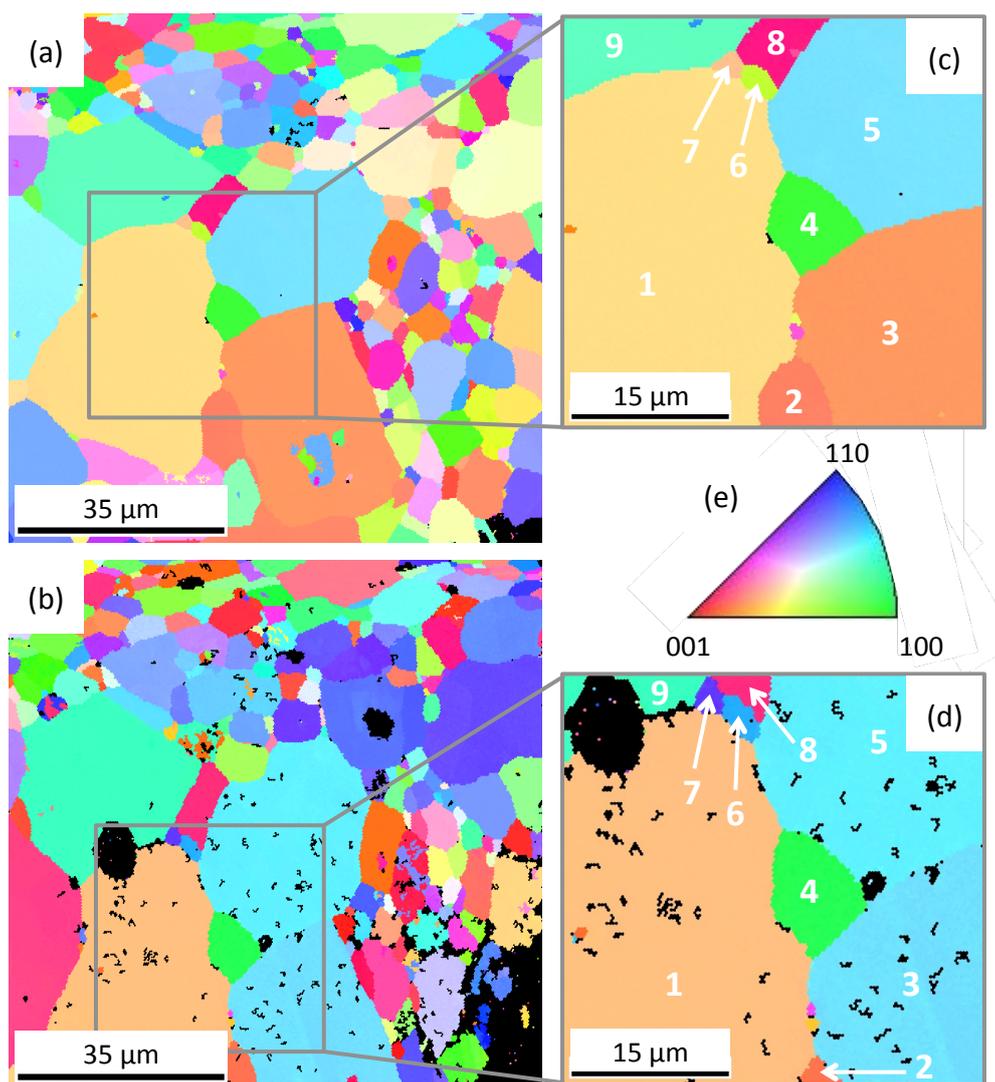
que pour le substrat, autour de  $0,45^\circ$ . En effet, la déformation d'un matériau sous contrainte provoque des déformations des diagrammes de Kikuchi (changement de position des bandes, superpositions de bandes, diagrammes plus flous, etc.). Pour un même grain, il arrive donc que les diagrammes de Kikuchi ne soient pas rigoureusement identiques, mettant en évidence des angles de désorientation non négligeables au sein du grain, comme c'est le cas pour les films minces.

Dans la partie suivante, la comparaison entre le film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  et le substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  sera développée plus en détail, afin de mettre en évidence les relations d'orientation entre film et substrat.

### 3.3 Etude des relations d'orientation entre film et substrat

#### 3.3.1 Croissance du film grain sur grain

Afin de mieux comprendre la croissance du film et les relations d'épitaxie entre film et substrat, la **FIGURE 3.15** met en parallèle les cartographies d'orientations (selon la direction [001] de l'échantillon) correspondant au substrat **(a)** et au film **(b)**. Des agrandissements correspondants aux mêmes grains sont donnés **FIGURE 3.15(c)** pour le substrat et **FIGURE 3.15(d)** pour le film. Le code couleur est rappelé par le triangle standard **FIGURE 3.15(e)**.

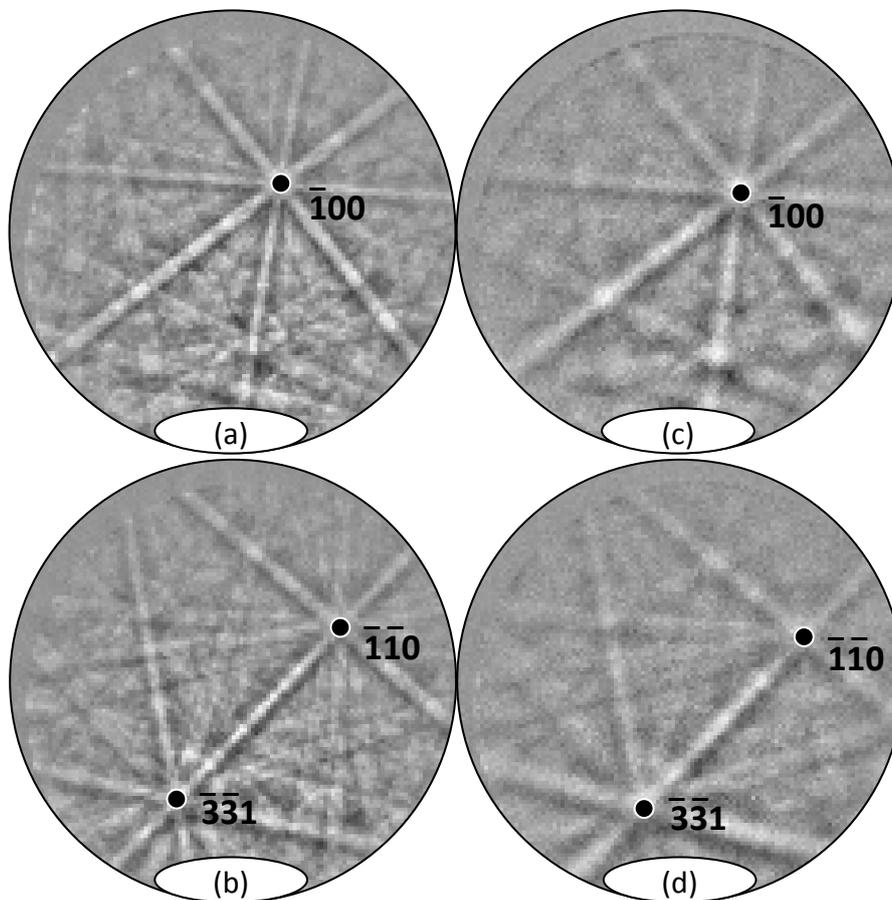


**FIGURE 3.15** – Cartographies d'orientations de la surface du substrat, (a) et (c), et du film, (b) et (d), où (c) et (d) correspondent à des agrandissements des zones encadrées en (a) et (b) (le code couleur est donné en (e) par le triangle standard relatif à des structures de groupe d'espace  $I4/mmm$ ); 9 grains sont repérés par les chiffres 1 à 9 avant (c) et après (d) dépôt du film

Plusieurs grains sont clairement comparables, et sont identifiés par les chiffres 1 à 9. Pour tous ces grains (et ceci est valable pour toute la zone analysée), on obtient une croissance

grain sur grain du film sur le substrat. Comme les graphes donnés dans la partie précédente l'ont suggéré, on a bien une orientation quasi-uniforme dans chaque grain, que ce soit pour le substrat ou pour le film. De plus, la majorité de ces grains présente la même couleur entre le substrat et le film (grains n° 1, 2, 4, 5, 8 et 9), ce qui indique que les orientations cristallo-graphiques de ces grains sont similaires avant et après dépôt. Pour ces grains, la croissance s'effectue donc selon la même orientation, même si les orientations sur le substrat sont différentes. Les autres grains (grains n° 3, 6 et 7) présentent des couleurs complètement différentes entre substrat et film, indiquant un changement d'orientation (alors que la croissance s'effectue toujours grain sur grain).

La **FIGURE 3.16** présente des exemples de diagrammes de Kikuchi enregistrés à la surface des grains n° 5, (a) et (c), et n° 9, (b) et (d).



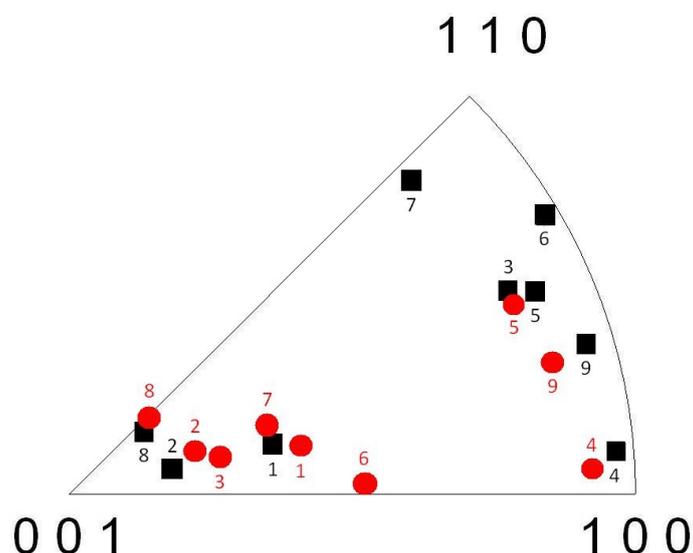
**FIGURE 3.16** – Diagrammes de Kikuchi enregistrés à la surface du substrat, (a) et (b), et du film, (c) et (d), les paires de diagrammes (a) et (c), et (b) et (d), correspondant respectivement aux grains n° 5 et n° 9 de la **FIGURE 3.15**; les axes de zone indiqués par des points noirs sont légendés, et les orientations correspondant aux diagrammes (a), (b), (c) et (d) sont respectivement de  $(217,80,297)$ ,  $(231,83,254)$ ,  $(219,84,295)$  et  $(234,87,253)$ , selon la notation d'Euler  $(\phi_1, \Phi, \phi_2)$ , en degrés

Les diagrammes correspondant au substrat (**FIGURE 3.16(a)** et **FIGURE 3.16(b)**) présentent des bandes plus nettes et plus brillantes que ceux correspondant au film (**FIGURE 3.16(c)** et **FIGURE 3.16(d)**). Ceci est probablement dû à la relaxation de la contrainte exercée par le

substrat sur le film. Toutefois, les diagrammes correspondant au film sont de qualité suffisante pour remarquer que les bandes et les axes de zone sont positionnés exactement au même endroit entre substrat et film. Ceci confirme bien la croissance maille sur maille du film sur le substrat pour ces deux grains.

### 3.3.2 Relations d'orientation pour 9 grains

Les relations d'orientation (ou « Orientation Relationships », *ORs*, en anglais) entre le film et le substrat, pour les 9 grains mis en évidence précédemment, sont résumées dans la figure de pôles inverse (selon la direction  $[001]$  de l'échantillon) en **FIGURE 3.17**. Les orientations des grains correspondant au substrat sont indiquées par des ronds rouges, et celles correspondant au film par des carrés noirs.



**FIGURE 3.17** – Figure de pôles inverse (selon la direction  $[001]$  de l'échantillon) mettant en évidence les orientations des 9 grains mis en valeur **FIGURE 3.15**; les orientations des grains du substrat sont indiquées par des ronds rouges et celles des grains du film par des carrés noirs, et le numéro des grains est renseigné à côté de chaque symbole

Pour les grains n° 1, 2, 4, 5, 8 et 9, les symboles correspondant aux mêmes grains sur le substrat et sur le film sont proches l'un de l'autre dans le triangle. La désorientation entre le substrat et le film pour ces grains est inférieure à  $7^\circ$ . Ces valeurs indiquent donc une croissance quasiment selon la même orientation du film sur le substrat. Par exemple, le grain n° 4 du film croît avec une orientation proche de  $(100)$  sur un grain du substrat de même orientation. Toutefois, pour les grains n° 3, 6 et 7, qui changent d'orientation entre substrat et film, l'interprétation est plus complexe. Mais les orientations des grains du film se retrouvent toutes dans l'arc  $[100]$ - $[110]$ . Citons l'exemple du grain n° 3, qui présente une orientation  $(4,1,20)$  sur le substrat, mais une orientation  $(211)$  sur le film.

### 3.3.3 Relations d'orientation pour 49 grains

Afin d'essayer de mieux comprendre les relations d'épitaxie entre le film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  et le substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , 40 paires de grains substrat-film supplémentaires ont été analysées. Les *ORs* entre les grains du film et du substrat ont été déterminées grâce à l'utilisation du logiciel et de la méthode décrits par Zhang et coll. en 2012.[23] Afin de mettre en évidence le faible nombre d'*ORs* nécessaires pour décrire la croissance du film, nous avons représenté l'angle entre les directions  $[001]$  du film et du substrat en fonction de l'angle entre les directions  $[100]$  du film et du substrat (FIGURE 3.18).

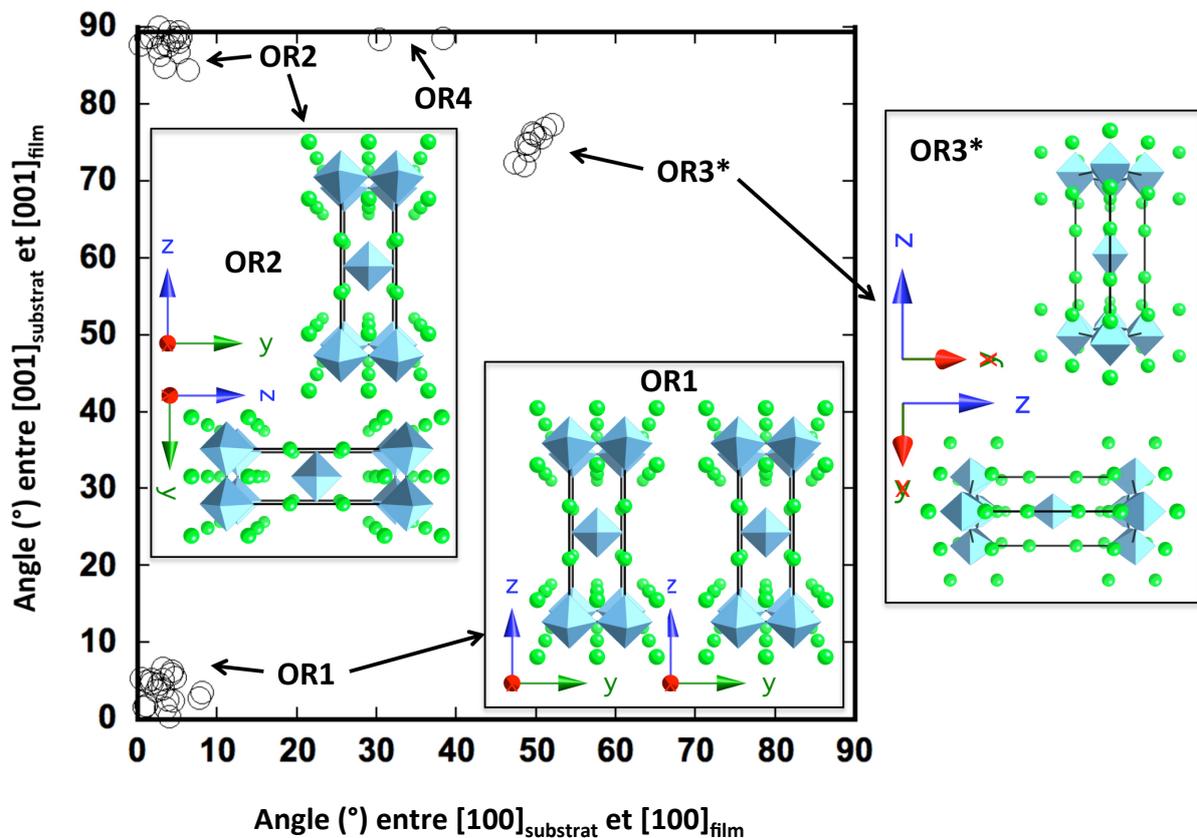


FIGURE 3.18 – Graphe représentant les angles de désorientation entre les axes  $[001]$  (en ordonnée) et les axes  $[100]$  (en abscisse) du film et du substrat, pour un total de 49 paires de grains (représentées FIGURE 3.19); les encadrés donnent les relations entre les mailles du substrat et du film pour *OR1*, *OR2* et *OR3* (l'étoile \* symbolise l'approximation faite pour *OR3* : les points sont estimés à  $90^\circ$  selon l'ordonnée)

Pour les 49 paires de grains analysées, seulement quatre *ORs* différentes sont observées, représentées par les amas de points sur le graphe, et dénommées *OR1*, *OR2*, *OR3* et *OR4*. Trois *ORs* majoritaires décrivent 47 paires de grains sur 49. Nous allons donc écarter la quatrième (*OR4*), puisqu'aucune statistique ne peut être conclue avec seulement deux observations, et nous focaliser uniquement sur *OR1*, *OR2* et *OR3* dans la discussion.

*OR1*, qui décrit 20 des 49 paires de grains (soit  $\sim 41\%$  du nombre total de paires), est

représentée par l'amas de points près de l'origine de la **FIGURE 3.18**. Elle peut donc être exprimée par  $[100][001]_{film} || [100][001]_{substrat}$ , et décrite par une croissance maille sur maille du film sur le substrat. C'est notamment la configuration des grains n° 1, 2, 4, 5, 8 et 9 mis en évidence sur la **FIGURE 3.15**, qui ne changent pas de couleur (ou d'orientation) entre le substrat et le film. L'encadré *OR1* présente l'alignement cristallographique entre les mailles de type Ruddlesden-Popper correspondant au film et au substrat. Cette configuration, dans laquelle les deux mailles sont alignées, devrait être celle pour laquelle l'interface est de plus basse énergie, peu importe l'orientation. Le fait que cette *OR* ne soit pas observable pour tous les grains est donc surprenant, même si elle reste majoritaire. Généralement, lorsque des films de structure type Ruddlesden-Popper sont déposés sur des substrats monocristallins, cette *OR* est la plus fréquemment rencontrée.[109] Le léger décalage par rapport à un alignement parfait du film sur le substrat (les points ne sont pas exactement à l'origine), et la différence dans les valeurs (l'angle de désorientation n'est pas le même pour toutes les paires de grains), peut être expliqué par la relaxation de la contrainte due au désaccord de maille entre le film et le substrat. Ceci a déjà été observé pour la croissance de films par épitaxie combinatoire.[25, 23]

*OR2* décrit 17 des 49 paires de grains (soit  $\sim 35\%$  du nombre total de paires). Elle est représentée par l'amas de points en haut à gauche de la **FIGURE 3.18**, et peut être exprimée par  $[100][001]_{film} || [100][010]_{substrat}$ . Elle correspond à une rotation de  $90^\circ$  selon l'axe *a*, à partir d'*OR1*. Les grains n° 3, 6 et 7 présentent cette configuration. L'encadré *OR2* présente l'arrangement entre les mailles du film et du substrat (sans tenir compte du léger désalignement dû à la contrainte). Il est important de noter que les défauts principaux des films de type Ruddlesden-Popper orientés selon  $[001]$  (déposés sur des substrats de type Ruddlesden-Popper  $(001)$  ou des substrats monocristallins de type pérovskite) sont des régions désorientées dans lesquelles l'axe *c* tourne de  $90^\circ$  autour des axes  $\langle 100 \rangle$  de la structure pérovskite.[109] Ce défaut de structure est souvent considéré comme le résultat de conditions cinétiques défavorables, qui ne permettent pas à l'axe *c* de s'aligner hors du plan. Toutefois, sa fréquente observation dans les films minces indique que ces plans à la surface du substrat doivent être de relativement faible énergie. Par conséquent, il n'est pas surprenant qu'*OR2* soit la deuxième *OR* la plus fréquente, juste après *OR1*. Il semblerait donc que des facteurs cinétiques empêchent *OR1* de se former lors de la croissance, avec toutefois une interface de faible énergie. Des travaux supplémentaires sont donc nécessaires, pour comprendre si *OR2* s'installe directement à la surface du substrat, ou apparaît pendant la croissance.

*OR3* est quant à elle rencontrée pour 10 des 49 paires de grains (soit  $\sim 20\%$  du nombre total de paires). Elle est représentée par l'amas de points au milieu de la partie haute de la **FIGURE 3.18**, ce qui est plus difficile à caractériser que pour les deux premières *ORs*. Si ces points avaient été localisés exactement à  $45^\circ$  selon l'abscisse et  $90^\circ$  selon l'ordonnée, *OR3* pourrait être exprimée par  $[001][110]_{film} || [110][001]_{substrat}$ , et décrite comme la rotation, à partir d'*OR1*, d'un angle de  $90^\circ$  autour de l'axe  $[110]$ . L'encadré *OR3\** présente l'arrangement des deux

mailles de type Ruddlesden-Popper, pour le substrat et le film, si elles étaient exactement dans cette configuration (l'étoile \* symbolise l'approximation). Toutefois, les points ne se trouvent pas exactement à  $90^\circ$  sur l'ordonnée du graphe, mais présentent un désalignement moyen de  $16^\circ$ , ce qui peut s'exprimer par  $[223][991]_{\text{film}} \parallel [110][001]_{\text{substrat}}$ . L'angle entre les directions  $[223]$  et  $[991]$  est d'environ  $89^\circ$ , donc elles peuvent parfaitement s'aligner avec les directions  $[110]$  et  $[001]$ . La différence entre l'approximation (encadré  $OR3^*$ ) et la véritable  $OR$  se résume donc à une rotation de  $16^\circ$  autour de l'axe  $[110]$ . La formation de cette  $OR$  reste floue, et représente une observation intéressante rendue possible par une étude en épitaxie combinatoire. En effet, il semble que ce soit la première observation de cette  $OR$  lors de la croissance de films minces de type Ruddlesden-Popper.

Nous avons donc observé que trois  $ORs$  majoritaires sont nécessaires pour décrire l'ensemble de l'interface film-substrat. Mais on peut se demander si ces  $ORs$  sont dépendantes de l'orientation des grains du substrat. En d'autres termes, si l'orientation d'un grain donné entraîne une  $OR$  particulière. La FIGURE 3.19 présente l'arrangement des différentes  $ORs$  dans des figures de pôles inverses correspondant au substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  et au film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ . En FIGURE 3.19(a), les  $ORs$  sont représentées par rapport à la normale à la surface du substrat, alors qu'en FIGURE 3.19(b) elles sont représentées par rapport à la normale à la surface du film. Dans chaque cas,  $OR1$  est représentée par des ronds rouges,  $OR2$  par des carrés bleus,  $OR3$  par des losanges verts et  $OR4$  par des triangles violets. Certains grains sont repérés par les lettres A, B, C et D entre substrat et film, afin de mieux faire les correspondances.

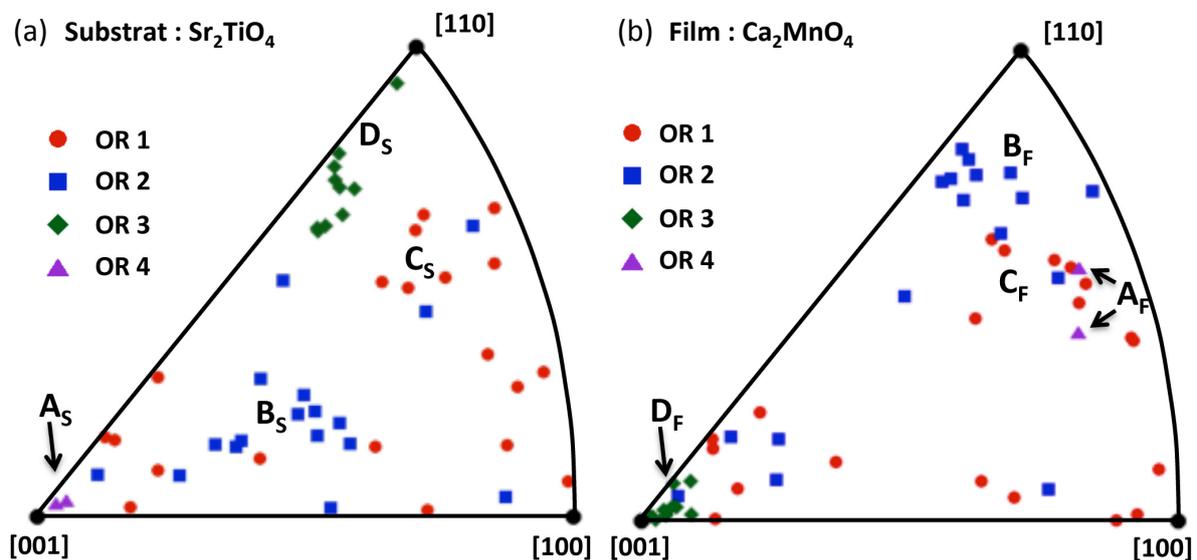


FIGURE 3.19 – Figures de pôles inverses (selon la direction normale à l'échantillon) mettant en évidence les orientations des 49 paires de grains du substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  (a) et du film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  (b); les  $ORs$  obtenues pour les différents grains sont représentées par des symboles différents

Dans le triangle correspondant au substrat, l'ensemble des  $OR1$  et  $OR2$  sont distribuées quasi-uniformément, avec une légère augmentation d' $OR2$  au centre du triangle.  $OR3$  est uni-

quement présente sur le bord du triangle, en partant de  $[110]$  pour aller vers  $[001]$ . La croissance de films minces de type Ruddlesden-Popper sur des substrats monocristallins isostructuraux d'orientation  $(110)$  n'a jamais été étudiée, ce qui peut expliquer pourquoi cette  $OR$  n'avait jamais été rencontrée auparavant. Mais, une croissance selon l'axe  $c$  avait déjà été observée pour des films minces de  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  déposés sur des substrats de  $\text{NdGaO}_3$   $(110)$ . [92]  $OR4$  est rencontrée uniquement pour des orientations très proches de  $[001]$ . Avec seulement deux observations, il est difficile d'expliquer cette  $OR$ , sachant qu' $OR1$  et  $OR2$  sont aussi observées pour des orientations proches. On peut toutefois exprimer  $OR4$  par  $[212][520]_{\text{film}} || [110][001]_{\text{substrat}}$ .

Dans le triangle correspondant au film,  $OR1$  reste distribuée dans tout le triangle, aux mêmes orientations que pour le substrat, avec toutefois des fréquences moins élevées autour des amas de points correspondant à  $OR2$  et  $OR3$ .  $OR2$  est majoritairement localisée autour de  $[110]$ , ce qui correspond aux points qui étaient au centre du triangle correspondant au substrat. Ces points présentent la même évolution que le grain n° 7 de la **FIGURE 3.17**, par exemple. Tous les points correspondant à  $OR3$  sont localisés autour de  $[001]$ , ainsi que quelques points correspondant à  $OR1$  et  $OR2$ . La croissance selon  $[001]$  étant considérée comme difficile d'un point de vue cinétique (puisque l'axe  $c$  est relativement grand comparé aux deux autres), il semble paradoxal d'observer ces points pour la croissance de films minces de type Ruddlesden-Popper. Par exemple, pour  $OR3$ , l'axe  $c$  est quasiment dans le plan du substrat, alors qu'il devient perpendiculaire à la surface du film. Au lieu de chercher à obtenir une croissance parfaitement épitaxiée sur un substrat d'orientation  $(001)$ , il est donc peut être plus facile de partir de substrats d'orientation  $(110)$ , plans qui seraient les plus stables d'un point de vue thermodynamique. Des travaux supplémentaires sont donc nécessaires afin de mieux comprendre la formation des  $OR2$  et  $OR3$ .

### 3.3.4 Conclusions et perspectives

La qualité structurale de films minces de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , de type Ruddlesden-Popper, déposés par ablation laser pulsé sur des substrats polycristallins de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  synthétisés par SPS, a été optimisée en utilisant la valeur moyenne des IQ des diagrammes de Kikuchi en EBSD. La température de dépôt a ainsi pu être fixée à  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . La formation de la phase de type Ruddlesden-Popper a été confirmée grâce à la GXR. Des cartographies d'orientations enregistrées avant et après dépôt, exactement au même endroit de l'échantillon, attestent d'une croissance grain sur grain du film sur le substrat. 49 paires de grains film-substrat ont ainsi pu être analysées, mettant en évidence trois  $ORs$  majoritaires permettant de décrire la croissance du film sur toute la zone analysée (qui couvre de façon homogène l'espace des orientations). La première,  $OR1$ , recensée pour  $\sim 41\%$  de toutes les paires de grains, peut être décrite par  $[100][001]_{\text{film}} || [100][001]_{\text{substrat}}$ . Elle représente une croissance maille sur maille du film sur le substrat. Les deux autres  $ORs$  sont caractérisées par une rotation de  $90^\circ$  à partir d' $OR1$ ,  $OR2$

selon l'axe  $[100]$  et  $OR3$  selon l'axe  $[110]$  (en approximation).  $OR2$  est observée pour  $\sim 35\%$  de toutes les paires, et peut être exprimée par  $[100][001]_{\text{film}}||[100][010]_{\text{substrat}}$ .  $OR3$  est recensée pour  $\sim 20\%$  des paires, et est exprimée par  $[223][991]_{\text{film}}||[110][001]_{\text{substrat}}$ . Un faible nombre d' $ORs$  différentes est donc nécessaire pour décrire la croissance de films de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  sur des substrats de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , ce qui démontre le potentiel de l'épitaxie combinatoire dans l'étude de matériaux oxydes complexes.

Dans le chapitre suivant, nous chercherons premièrement à déterminer si la nature et la fréquence des  $ORs$  varient avec l'épaisseur du film déposé, en étudiant toujours des films de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  déposés sur des substrats de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , avec des épaisseurs allant de 20 à 400 nm. Ensuite, nous chercherons à estimer si la contrainte exercée par le film sur le substrat joue un rôle dans la formation de ces  $ORs$ , en étudiant cette fois des films de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  de différentes épaisseurs, et en comparant les résultats à ceux obtenus pour des films de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ . Enfin, nous chercherons à obtenir une information plus précise sur la structure de ces différents films minces, grâce à une étude en microscopie électronique en transmission (par diffraction par précession des électrons en mode tomographie).

---

### ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR ET DE LA CONTRAINTÉ SUR LES RELATIONS D'ORIENTATION

---

**A**PRÈS avoir mis en évidence par épitaxie combinatoire les relations d'orientation d'un film mince de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  déposé sur un substrat polycristallin de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , ce chapitre est consacré à l'évolution de ces relations d'orientation en fonction de l'épaisseur du film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , l'analyse de l'influence de la contrainte du film sur les relations d'orientation – en comparant avec des films minces de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ , et enfin la confirmation de la structure de ces films et la compréhension de l'arrangement des orientations à l'interface par microscopie électronique en transmission.



## Sommaire

---

|  |            |
|--|------------|
| <b>4.1 Etude en épaisseur de films minces de <math>\text{Ca}_2\text{MnO}_4</math> déposés sur <math>\text{Sr}_2\text{TiO}_4</math></b> | <b>115</b> |
| 4.1.1 Objectifs de l'étude   | 115        |
| 4.1.2 Etude par EBSD en fonction de l'épaisseur du film  | 116        |
| Acquisition des diagrammes de Kikuchi  | 116        |
| Enregistrement des cartographies d'orientations  | 116        |
| 4.1.3 Texture des échantillons   | 123        |
| 4.1.4 Mise en évidence des relations d'orientation   | 123        |
| 4.1.5 Discussion et conclusions  | 126        |
| <b>4.2 Etude en épaisseur de films minces de <math>\text{Nd}_2\text{NiO}_4</math> déposés sur <math>\text{Sr}_2\text{TiO}_4</math></b> | <b>130</b> |
| 4.2.1 Objectifs de l'étude   | 130        |
| 4.2.2 Etude par EBSD en fonction de l'épaisseur du film  | 131        |
| Acquisition des diagrammes de Kikuchi  | 131        |
| Enregistrement des cartographies d'orientations  | 136        |
| 4.2.3 Evolution de la texture des échantillons avec l'épaisseur du film  | 138        |
| 4.2.4 Evolution des relations d'orientation avec l'épaisseur du film   | 140        |
| 4.2.5 Influence de la contrainte du film sur les relations d'orientation   | 143        |
| 4.2.6 Discussion et conclusions  | 146        |
| <b>4.3 Etude des films minces par microscopie électronique en transmission</b>   | <b>148</b> |
| 4.3.1 Etude d'un film mince de $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$   | 148        |
| 4.3.2 Etude d'un film mince de $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$   | 154        |
| 4.3.3 Discussions et perspectives  | 155        |

---



## 4.1 Etude en épaisseur de films minces de $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ déposés sur $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$

### 4.1.1 Objectifs de l'étude

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la croissance d'un film mince de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , de type Ruddlesden-Popper, déposé par ablation laser pulsé sur un substrat polycristallin isostructural de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . Des analyses par EBSD d'une zone donnée à la surface de l'échantillon, respectivement avant et après dépôt du film, ont mis en évidence une croissance grain sur grain de ce film d'épaisseur 30 nm. Après la sélection aléatoire de 49 paires de grains substrat-film, trois relations d'orientation (*ORs*) majoritaires ont permis de caractériser plus de 95 % de ces paires. La première, nommée *OR1*, décrivant  $\sim 41$  % du nombre total de paires, peut être écrite  $[100][001]_{\text{film}} \parallel [100][001]_{\text{substrat}}$ . Elle représente donc une croissance maille sur maille du film sur le substrat. La seconde, *OR2*, peut être caractérisée par une rotation de  $90^\circ$  à partir d'*OR1* selon l'axe  $[100]$ . Représentant  $\sim 35$  % des paires, elle peut être exprimée par  $[100][001]_{\text{film}} \parallel [100][010]_{\text{substrat}}$ . La troisième, *OR3*, peut être vue comme une rotation de  $\sim 90^\circ$  à partir d'*OR1* selon l'axe  $[110]$ . En première approximation, elle peut donc être écrite  $[001][110]_{\text{film}} \parallel [110][001]_{\text{substrat}}$ , ce qui correspond à  $\sim 20$  % de toutes les paires. Les deux dernières *ORs* sont surprenantes, puisqu'elles devraient être d'énergies supérieures à la première, et donc moins probables. Cependant, si on regroupe ces deux *ORs*, elles représentent plus de la moitié de toutes les observations, et apparaissent donc plus fréquemment que celle de basse énergie, *OR1*. Ces résultats indiquent donc que des facteurs cinétiques jouent un rôle non négligeable dans la détermination de la fréquence de ces *ORs*, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus sur des films de type Ruddlesden-Popper déposés sur des substrats monocristallins de structure pérovskite.[78, 87, 106, 108, 109]

Les phénomènes cinétiques pouvant apparaître pendant les différentes étapes de la croissance du film, et pouvant être fonction de l'orientation, l'objectif est à présent de déterminer à quel stade de la croissance apparaissent les différentes *ORs* observées. En effet, celles-ci pourraient se mettre en place lors de l'étape de nucléation, soit à l'initiation de la croissance, ou pendant la croissance elle-même, et pourraient même évoluer au fur et à mesure de la croissance, avec l'augmentation de l'épaisseur du film. Cette notion d'évolution des *ORs* est une des limitations rencontrées lors de toutes les précédentes études en épitaxie combinatoire, puisque celles-ci ne se basaient que sur des films d'épaisseur donnée.[23, 25, 24, 26, 27]

Afin d'approfondir notre étude, nous avons donc choisi de déposer des films de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  de différentes épaisseurs, dans les mêmes conditions que pour le film de 30 nm, afin de comprendre l'évolution de ces *ORs* avec l'épaisseur du film. Six autres films, d'épaisseurs respectives 20, 40, 90, 150, 300 et 400 nm, ont donc été déposés par ablation laser pulsé sur des substrats de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  extraits de la même pastille que celle qui avait fourni le substrat pour le dépôt du film

de 30 nm. Le film d'épaisseur 30 nm sera rappelé dans cette étude, pour une meilleure cohérence des données. Les paramètres de dépôt suivants ont donc été conservés pour tous les films : une pression d'oxygène de  $1.10^{-3}$  mbar, une fréquence du laser de 2 Hz, une énergie du laser de 140 mJ, une distance cible-substrat de 50 mm, une température de dépôt de 750 °C, et un nombre d'impulsions ajusté supposant un taux de dépôt de 0,1 Å/impulsion. Après vérification de la composition des films par EDS, 50 paires de grains substrat-film ont été aléatoirement analysées par EBSD à la surface de chaque échantillon, selon le même protocole que pour le film de 30 nm.

#### 4.1.2 Etude par EBSD en fonction de l'épaisseur du film

##### Acquisition des diagrammes de Kikuchi

Pour chaque paire substrat-film, les analyses EBSD ont été réalisées exactement au même endroit entre le film et le substrat. Afin d'obtenir des données comparables, les conditions suivantes (qui avaient déjà été adoptées pour l'analyse du film de 30 nm) ont été utilisées : une tension d'accélération de 20 kV, une ouverture de diaphragme de 120  $\mu\text{m}$ , un grossissement de 1000 X et une distance de travail de 15 mm. La **FIGURE 4.1** présente des exemples de diagrammes de Kikuchi enregistrés à la surface des films de différentes épaisseurs. Notons que, pour chaque épaisseur, les diagrammes étaient de qualité semblable à celui présenté en exemple. Les diagrammes enregistrés à la surface des différents substrats (non donnés ici) présentent tous des bandes nettes et intenses, de même qualité que ceux indiqués **FIGURE 3.16(a-b)**. Pour les différents films, les diagrammes bruts (**FIGURE 4.1(a-g)**) et indexés (**FIGURE 4.1(h-n)**) sont mis en parallèle, de manière à juger la qualité de l'indexation.

La qualité de ces diagrammes est identique pour les films de 30 à 400 nm, indiquant une qualité cristalline similaire à la surface des films. Toutefois, le diagramme correspondant au film de 20 nm est légèrement plus flou et moins intense que les autres, indiquant une moins bonne qualité de surface, ce qui peut être dû aux contraintes du film en tension par rapport au substrat, ou au fait que cette épaisseur de 20 nm est proche de la limite de détection en EBSD. Néanmoins, pour chaque épaisseur, toutes les bandes observées ont bien été indexées par le logiciel, ce qui indique que la structure est bien conservée, quelle que soit l'épaisseur du film.

##### Enregistrement des cartographies d'orientations

La **FIGURE 4.2** présente les cartographies d'orientations relatives aux films de différentes épaisseurs, enregistrées à la même place entre les substrats de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  (**a-g**) et les films de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  correspondants (**h-n**). Celles-ci ont toutes été enregistrées selon une grille hexagonale, avec un pas de 0,3  $\mu\text{m}$ , correspondant à un balayage d'environ sept heures. Le code

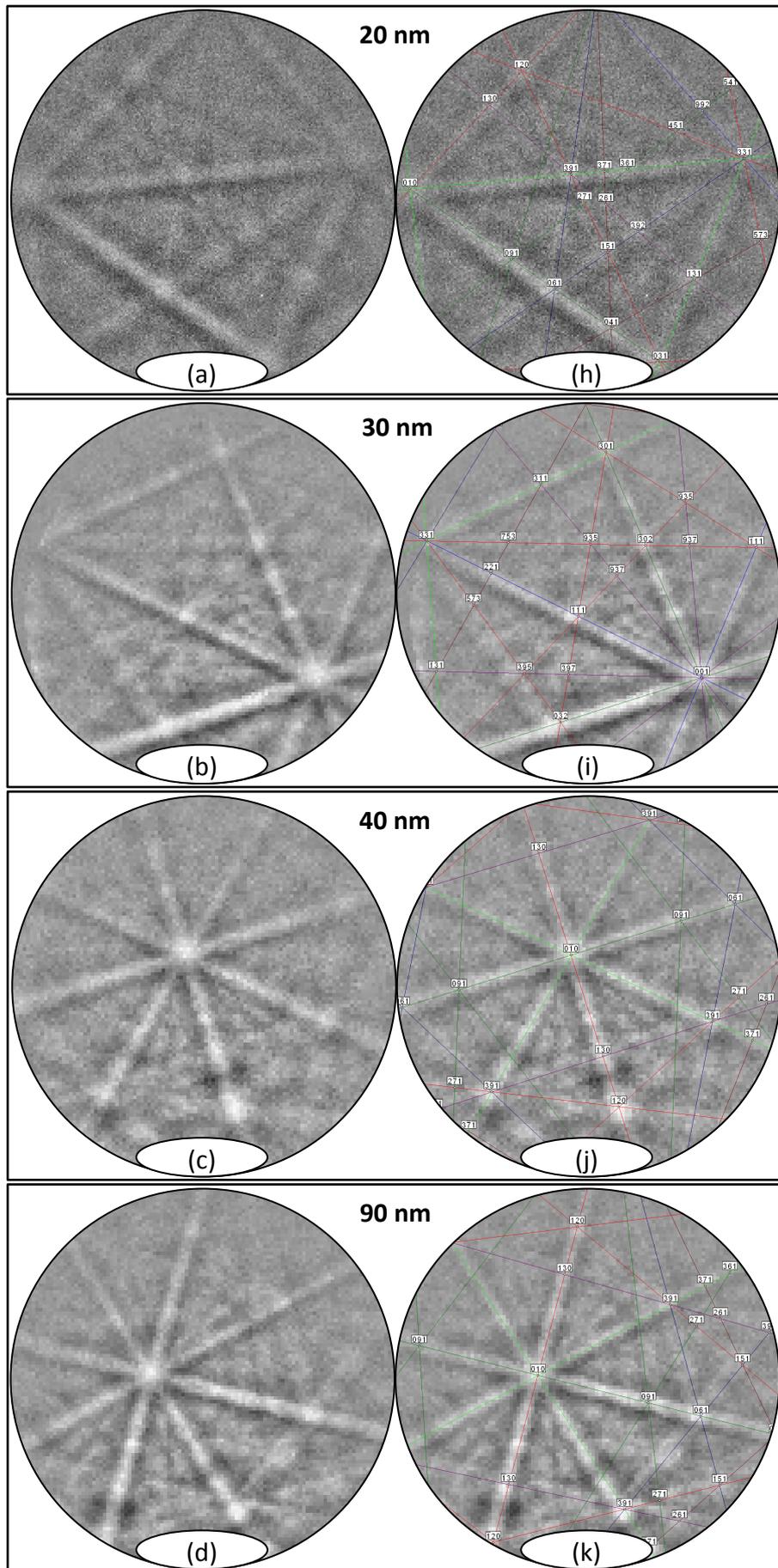


FIGURE 4.1



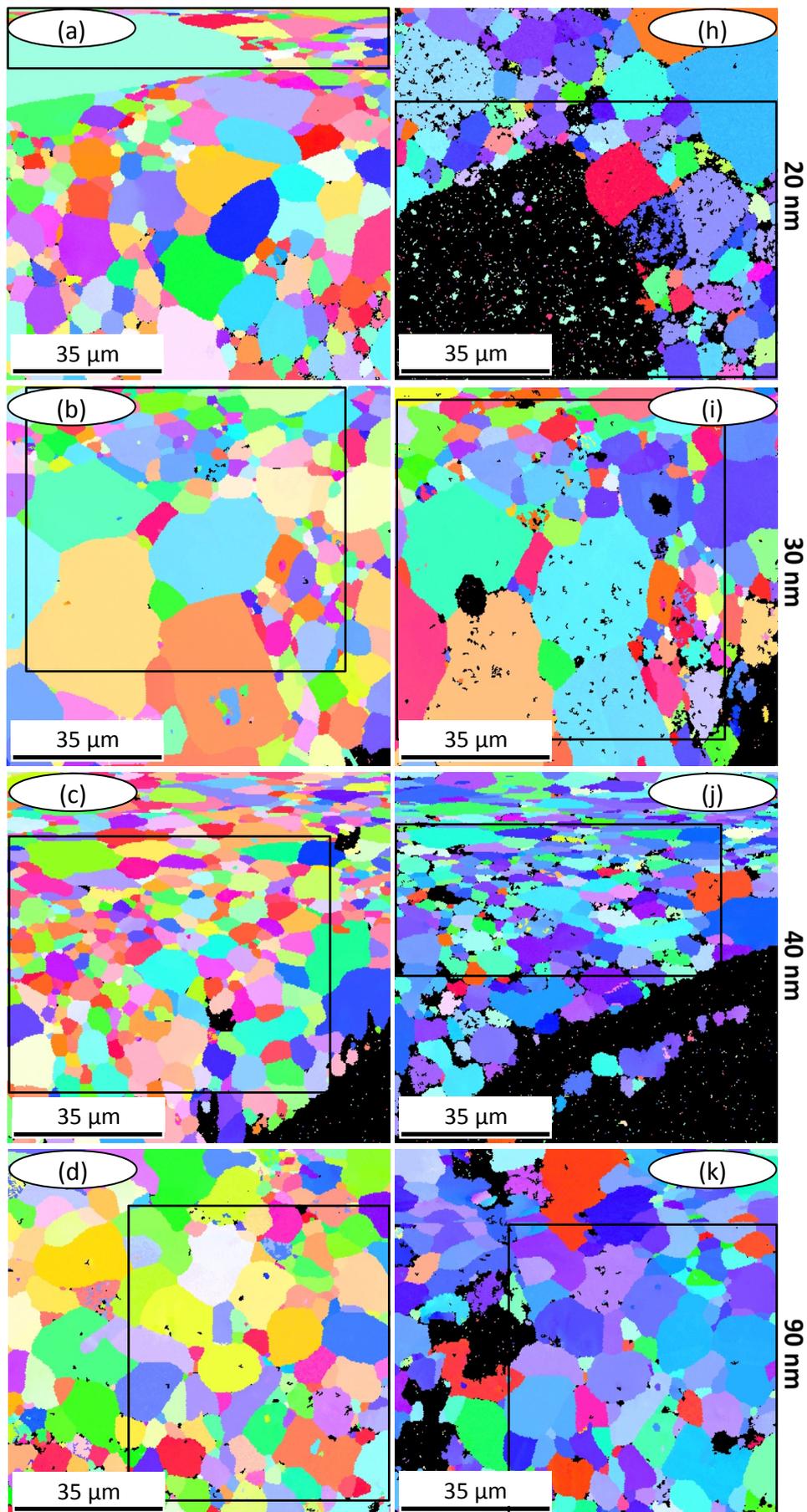


FIGURE 4.2

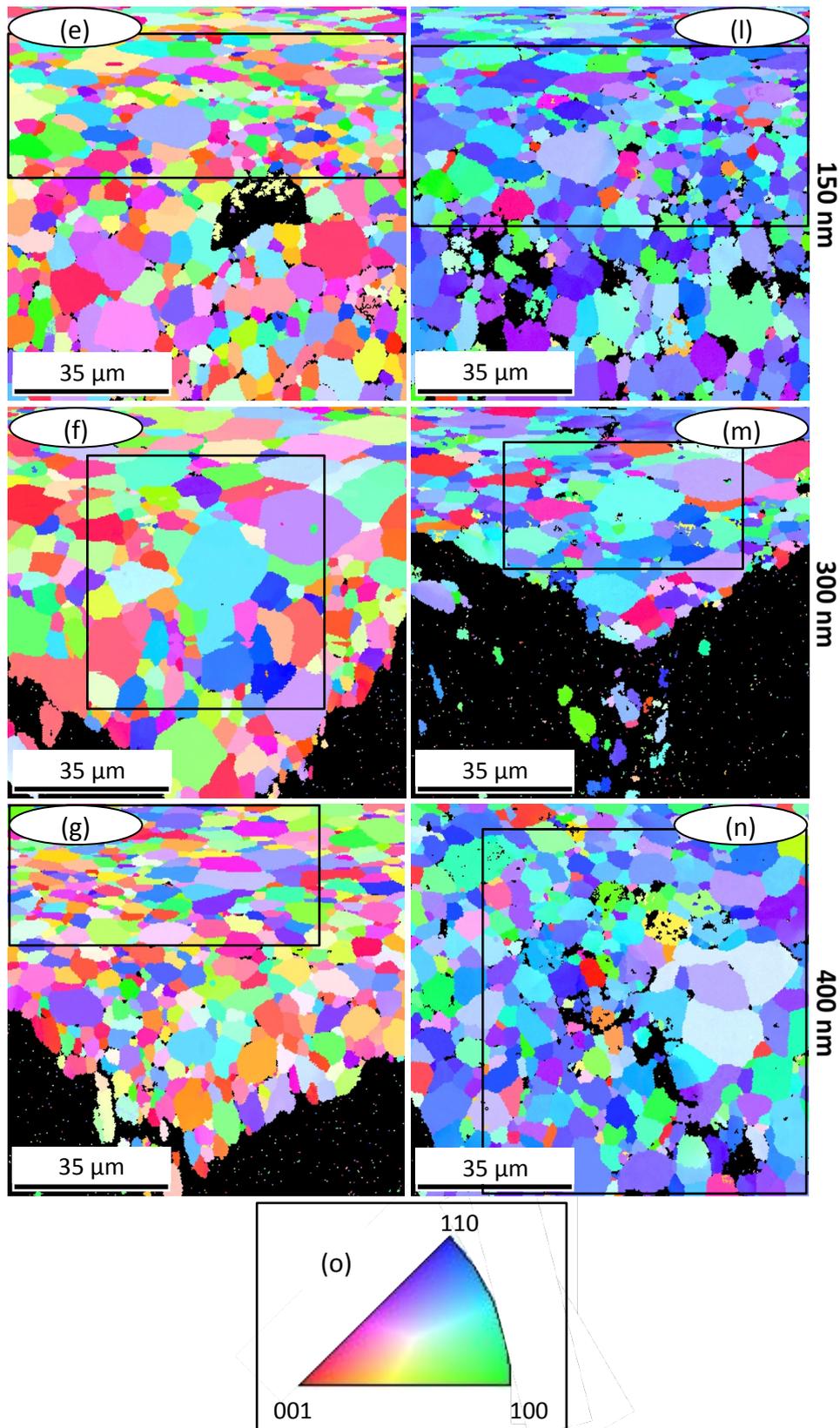


FIGURE 4.2 – Cartographies d'orientations enregistrées à la surface des substrats (a-g) et des films de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  correspondants (h-n), de différentes épaisseurs; le code couleur est donné par le triangle standard pour une structure de groupe d'espace  $I4/mmm$  en (o)

couleur est rappelé par le triangle standard pour un groupe d'espace  $I4/mmm$  **FIGURE 4.2(o)**. Chaque grain de substrat ou de film présente une couleur (donc une orientation) uniforme, quelle que soit l'épaisseur du film. Cependant, les points pour lesquels le CI est inférieur à 0,15 ont été éliminés sur toutes les cartographies et colorés en noir, de façon à minimiser les erreurs d'indexation. Les zones noires apparaissant dans les images **(c)**, **(f)**, **(g)**, **(i)**, **(j)**, et **(m)** correspondent à la marque réalisée volontairement à la pointe diamant pour se repérer à la surface de l'échantillon.

Pour toutes ces paires de cartographies, on retrouve clairement les mêmes formes de grains, indiquant que le film croît toujours grain sur grain par rapport au substrat, quelle que soit l'épaisseur. Les cadres noirs sur les images délimitent des zones contenant exactement les mêmes grains entre chaque paire substrat-film. Pour certaines paires, ces cadres ne sont pas exactement de même dimension, ce qui peut être dû à un effet de charge pendant l'acquisition, qui affecte le balayage verticalement. De plus, après enregistrement de la cartographie sur le substrat, l'échantillon est retiré de la chambre du microscope pour y déposer le film. Quand il est de nouveau inséré dans la chambre, une légère inclinaison de l'échantillon d'une fraction de degrés semble également responsable de la déformation visible entre les deux cartographies.

Les pourcentages d'indexation pour les différentes zones encadrées sur les cartographies des substrats et des films correspondants sont donnés **TABLE 4.1**. Pour les substrats, plus de 99 % des points ont un CI supérieur à 0,15. Les erreurs d'indexation semblent donc minimales. Pour les films d'épaisseurs comprises entre 30 et 400 nm, le nombre de points ayant un CI supérieur à 0,15 est toujours supérieur à 93 %. Cette diminution peut être due à la contrainte du film sur le substrat, à l'augmentation de la rugosité, ou à l'augmentation des défauts à la surface des échantillons, qui déforment les diagrammes de Kikuchi et donc réduisent le CI. Toutefois, ces valeurs étant cohérentes d'un échantillon à l'autre, les différents films présentent des qualités similaires. En revanche, pour le film d'épaisseur 20 nm, le nombre de points indexés diminue à moins de 50 %. Cette valeur est due au fait que le gros grain vert clair sur la cartographie du substrat **FIGURE 4.2(a)** ne présente quasiment que des points dont le CI est inférieur à 0,15 sur la cartographie du film **FIGURE 4.2(h)**. Celui-ci doit donc présenter un grand nombre de défauts, qui entraînent une chute du CI.

La **TABLE 4.2** présente l'évolution des paramètres des cartographies, IQ, CI et facteur d'accord, pour les différents substrats et films. Ces valeurs sont les moyennes obtenues pour les zones encadrées sur les cartographies, après suppression des défauts. Pour les substrats, ces valeurs sont comparables : les IQ sont du même ordre de grandeur, les CI sont tous supérieurs à 0,75, et le facteur d'accord entre les bandes théoriques et expérimentales des diagrammes de Kikuchi est inférieur à  $1^\circ$ . Pour les films, les IQ et les CI sont plus faibles que pour les substrats, ce qui implique une moins bonne qualité cristalline à la surface, qui peut être due à une augmentation de la rugosité, mais aussi à une augmentation du nombre de défauts. Le

| Epaisseur du film (nm) | Fraction de points indexés sur le substrat (%) | Fraction de points indexés sur le film (%) |
|------------------------|--|--|
| 20                     | 100  | 49,4                                       |
| 30                     | 99,9   | 95,5                                       |
| 40                     | 99,1   | 93,2                                       |
| 90                     | 99,2   | 96,9                                       |
| 150                    | 99,4   | 97,2                                       |
| 300                    | 99,9   | 98,6                                       |
| 400                    | 99,9   | 94,1                                       |

**TABLE 4.1** – Fraction de points indexés (dont le CI est supérieur à 0,15) pour les zones encadrées sur les substrats et les films de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  correspondants, en fonction de l'épaisseur du film

| Epaisseur du film (nm) | Substrat |      |                      | Film |      |                      |
|------------------------|----------|------|----------------------|------|------|----------------------|
|                        | IQ       | CI   | Facteur d'accord (°) | IQ   | CI   | Facteur d'accord (°) |
| 20                     | 4692     | 0,90 | 0,75                 | 2370 | 0,22 | 2,06                 |
| 30                     | 4794     | 0,87 | 0,98                 | 4427 | 0,67 | 1,34                 |
| 40                     | 4680     | 0,86 | 0,86                 | 3771 | 0,67 | 1,46                 |
| 90                     | 4035     | 0,75 | 0,97                 | 4620 | 0,78 | 1,30                 |
| 150                    | 3811     | 0,86 | 0,91                 | 3054 | 0,74 | 1,27                 |
| 300                    | 5130     | 0,89 | 0,72                 | 5028 | 0,80 | 1,33                 |
| 400                    | 4981     | 0,84 | 0,99                 | 4201 | 0,75 | 1,33                 |

**TABLE 4.2** – Evolution des paramètres des cartographies, IQ, CI et facteur d'accord, pour les zones encadrées sur les substrats et les films de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  correspondants, en fonction de l'épaisseur du film

facteur d'accord est également plus élevé, ce qui résulte d'une déformation des diagrammes de Kikuchi, liée à la contrainte du film en tension sur le substrat.

En comparant différentes paires de grains entre substrat et film, on peut remarquer que certains ont la même couleur, indiquant qu'ils gardent la même orientation. Mais certains grains présentent des couleurs complètement différentes, dénotant un changement d'orientation du film. Les substrats étant tous extraits de la même pastille, les cartographies correspondantes sont similaires, avec une répartition uniforme de couleurs (ils ne présentent pas de texture particulière). Pour les films, on observe une coloration vers le bleu, le violet et le vert : une majorité de grains a donc changé d'orientation entre substrat et film, et les cartographies correspondant aux différentes épaisseurs sont relativement similaires. Ces couleurs indiquent une croissance des films dans l'arc d'orientations entre [100] et [110], avec une prépondérance autour de [110]. Cette analyse indique donc que le nombre de grains qui gardent la même orientation entre substrat et film (qui correspondent à une croissance maille sur maille du film sur le substrat), est inférieur au nombre de grains qui changent d'orientation, même si les différents films présentent une croissance grain sur grain par rapport au substrat.

### 4.1.3 Texture des échantillons

La **FIGURE 4.3** présente les figures de pôles inverses (selon la direction normale à l'échantillon) relatives aux zones encadrées pour les différents substrats (**a-g**) et films correspondants de différentes épaisseurs (**h-n**). Celles-ci sont colorées selon le code couleur du triangle standard donné **FIGURE 4.2(o)**. Pour chaque paire de figures de pôles inverses, on compare donc exactement les mêmes grains, entre substrat et film. Dans ces triangles, chaque tache correspond à un grain d'orientation donnée. Ainsi, plus la tache est ponctuelle, plus l'orientation du grain est uniforme, moins il y a de désorientation au sein du grain. On peut donc remarquer que les taches sont plus ponctuelles sur les différents substrats que sur les films correspondants. Ceci est bien en accord avec ce qui avait été montré dans le chapitre précédent pour le film d'épaisseur 30 nm, à savoir que l'angle moyen de désorientation était supérieur ( $\sim 0,45^\circ$ ) à celui du substrat ( $\sim 0,35^\circ$ ).

Pour les différents substrats, **FIGURE 4.3(a-g)**, on obtient une distribution uniforme au sein des triangles, même si le nombre de points est différent d'un triangle à l'autre (les zones encadrées sur chaque échantillon ne sont pas toutes de la même taille, et donc ne comprennent pas toutes le même nombre de grains). Ceci est cohérent avec le fait que les substrats sont uniformes et ne présentent pas de texture particulière, comme l'indiquaient les cartographies d'orientations **FIGURE 4.2(a-g)**. Mais la situation n'est pas la même pour les films, **FIGURE 4.3(h-n)**, puisqu'on observe un nombre de points beaucoup plus faible dans le centre des triangles, en particulier à partir de 40 nm. Le nombre de points autour de [110], et plus largement dans l'arc entre [100] et [110], est ainsi plus important pour les films que pour les substrats. On trouve également un petit amas de points proches de [001]. Ces observations sont également cohérentes avec les cartographies d'orientations **FIGURE 4.2(a-g)**, qui indiquaient que les orientations des grains des films n'étaient pas les mêmes que celles des grains des substrats, favorisant des couleurs entre le bleu, le violet et le vert (arc [100]-[110]), avec une petite proportion de grains colorés en rouge (autour de [001]).

### 4.1.4 Mise en évidence des relations d'orientation

De la même manière que pour le film de 30 nm étudié dans le chapitre précédent, les *ORs* ont été mises en évidence pour 50 paires de grains prises aléatoirement dans les régions encadrées, pour chaque épaisseur, en utilisant les méthodes et le logiciel développés par Zhang et coll.[23] Pour la majorité des 350 paires de grains (les données comprennent le film de 30 nm étudié dans le chapitre 3), deux *ORs* majoritaires sont observées, qui correspondent à plus de 90 % du nombre total d'observations. Celles-ci correspondent à *OR1* et *OR2*, décrites précédemment. Nous allons donc ici nous intéresser à l'évolution de ces deux *ORs* majoritaires en fonction de l'épaisseur du film. L'orientation de ces paires de grains de substrat (film) correspondantes sont décrites dans les figures de pôles inverses de la **FIGURE 4.4**, par des

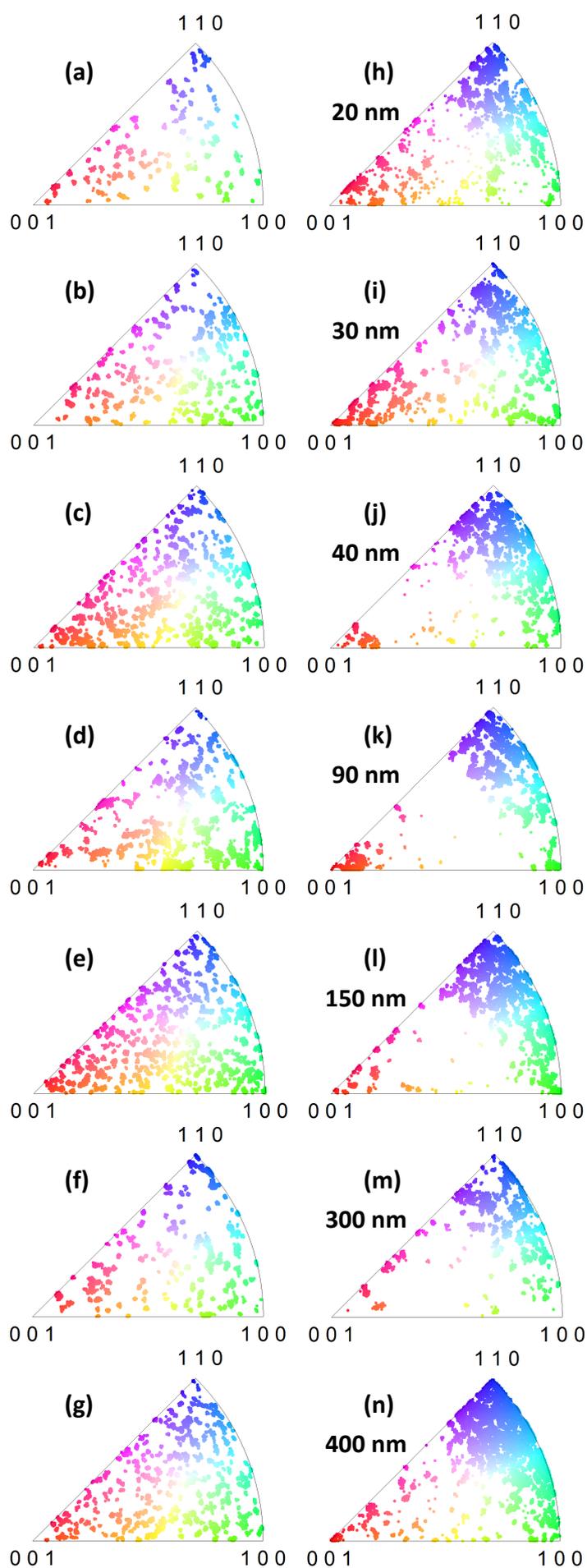


FIGURE 4.3 – Figures de pôles inverses (selon la direction normale à l'échantillon) relatives aux substrats (a-g) et aux films de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  de différentes épaisseurs correspondants (h-n)

symboles pleins (vides), avec les orientations donnant  $OR1$  ( $OR2$ ) représentées par des ronds rouges (carrés bleus). Chaque point correspond ici à l'orientation moyenne du grain considéré. Ainsi, on trouve dans chaque triangle à la fois l'orientation du substrat, mais aussi celle du film d'épaisseur donnée : 20 nm (a), 30 nm (b), 40 nm (c), 90 nm (d), 150 nm (e), 300 nm (f) et 400 nm (g).

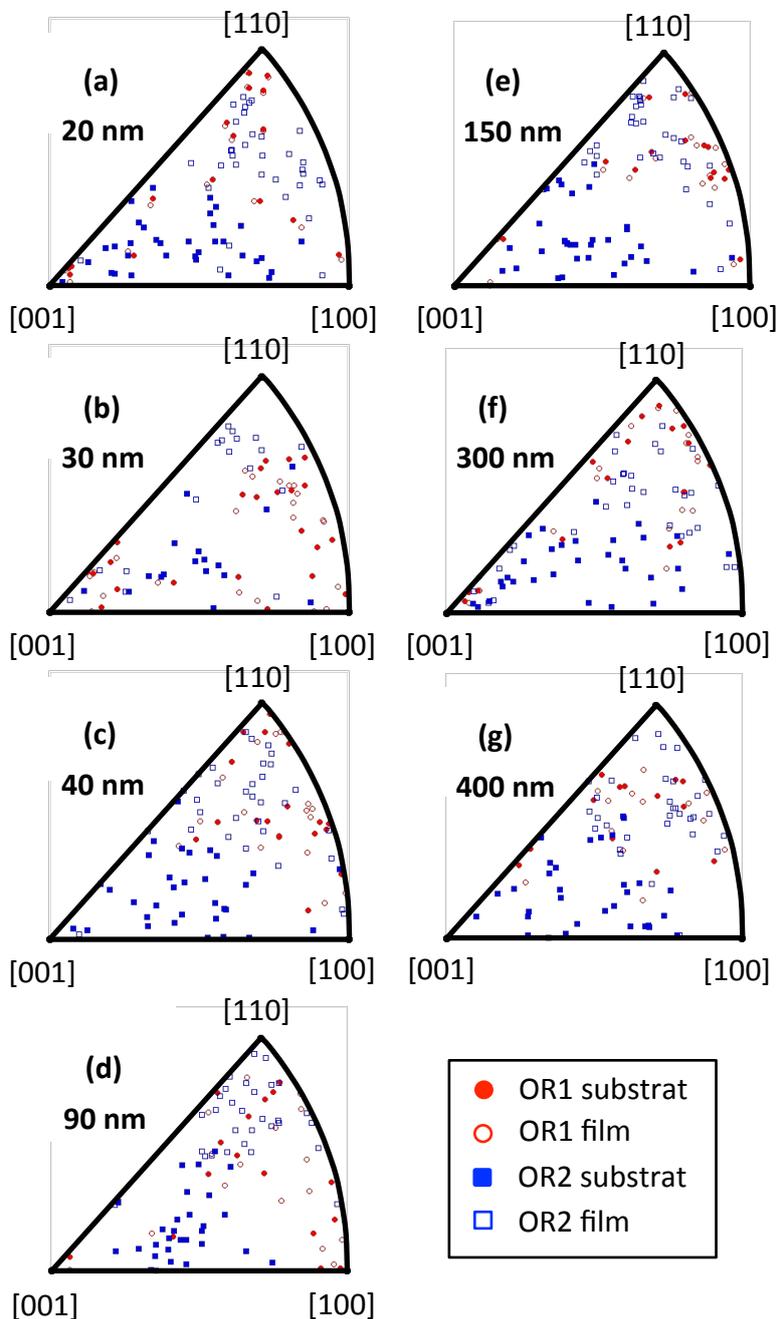


FIGURE 4.4 – Figures de pôles inverses (selon la direction normale à l'échantillon) mettant en évidence les relations d'orientation ( $ORs$ ) entre les grains de substrat (symboles pleins) et ceux de film (symboles vides), pour les échantillons correspondant aux films d'épaisseurs 20 nm (a), 30 nm (b), 40 nm (c), 90 nm (d), 150 nm (e), 300 nm (f) et 400 nm (g); les ronds rouges correspondent à  $OR1$  et les carrés bleus à  $OR2$

$OR1$ , décrite par  $[100][001]_{film} || [100][001]_{substrat}$  (croissance maille sur maille du film sur le

substrat), correspond aux symboles rouges (pleins et vides) qui sont proches les uns des autres dans les triangles. Ils correspondent aux grains qui présentent la même couleur entre substrat et film sur les cartographies de la **FIGURE 4.2**. Cette *OR* devrait donc être favorisée par rapport à la deuxième, puisqu'elle minimise l'énergie à l'interface entre substrat et film. Mais, on observe moins de grains qui présentent *OR1* que de grains donnant *OR2*. *OR2*, qui peut être exprimée par  $[100][001]_{film} || [100][010]_{substrat}$  (décrivant les paires de grains désorientées d'un angle de  $90^\circ$  selon l'axe  $[100]$ , entre substrat et film), correspond aux symboles bleus (pleins et vides) qui se trouvent éloignés les uns des autres. Sur cette figure, il est toutefois difficile de relier ces paires de symboles bleus, qui correspondent à la grande majorité des grains changeant de couleur sur les cartographies données **FIGURE 4.2**. Cette *OR* est également responsable de la migration des points du centre du triangle vers l'arc  $[100]$ - $[110]$  sur la **FIGURE 4.3**. *OR2* devrait être d'énergie plus élevée qu'*OR1*, puisqu'elle aligne l'axe  $c$  de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  (12,050 Å) avec l'axe  $a$  de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  (3,884 Å). Pourtant, cette *OR* est observée majoritairement face à *OR1*.

Des paires de grains ne correspondant ni à *OR1* ni à *OR2* ont également été observées. Les *ORs* correspondantes n'ont pas été quantifiées, même si une grande majorité des points correspond à *OR3* décrite dans le chapitre 3, et approximée par  $[001][110]_{film} || [110][001]_{substrat}$ . Ces autres *ORs* ont donc été regroupées sur la **FIGURE 4.5**, qui présente l'évolution du pourcentage des différentes *ORs* en fonction de l'épaisseur du film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ . Les ronds rouges correspondent toujours à *OR1*, les carrés bleus à *OR2*, et le groupe des autres *ORs* est représenté par des triangles noirs. Ainsi, le pourcentage de chaque *OR* n'est visiblement que très peu affecté par l'épaisseur du film. Pour cette série de six nouveaux films, *OR2* représente 60 à 70 % de toutes les paires de grains, *OR1* 25 à 35 %, et il y a entre 0 et 10 % d'autres *ORs* pour chaque épaisseur. Ces observations confirment donc les données présentées dans les **FIGURE 4.1-4**, qui ne présentaient que peu d'évolution en fonction de l'épaisseur. Toutefois, le film de 30 nm présente étonnamment une proportion d'*ORs* différente des autres films, puisqu'*OR2* représente 35 % des grains, *OR1* 45 %, et les autres *ORs* (majoritairement *OR3*) 20 %.

#### 4.1.5 Discussion et conclusions

Cette étude de films minces de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  (de type Ruddlesden-Popper) de différentes épaisseurs, déposés sur des substrats isostructuraux de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , confirme les premières observations faites dans le chapitre précédent. En effet, l'analyse par épitaxie combinatoire a premièrement révélé une croissance grain sur grain de tous ces films d'épaisseurs 20, 30, 40, 90, 150, 300 et 400 nm, quelle que soit l'orientation du grain du substrat. Deuxièmement, pour chaque paire de grains substrat-film, il existe une seule relation d'orientation (*OR*) possible. Et troisièmement, seules quelques *ORs* sont observées pour décrire toute l'interface, alors que la structure de type Ruddlesden-Popper est relativement complexe et anisotrope (l'axe  $c$  est environ trois fois plus grand que les axes  $a$  ou  $b$ ). De ce fait, plus de 90 % de toutes les observations montrent

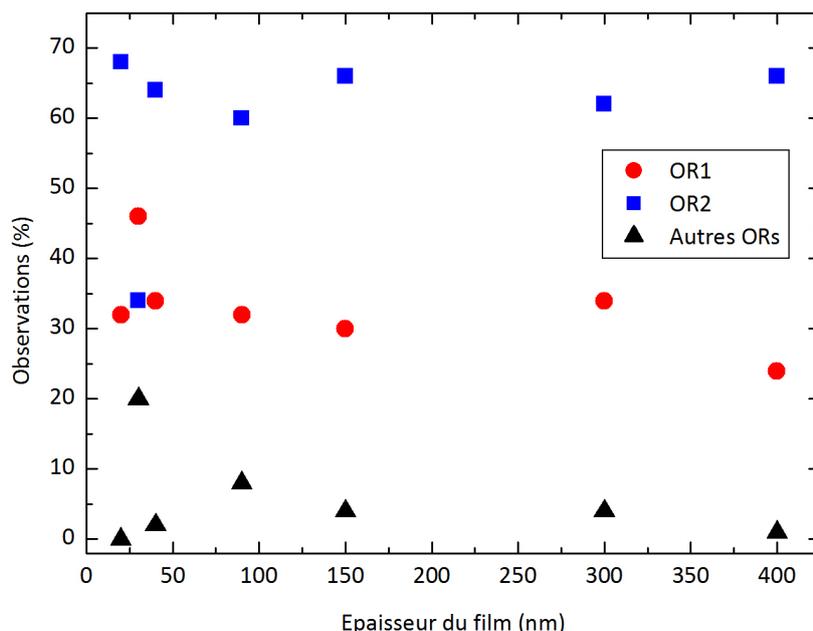


FIGURE 4.5 – Evolution du pourcentage des différentes *ORs* en fonction de l'épaisseur du film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ ; *OR1* est représentée par des ronds rouges, *OR2* par des carrés bleus, et la somme des autres *ORs* par des triangles noirs

seulement deux *ORs* : *OR1*, qui caractérise une croissance maille sur maille du film sur le substrat, et qui apparaît dans  $\sim 30\%$  des cas ( $[[100][001]_{\text{film}}||[100][001]_{\text{substrat}}]$ ), et *OR2*, qui correspond à une rotation d'un angle de  $90^\circ$  à partir d'*OR1* selon l'axe *a*, et qui représente  $\sim 60\%$  des observations ( $[[100][001]_{\text{film}}||[100][010]_{\text{substrat}}]$ ).

Cette étude en épitaxie combinatoire est la première à s'intéresser à la quantification des *ORs* en fonction de l'épaisseur du film. Ainsi, de façon surprenante, la population de ces *ORs* ne présente pas d'évolution significative avec l'épaisseur, de 20 à 400 nm. Ceci indique donc que ces *ORs* sont essentiellement déterminées avant cette épaisseur de 20 nm, et que les orientations sont ensuite stables pendant toute la croissance. L'interprétation la plus simple de cette observation est que les *ORs* sont déterminées durant l'étape de nucléation initiale du film sur le substrat. La dépendance entre une orientation de substrat particulière et une *OR* donnée, particulièrement l'absence d'*OR1* dans le centre du triangle, démontre également que des facteurs thermodynamiques et cinétiques contrôlent la nucléation, en privilégiant des orientations de substrat de plus bas indices. Les dépôts sur des substrats polycristallins peuvent donc être considérés comme des dépôts sur de multiples substrats monocristallins, menant à une croissance locale pour chaque grain, la croissance étant dictée par l'orientation du substrat, comme c'est le cas pour des croissances sur des substrats monocristallins commerciaux.

Pour tous ces films, lorsqu'un grain de substrat possède une orientation située dans l'arc entre  $[100]$  et  $[110]$  (dans la gamme de couleurs entre le vert et le bleu), le film conserve généralement la même orientation, donnant lieu à *OR1*. Ceci correspond, sur la FIGURE 4.4, à

la prépondérance de ronds rouges pleins dans cette région du triangle, et à la faible proportion de carrés bleus pleins. Il est important de noter que pour toutes ces orientations, l'axe  $c$  est plus ou moins dans le plan du substrat. Pour donner lieu à ces orientations, il faudrait donc moins de diffusion hors du plan pendant la croissance, pour établir une unité stœchiométrique neutre, ce qui est bien connu pour présenter des avantages cinétiques.[78, 87, 106, 108, 109] En fait, pour qu' $OR2$  se forme à partir de cet arc d'orientations, il faudrait que l'axe  $c$  tourne pour s'aligner avec la normale du substrat, ce qui n'est pas favorable cinétiquement. Dans cette gamme d'orientations du substrat, la combinaison d'une interface de basse énergie et des avantages cinétiques semble donc favoriser l'apparition d' $OR1$ .

Néanmoins,  $OR1$  est également observée en faibles proportions, autour de  $[001]$ . Dans cette région de l'espace des orientations, l'orientation du film peut présenter soit  $OR1$ , soit  $OR2$ . Pour les grains du substrat qui favorisent  $OR2$ , la rotation de  $90^\circ$  donne lieu à des orientations dans l'arc entre  $[100]$  et  $[110]$  sur le film. Tandis qu' $OR2$  présente ici un avantage cinétique, l'énergie d'interface est alors un inconvénient. Le fait que des grains de substrat d'orientations proches de  $[001]$  puissent donner lieu à  $OR1$  indique qu'une quantité significative de diffusion hors du plan est nécessaire pour obtenir une croissance du film proche de  $[001]$ . Cette orientation est la plus difficile à obtenir d'un point de vue cinétique, lorsque la croissance suit  $OR1$ , mais elle est pourtant obtenue plus fréquemment en suivant  $OR1$  plutôt qu' $OR2$ . En d'autres termes, la diffusion hors du plan ne peut pas être le seul facteur qui favorise  $OR2$  quand les orientations du substrat se trouvent dans le centre du triangle. Il est important de noter ici que le plan  $(001)$  est celui qui présente la plus faible énergie de surface de la structure type Ruddlesden-Popper.[80] Si on considère que l'énergie de surface des films est importante pour la nucléation de films de structures anisotropes, on peut donc rationaliser la formation d' $OR1$  pour des orientations proches de  $[001]$  comme étant la combinaison d'une interface film-substrat de faible énergie, d'une surface de film de faible énergie, mais avec des conditions cinétiques défavorables.

Pour tous ces films, lorsqu'un grain de substrat a une orientation dans le centre du triangle (loin de l'arc  $[100]$ - $[110]$  et loin de  $[001]$ ), le film adopte généralement une croissance suivant  $OR2$ . Ceci correspond, sur la **FIGURE 4.4**, au grand nombre de carrés bleus pleins dans cette région (et à la faible proportion de ronds rouges pleins), à l'augmentation des couleurs bleue et verte sur la **FIGURE 4.2**, et à la disparition des orientations dans le centre du triangle pour le film dans la **FIGURE 4.3**. Ceci peut également être expliqué en considérant les facteurs thermodynamiques et cinétiques impliqués. Pour  $OR2$ , l'énergie d'interface est défavorable, mais la cinétique est favorable, pour une croissance loin de  $[001]$ . De plus, ces orientations sont susceptibles d'avoir la plus haute énergie de surface possible, et peuvent potentiellement abaisser leur énergie totale en tournant pour obtenir une surface d'indices plus faibles sur le film (carrés bleus vides dans l'arc  $[100]$ - $[110]$ ). Même si  $OR1$  et  $OR2$  ont des énergies de surface similaires dans le centre du triangle, la cinétique favorise  $OR2$ . En revanche, l'effet de la rugosité de surface locale sur la diffusion latérale pendant la croissance reste inconnu. Il est

possible que les surfaces de haute énergie dans le milieu du triangle présentent d'importantes barrières cinétiques à la diffusion latérale, donnant lieu à des *ORs* cinétiquement favorables plutôt qu'à des *ORs* thermodynamiquement favorables.

Le point central de cette discussion est que l'on peut utiliser les mêmes considérations faites pour caractériser la croissance sur des substrats monocristallins, que pour expliquer la croissance sur des substrats polycristallins. Cette étude renforce l'idée que l'épitaxie combinatoire permet, en une seule expérience, de comprendre la croissance du film sur une large gamme d'orientations. 350 observations différentes ont en effet été discutées, qui sont cohérentes pour au moins six films d'épaisseurs différentes. Toutefois, seul le film de 30 nm discuté dans le chapitre précédent présente un comportement différent. Celui-ci semble donc présenter des conditions de croissance différentes des autres films, même si les valeurs de la pression d'oxygène, de la température ou encore de la fréquence du laser sont identiques (le film de 30 nm a été déposé avant la série de six films d'épaisseurs différentes considérée dans ce chapitre). Mais il est difficile de déterminer si cette différence provient de la qualité de surface du substrat employé, des conditions d'ablation ou de celles de dépôt. La différence dans les proportions des deux *ORs* majoritaires pour le film de 30 nm indique donc que les conditions de croissance peuvent aussi affecter les pourcentages relatifs des différentes *ORs*, ce qui est également connu lors de dépôts sur des substrats monocristallins commerciaux. Les six autres films montrent que la croissance par épitaxie combinatoire est reproductible, mais que les pourcentages relatifs des différentes *ORs* peuvent être influencés pour favoriser l'une ou l'autre *OR*. En d'autres termes, il est possible que des conditions de croissance existent, pour lesquelles *OR1* (interface film-substrat thermodynamiquement favorable) serait obtenue avec une fréquence de 100 %, alors que d'autres conditions ne donneraient *OR1* que dans l'arc d'orientations entre [100] et [110] (par exemple en changeant le taux de dépôt).

Dans cette première partie, nous avons donc montré que les différentes *ORs* n'étaient pas influencées par l'épaisseur, mais qu'elles étaient déterminées dès la nucléation du film, et stables durant toute la croissance. Dans la partie suivante, nous allons déterminer si la contrainte imposée par le substrat affecte les *ORs*, en changeant la composition du film pour une autre phase de type Ruddlesden-Popper, à savoir  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ .

## 4.2 Etude en épaisseur de films minces de $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ déposés sur $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$

### 4.2.1 Objectifs de l'étude

Dans la partie précédente, nous avons étudié la croissance, par épitaxie combinatoire, de films minces de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , de différentes épaisseurs (de 20 à 400 nm), sur des substrats isostructuraux de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . Les premières observations faites dans le chapitre 3 ont ainsi été confirmées. En effet, pour tous ces échantillons, on observe une croissance grain sur grain du film sur le substrat, donnant lieu à une seule relation d'orientation (*OR*) pour chaque paire de grains film-substrat. Après analyse de 50 paires de grains pour chaque échantillon, enregistrées aléatoirement à la surface, deux *ORs* majoritaires ont été recensées (pour plus de 90 % de toutes les observations), correspondant à *OR1* et *OR2* mises en évidence dans le chapitre 3. La première, *OR1*, est décrite par  $[100][001]_{\text{film}} \parallel [100][001]_{\text{substrat}}$ , correspondant à une croissance maille sur maille du film sur le substrat, et est observée dans  $\sim 30$  % des cas. La deuxième, *OR2*, est recensée pour  $\sim 60$  % des observations, et peut être écrite comme  $[100][001]_{\text{film}} \parallel [100][010]_{\text{substrat}}$ . Pour des orientations de substrat dans le centre du triangle stéréographique, on observe une croissance suivant *OR2*, *OR1* étant observée pour des orientations proches de  $[001]$  et dans l'arc entre  $[100]$  et  $[110]$ . Le pourcentage d'apparition de chaque *OR* et les orientations favorables à la formation de telle ou telle *OR* ont pu être expliqués en considérant les facteurs thermodynamiques (énergies de surface et d'interface) et les facteurs cinétiques (diffusion hors du plan) permettant d'obtenir une *OR* particulière en partant d'une orientation de substrat spécifique. La croissance grain sur grain et la stabilité du pourcentage d'apparition des *ORs* avec l'épaisseur implique que ces *ORs* sont déterminées pendant les étapes de nucléation du film, et qu'elles sont ensuite stables pendant toute la croissance. Toutefois, pour le film d'épaisseur 30 nm, on observe une différence dans les pourcentages des *ORs*, alors que le film a été déposé avec les mêmes paramètres de croissance que les six autres. Puisque ce film a été déposé avant les autres (les six derniers ayant été déposés dans une courte période), cela indique que les conditions de croissance affectent également les proportions relatives d'*ORs*.

Afin d'aller plus loin dans la compréhension de la formation des *ORs*, nous allons dans cette partie étendre l'étude précédente au dépôt de films minces de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  (également de type Ruddlesden-Popper), toujours sur des substrats de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . En effet, les paramètres de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  ( $a = b = 3,854 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,214 \text{ \AA}$  en  $I4/mmm$ ) sont plus proches de ceux de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  ( $a = b = 3,884 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,600 \text{ \AA}$  en  $I4/mmm$ ) que ne l'étaient ceux de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  ( $a = b = 3,668 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,05 \text{ \AA}$  en  $I4/mmm$ ). Des films de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  devraient donc moins subir la contrainte en tension sur des substrats de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  que des films de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ . Nous allons donc chercher à déterminer si la contrainte du film sur le substrat joue un rôle dans l'apparition des différentes

*ORs*. Pour cela, des films de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  de différentes épaisseurs seront déposés, dans les mêmes conditions que pour les films de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ . Les mêmes épaisseurs seront donc étudiées, à savoir 20, 30, 40, 90, 150, 300 et 400 nm. Dans un premier temps, nous confirmerons de nouveau une croissance grain sur grain du film sur le substrat. Ensuite, nous déterminerons, toujours pour 50 paires de grains substrat-film pour chaque échantillon, les différentes *ORs*, afin de mettre en évidence l'évolution de la proportion de ces *ORs* en fonction de l'épaisseur. Pour ce faire, les mêmes conditions d'analyse EBSD seront utilisées pour chaque échantillon, et l'étude sera réalisée sur la même zone du substrat et du film. Enfin, nous discuterons les effets de la contrainte sur les *ORs*, en comparant leur comportement pour des films de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  et de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ .

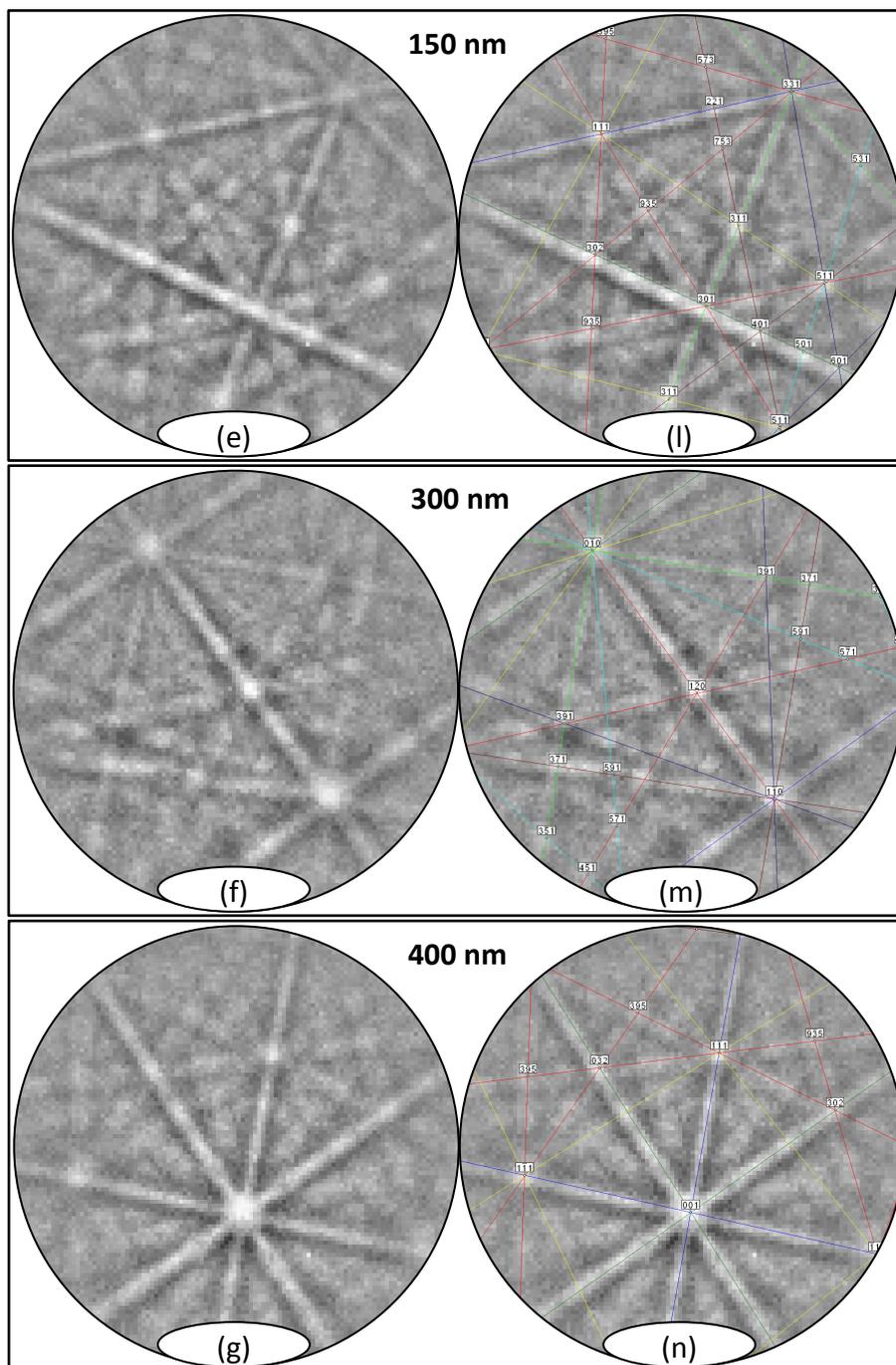
## 4.2.2 Etude par EBSD en fonction de l'épaisseur du film

### Acquisition des diagrammes de Kikuchi

Pour le composé  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ , le fichier de structure a également été optimisé, suivant la même procédure que pour  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  et pour  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ . Le substrat ayant une structure de groupe d'espace  $I4/mmm$ , nous avons choisi d'utiliser pour  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  le fichier de structure correspondant au même groupe d'espace  $I4/mmm$ . Après sélection des plans de plus haute intensité en DRX et vérification de l'indexation sur une sélection aléatoire de diagrammes de Kikuchi, toutes les bandes étaient indexées, avec un fort CI et un faible facteur d'accord, confirmant la symétrie. Nous avons donc gardé cette optimisation pour l'analyse de tous les films. Pour chaque paire substrat-film, les conditions d'acquisition des diagrammes de Kikuchi sont les mêmes que celles utilisées précédemment (tension de 20 kV, ouverture de diaphragme de 120  $\mu\text{m}$ , distance de travail de 15 mm et grossissement de 1000 X). La **FIGURE 4.6** présente une sélection de diagrammes de Kikuchi enregistrés à la surface des films de différentes épaisseurs (20 à 400 nm). Pour chaque épaisseur, un diagramme pris aléatoirement parmi ceux enregistrés à la surface est donné, qui est représentatif de la qualité de l'ensemble de ces diagrammes. Les diagrammes bruts (**FIGURE 4.6(a-g)**) et indexés (**FIGURE 4.6(h-n)**) sont mis en parallèle afin de vérifier la qualité de l'indexation.

Pour tous ces diagrammes, la qualité de l'indexation est similaire, toutes les bandes étant bien indexées. En effet, chaque bande théorique coïncide exactement avec le centre de la bande expérimentale correspondante, confirmant la symétrie et démontrant la bonne qualité structurale de chaque échantillon. La qualité des diagrammes est identique pour les échantillons de 90 à 400 nm d'épaisseur, avec des bandes relativement nettes et brillantes, dénotant une bonne qualité de surface de ces échantillons. Toutefois, les diagrammes correspondant aux échantillons de 20 à 40 nm d'épaisseur sont plus flous, ce qui correspond à une surface plus rugueuse, ou à une augmentation des défauts à la surface (qui pourraient par exemple être des dislocations, puisqu'on se rapproche de l'interface entre substrat et film).





**FIGURE 4.6** – Diagrammes de Kikuchi enregistrés à la surface des différents films de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  d'épaisseurs 20 nm (a) et (h), 30 nm (b) et (i), 40 nm (c) et (j), 90 nm (d) et (k), 150 nm (e) et (l), 300 nm (f) et (m) et 400 nm (g) et (n), bruts (a-g) et indexés (h-n); les orientations correspondantes pour les différentes épaisseurs, selon la notation d'Euler ( $\phi_1, \Phi, \phi_2$ ) (en degrés), sont respectivement de (117,38,126), (137,7,70), (314,153,203), (130,37,259), (211,138,159), (213,75,181) et (94,47,211)

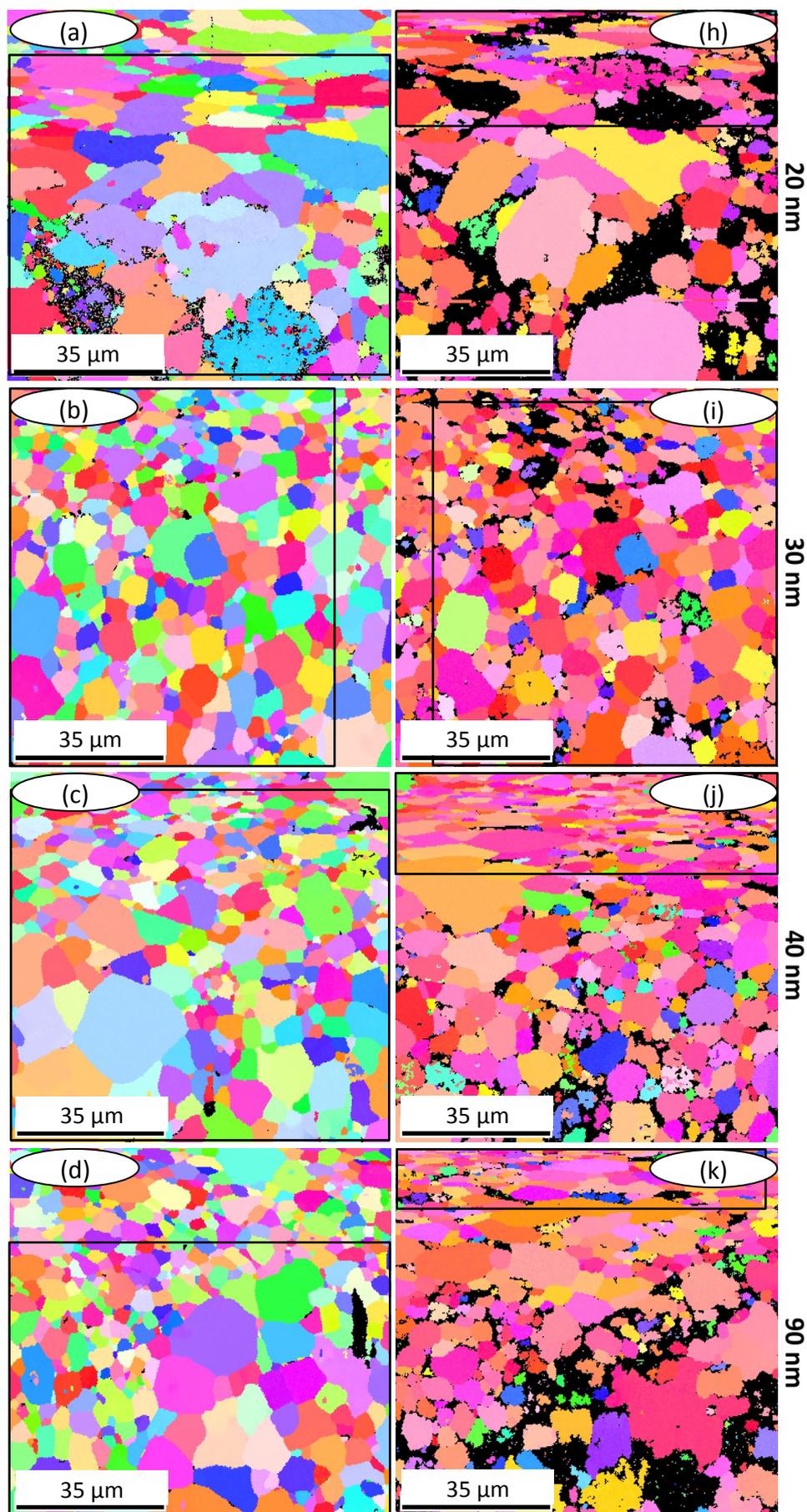


FIGURE 4.7

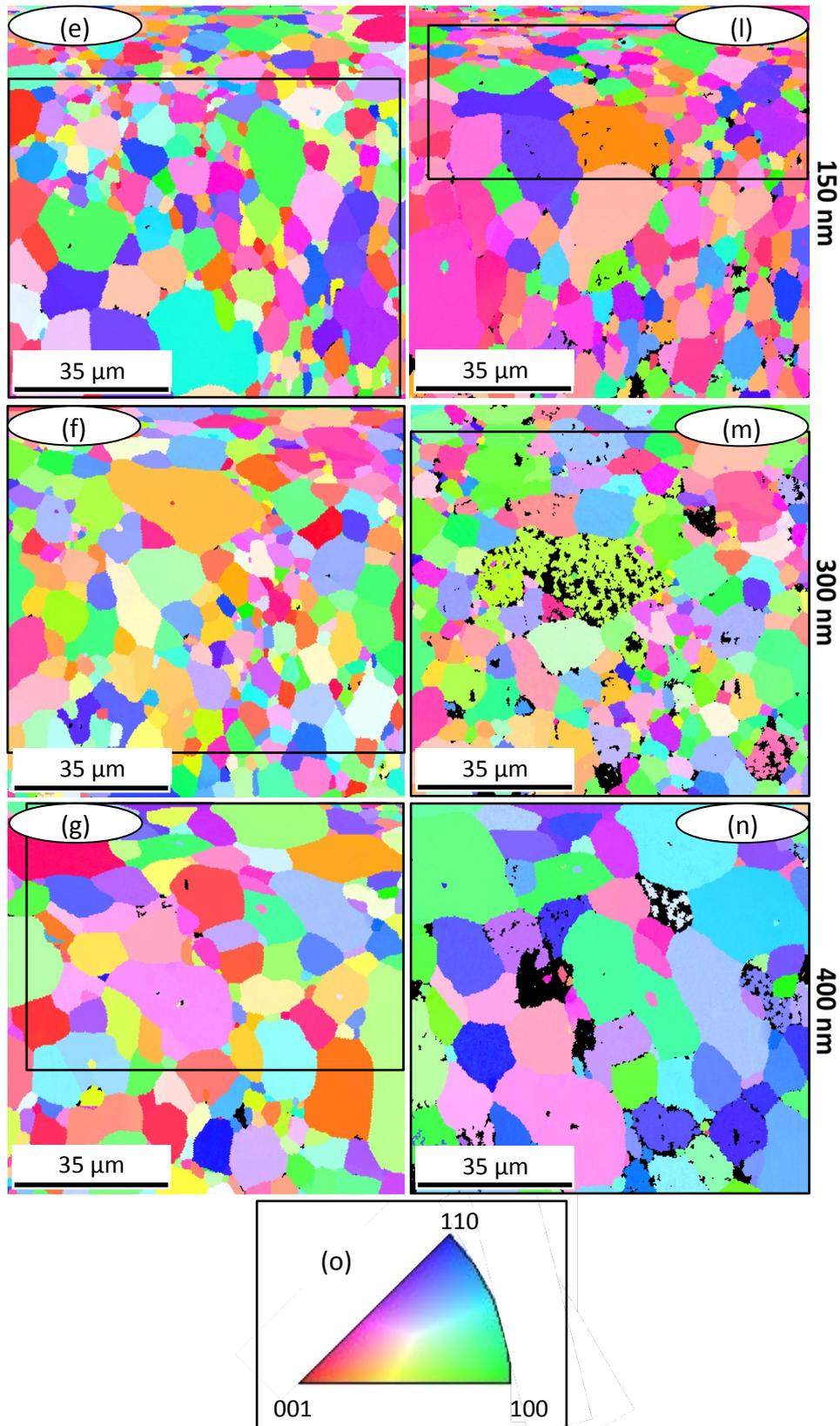


FIGURE 4.7 – Cartographies d'orientations enregistrées à la surface des substrats (a-g) et des films de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  correspondants (h-n), de différentes épaisseurs ; le code couleur est donné par le triangle standard pour une structure de groupe d'espace  $I4/mmm$  en (o)

## Enregistrement des cartographies d'orientations

La **FIGURE 4.7** présente les cartographies d'orientations enregistrées à la surface des substrats de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  (**FIGURE 4.7(a-g)**) et des films minces de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  de différentes épaisseurs correspondants (**FIGURE 4.7(h-n)**). Celles-ci ont été enregistrées dans les mêmes conditions que pour l'étude en épaisseur de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , avec une grille hexagonale (permettant de mieux reconstruire les joints de grains) et un pas de  $0,3 \mu\text{m}$ . Le code couleur est rappelé pour une structure de groupe d'espace  $I4/mmm$  **FIGURE 4.7(o)**. Pour chaque cartographie, on observe une couleur uniforme pour chaque grain, signifiant que la désorientation intragranulaire est relativement faible. Les points dont le CI est inférieur à 0,15 ont également été écartés et colorés en noir, afin de minimiser les erreurs d'indexation. Pour toutes les paires de cartographies, on observe les mêmes formes de grains. Comme pour  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , on a donc bien une croissance grain sur grain des différents films de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  sur  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . Nous considérerons donc les zones encadrées en noir dans toute la suite de cette partie, qui contiennent exactement les mêmes grains entre substrat et film. Comme pour l'étude sur  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , ces zones ne sont pas toutes de la même taille entre substrat et film, ce qui provient de l'effet de charge qui affecte le balayage selon la direction verticale, mais aussi de la différence de positionnement de l'échantillon dans le microscope avant et après dépôt.

La **TABLE 4.3** présente l'évolution des pourcentages d'indexation (pourcentages de points pour lesquels le CI est supérieur à 0,15) des zones encadrées sur les substrats et les films minces correspondants, en fonction de l'épaisseur du film. Pour les substrats (qui sont tous extraits de la même pastille), les erreurs d'indexation sont minimales, puisque le pourcentage d'indexation est toujours supérieur à 99 %. Pour les films d'épaisseurs comprises entre 30 et 400 nm, le pourcentage d'indexation est toujours supérieur à 91,6 %, ce qui s'explique par la contrainte imposée par le substrat, par l'augmentation de rugosité de surface ou encore par l'augmentation du nombre de défauts, qui réduisent le CI. Cependant, les valeurs étant similaires, ces différents films présentent donc une bonne qualité structurale. Pour le film le plus fin, de 20 nm d'épaisseur, le pourcentage de points ayant un CI supérieur à 0,15 diminue à 75 %. Cette valeur peut provenir d'un nombre plus important de défauts à la surface de certains grains, puisqu'on se rapproche de l'interface entre le substrat et le film. Ceci est visible sur la cartographie **FIGURE 4.7(h)**, pour laquelle seuls certains grains sont colorés en noir, indiquant que le CI est faible pour l'ensemble du grain.

L'évolution des paramètres caractéristiques de ces cartographies (IQ, CI et facteur d'accord) est donnée **TABLE 4.4**, pour les différents substrats et films correspondants. Pour les substrats, les valeurs sont comparables entre elles, et à celles obtenues pour les substrats destinés au dépôt de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ . Ils présentent donc une bonne qualité structurale (facteurs d'accord inférieurs à  $1^\circ$  et CI élevés), et une bonne qualité de surface (IQ élevés). Pour les films de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ , les CI sont tous supérieurs à 0,76 (pour  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , ils étaient tous supérieurs à

| Epaisseur du film (nm) | Fraction de points indexés sur le substrat (%) | Fraction de points indexés sur le film (%) |
|------------------------|--|--|
| 20                     | 99,2   | 72,1                                       |
| 30                     | 99,7   | 91,6                                       |
| 40                     | 99,5   | 96,0                                       |
| 90                     | 99,0   | 93,5                                       |
| 150                    | 99,9   | 98,9                                       |
| 300                    | 99,9   | 94,1                                       |
| 400                    | 99,8   | 94,9                                       |

**TABLE 4.3** – Fraction de points indexés (dont le CI est supérieur à 0,15) pour les zones encadrées sur les substrats et les films de  $Nd_2NiO_4$  correspondants, en fonction de l'épaisseur du film

0,67), ce qui confirme la symétrie et démontre la bonne qualité structurale de ces films. Le facteur d'accord est également plus faible que pour  $Ca_2MnO_4$ . Ces variations des paramètres peuvent être expliquées par le plus faible désaccord de maille entre  $Nd_2NiO_4$  et  $Sr_2TiO_4$  qu'entre  $Ca_2MnO_4$  et  $Sr_2TiO_4$ . Cette meilleure compatibilité induit donc une contrainte plus faible, et donc une déformation moindre des diagrammes de Kikuchi, qui diminue la valeur du facteur d'accord. Cependant, les valeurs d'IQ sont plus faibles que celles relatives aux films de  $Ca_2MnO_4$ , démontrant une moins bonne qualité de surface. Ceci peut par exemple être induit par une plus grande rugosité de surface. Le film d'épaisseur 20 nm présente, comme dans le cas de  $Ca_2MnO_4$ , des valeurs différentes des autres films, puisqu'on se rapproche de l'interface film-substrat, zone plus propice à la formation de défauts.

| Epaisseur du film (nm) | Substrat |      |                      | Film |      |                      |
|------------------------|----------|------|----------------------|------|------|----------------------|
|                        | IQ       | CI   | Facteur d'accord (°) | IQ   | CI   | Facteur d'accord (°) |
| 20                     | 3183     | 0,80 | 0,99                 | 2724 | 0,48 | 1,83                 |
| 30                     | 4722     | 0,84 | 0,77                 | 3273 | 0,79 | 1,38                 |
| 40                     | 4099     | 0,87 | 0,96                 | 3012 | 0,81 | 1,20                 |
| 90                     | 3975     | 0,88 | 0,95                 | 2086 | 0,80 | 1,34                 |
| 150                    | 4816     | 0,88 | 0,78                 | 3946 | 0,76 | 1,08                 |
| 300                    | 4738     | 0,89 | 0,78                 | 3272 | 0,78 | 1,30                 |
| 400                    | 4833     | 0,90 | 0,77                 | 3371 | 0,81 | 1,29                 |

**TABLE 4.4** – Evolution des paramètres des cartographies, IQ, CI et facteur d'accord, pour les zones encadrées sur les substrats et les films de  $Nd_2NiO_4$  correspondants, en fonction de l'épaisseur du film

Sur les cartographies correspondant aux substrats, on observe une distribution de couleurs, ce qui est cohérent avec l'absence de texture. On dispose donc à la surface de ces substrats d'un grand nombre d'orientations différentes, couvrant de façon homogène l'espace des orientations. Les films présentent un comportement différent, puisqu'une majorité de grains change de couleur (et donc d'orientation) entre substrat et film, mais toutes les cartographies ne sont pas colorées de la même manière. En effet, pour des épaisseurs allant de 20 à 90 nm, on obtient

une dominance de couleurs rouge, orange et rose, ce qui correspond à des orientations plus ou moins éloignées de [001]. Pour une épaisseur de 150 nm, on note une apparition de grains verts et bleus (orientation dans l'arc entre [100] et [110]), avec une disparition des grains rouges (orientation autour de [001]). En augmentant l'épaisseur à 300 nm, la proportion de grains verts et bleus augmente, tandis que celle de grains de couleur orange ou rose diminue. Enfin, pour une épaisseur de 400 nm, on obtient une majorité de grains verts et bleus, avec une plus faible proportion de grains roses. Les orientations correspondantes se trouvent donc dans l'arc entre [100] et [110], jusqu'à mi-chemin entre [001] et [110]. Contrairement aux observations faites pour  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , on a donc pour  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  une évolution des orientations en fonction de l'épaisseur du film, pour aller de [001] à de faibles épaisseurs vers l'arc entre [100] et [110] pour des films épais. Il est toutefois difficile de quantifier ces différentes orientations en fonction de l'épaisseur sur ces cartographies.

### 4.2.3 Evolution de la texture des échantillons avec l'épaisseur du film

La **FIGURE 4.8** présente les figures de pôles inverses (selon la direction normale à l'échantillon) correspondant aux régions encadrées des substrats **FIGURE 4.8(a-g)**, et des films minces de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  de différentes épaisseurs correspondants **FIGURE 4.8(h-n)**. Ces triangles sont colorés selon le code couleur standard donné **FIGURE 4.7(o)**. De la même manière que pour  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , on compare donc pour ces paires de figures de pôles inverses exactement les mêmes grains, entre le substrat et le film. Chaque tache correspond ainsi à un grain, et on peut noter que celles-ci sont relativement ponctuelles, indiquant une désorientation intragranulaire faible (autour de  $0,45^\circ$ ).

Pour les différents substrats, même si le nombre de grains n'est pas identique pour toutes les zones étudiées, on obtient toujours une distribution uniforme des taches dans le triangle, et donc une distribution homogène des orientations à la surface des échantillons. En revanche, pour les films, on observe une évolution de la répartition des taches dans les triangles en fonction de l'épaisseur, synonyme d'une évolution de la texture des échantillons avec l'épaisseur. Pour une épaisseur de 20 nm, les points sont presque tous répartis dans la moitié gauche du triangle, correspondant à des orientations autour de [001], et jusqu'à  $60^\circ$  de [001]. Pour 30 nm, on observe une progression des points vers les orientations [100] et surtout [110]. En augmentant l'épaisseur à 40 ou 90 nm, on a toujours des points jusqu'à  $60^\circ$  autour de [001], et autour de [100] et [110], avec cependant une désertion du centre du triangle (soit des orientations d'indices élevés). On observe également une disparition des points tous proches de [001] (jusqu'à moins de  $5^\circ$ ). Pour 150 nm, les points jusqu'à  $15^\circ$  autour de [001] disparaissent, au profit d'une augmentation du nombre de points dans l'arc d'orientations entre [100] et [110]. Pour des épaisseurs importantes, entre 300 et 400 nm, les orientations se décalent progressivement de [001] vers l'arc [100]-[110].

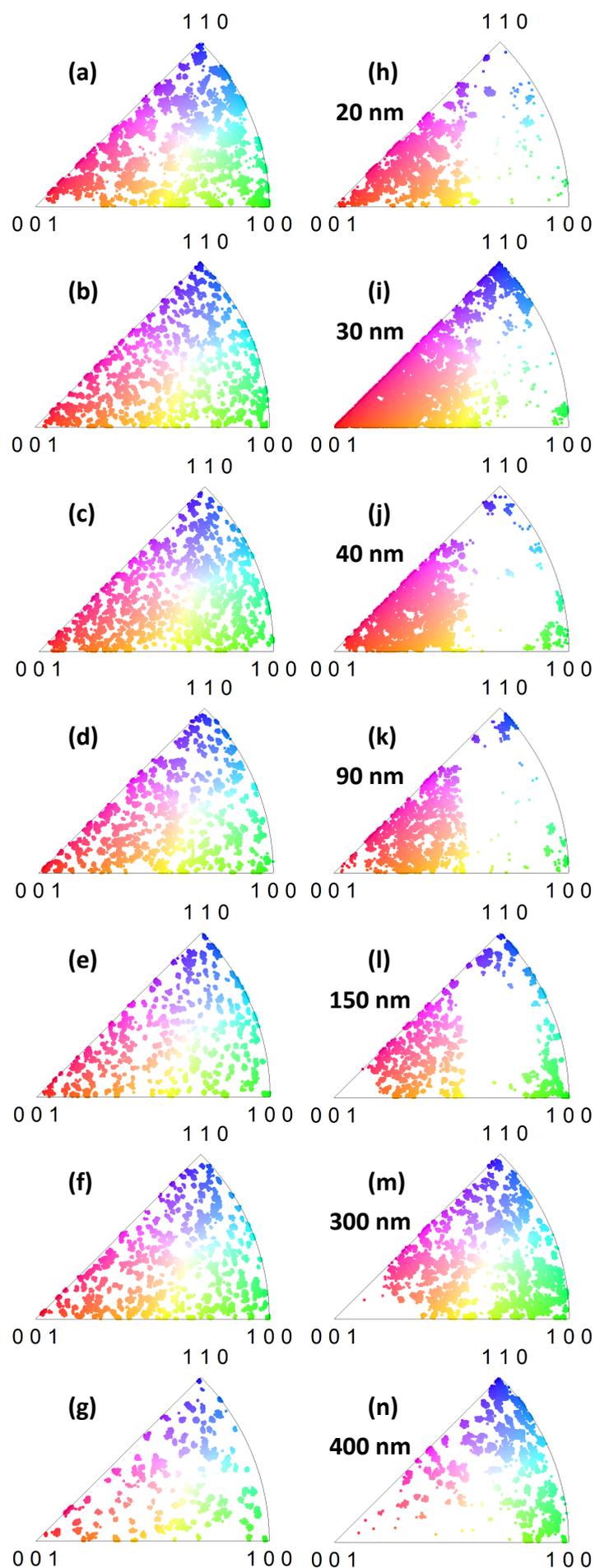


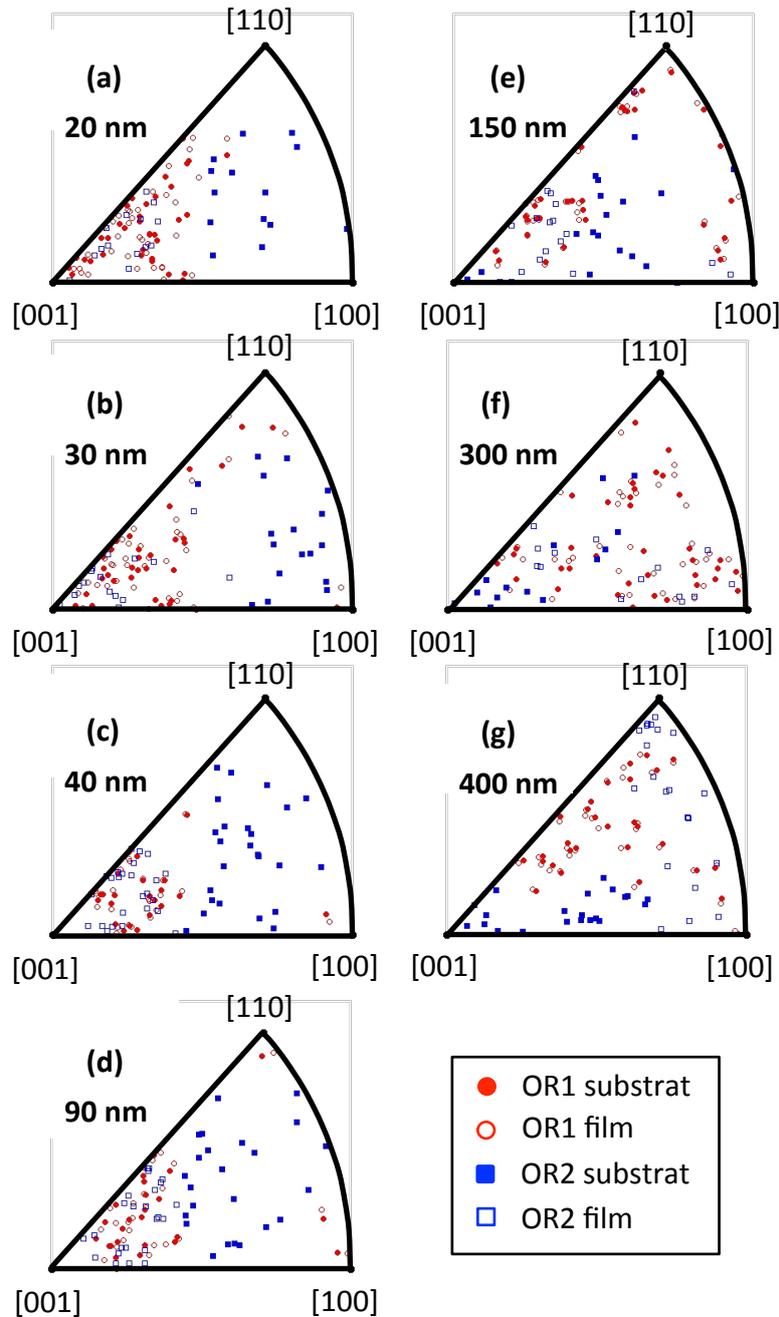
FIGURE 4.8 – Figures de pôles inverses (selon la direction normale à l'échantillon) relatives aux substrats (a-g) et aux films de  $Nd_2NiO_4$  de différentes épaisseurs correspondants (h-n)

Pour ces différentes figures de pôles inverses, on a ainsi une évolution de la texture de la gauche vers la droite des triangles, soit autour de [001] (au sens large) vers l'arc [100]-[110]. Pour de faibles épaisseurs, on obtient donc des orientations pour lesquelles l'axe  $c$  est plus ou moins perpendiculaire à la surface, alors que pour des grandes épaisseurs, l'axe  $c$  se retrouve plutôt dans le plan du substrat. Toutes ces observations sont cohérentes avec la description des cartographies d'orientations de la **FIGURE 4.7**, pour lesquelles on passe d'une majorité de couleurs rouge, orange et rose à de faibles épaisseurs (orientations jusqu'à 60° de [001]) à des couleurs entre le vert et le bleu pour des grandes épaisseurs (arc entre [100] et [110]). Aux épaisseurs importantes, on retrouve une texture similaire à celle des films de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  déposés sur  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . Toutefois, pour  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , l'évolution de la texture des échantillons vers l'arc [100]-[110] était plus rapide. Pour  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ , l'évolution est progressive, et rien n'indique qu'il n'y ait pas de changement pour des épaisseurs supérieures à 400 nm. On peut donc imaginer que pour des films d'épaisseurs encore plus importantes, seules des orientations dans l'arc entre [100] et [110] seraient présentes.

#### 4.2.4 Evolution des relations d'orientation avec l'épaisseur du film

La **FIGURE 4.9** présente des figures de pôles inverses représentant les *ORs* entre les substrats et les films de différentes épaisseurs, mises en évidence grâce à l'utilisation du logiciel et de la méthode développés par Zhang et coll.[23] Pour chaque épaisseur, 50 paires de grains substrat-film sont analysées, sélectionnées aléatoirement dans les zones encadrées sur la **FIGURE 4.7**, pour un total de 350 observations. Comme pour l'étude en épaisseur de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , deux *ORs* majoritaires sont recensées, qui correspondent exactement à *OR1* et *OR2* décrites précédemment. Sur la **FIGURE 4.9**, on retrouve donc dans chaque triangle un symbole par grain (d'une orientation donnée), les ronds rouges mettant en évidence *OR1* et les carrés bleus *OR2*. Les orientations des substrats sont représentées par des symboles pleins, et celles des films par des symboles vides.

Globalement, pour toutes les épaisseurs, on observe plus de symboles rouges que de symboles bleus. En effet, *OR1* ( $[[100][001]_{\text{film}}||[100][001]_{\text{substrat}}]$ ) est recensée pour 212 observations, soit un total de 60,6 %. Elle correspond aux grains qui ne changent pas de couleur entre substrat et film sur les cartographies d'orientations données **FIGURE 4.7**, et aux paires de symboles rouges adjacents (pleins pour le substrat et vides pour le film) sur la **FIGURE 4.9**, ce qui indique bien une croissance maille sur maille des différents films sur les substrats. On dénombre *OR2* ( $[[100][001]_{\text{film}}||[100][010]_{\text{substrat}}]$ ) pour 133 paires de grains, soit pour 38 % du nombre total d'observations. Cette *OR* correspond aux grains qui changent complètement de couleur entre substrat et film, et aux symboles bleus pleins et vides sur la **FIGURE 4.9**, pour lesquels chaque paire est désorientée d'un angle de 90° selon [100]. Pour ces différentes épaisseurs, on a donc à chaque fois plus de grains qui gardent la même orientation entre substrat et film, que de



**FIGURE 4.9** – Figures de pôles inverses (selon la direction normale à l'échantillon) mettant en évidence les relations d'orientation (*ORs*) entre les grains de substrat (symboles pleins) et ceux de film (symboles vides), pour les échantillons correspondant aux films d'épaisseurs 20 nm (a), 30 nm (b), 40 nm (c), 90 nm (d), 150 nm (e), 300 nm (f) et 400 nm (g); les ronds rouges correspondent à *OR1* et les carrés bleus à *OR2*

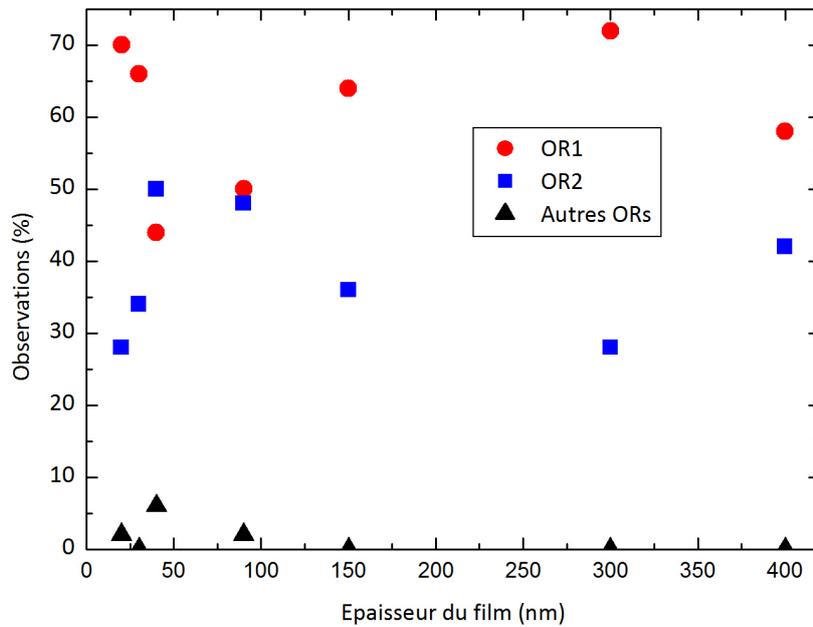
grains qui changent d'orientation. On observe donc un comportement inverse à celui observé sur les films de  $Ca_2MnO_4$ , pour lesquels on a une majorité de grains qui changent d'orientation entre substrat et film, donnant un plus fort pourcentage d'*OR2*.

Mais en comparant les figures de pôles inverses relatives à chaque épaisseur, on peut noter que les symboles rouges et bleus ne sont pas toujours répartis de la même façon. Ainsi, pour une épaisseur de 20 nm, les orientations de substrat proches de [001], et jusqu'à  $60^\circ$

autour de [001] donnent  $OR1$ , alors que toutes les autres donnent  $OR2$ . Entre 30 et 90 nm, on observe toujours les mêmes orientations qui donnent  $OR1$  et  $OR2$ , avec toutefois quelques orientations de substrat proches de [100] ou [110] qui donnent  $OR1$ . Lorsqu'on augmente encore l'épaisseur à 150 nm, on obtient  $OR1$  pour des orientations de substrat entre 15 et 60° de [001], mais aussi dans l'arc entre [100] et [110], tandis qu' $OR2$  est observée pour des orientations de grands indices, dans le milieu du triangle. En passant à 300 nm, l'évolution est plus marquée, puisqu' $OR1$  est observée pour quasiment toutes les orientations, sauf pour celles à moins de 15° autour de [001], qui sont occupées par  $OR2$ . Quelques orientations du centre du triangle correspondent aussi à  $OR2$ , mais cette  $OR$  est bien moins observée qu' $OR1$ . Enfin, pour 400 nm d'épaisseur,  $OR2$  occupe les orientations de substrat proches de [001], et jusqu'à mi-chemin entre [001] et [100], et  $OR1$  occupe les orientations proches de [100] et [110], et jusqu'à mi-chemin entre [110] et [001].

Pour cette étude en épaisseur, un grain de substrat d'orientation particulière ne donnera donc pas toujours lieu à la même  $OR$  suivant l'épaisseur du film. Ainsi, quand l'épaisseur augmente, les orientations de substrat donnant  $OR1$  se décalent de la gauche vers la droite du triangle, soit de [001] vers l'arc entre [100] et [110]. Pour les orientations responsables de l'apparition d' $OR2$ , c'est l'inverse, puisqu'elles passent de l'arc entre [100] et [110] (et jusqu'au milieu du triangle) vers [001]. Ces observations sont cohérentes avec les descriptions de la **FIGURE 4.7**, qui montre une évolution des couleurs des cartographies des différents films du rouge vers le bleu et le vert. Tout ceci est bien en accord avec la **FIGURE 4.8**, démontrant une évolution de la texture des films de  $Nd_2NiO_4$  avec l'épaisseur. En tenant compte de toutes ces observations, si une orientation donnée de substrat peut donner une  $OR$  différente en fonction de l'épaisseur du film, et s'il n'y a que deux  $ORs$  possibles, c'est que le passage d'une  $OR$  à l'autre se fait de façon abrupte. Entre deux mailles de film, on a donc rotation de  $\pm 90^\circ$  selon l'axe  $a$ , permettant la transition d' $OR1$  à  $OR2$ , ou d' $OR2$  à  $OR1$ .

La **FIGURE 4.10** présente l'évolution des pourcentages d'observation de chaque  $OR$  en fonction de l'épaisseur.  $OR1$  est représentée par des ronds rouges,  $OR2$  par des carrés bleus et les autres  $ORs$  par des triangles noirs. Si on a bien (dans la plupart des cas) un pourcentage d' $OR1$  supérieur à celui d' $OR2$ , on n'observe pas une évolution linéaire, comme dans le cas de  $Ca_2MnO_4$ . Cette évolution s'explique par l'évolution de texture en fonction de l'épaisseur, qui implique un changement d' $OR$  de certains grains. Le pourcentage d' $OR1$  est directement proportionnel au pourcentage de remplissage des triangles correspondant aux films (**FIGURE 4.8(h-n)**). En effet, puisque le substrat présente une répartition homogène des orientations, plus on a de grains de substrat qui induisent  $OR1$  (donc qui ne changent pas d'orientation), plus le triangle relatif au film sera rempli. Si on prend l'exemple du film de 300 nm, pour lequel le triangle est bien couvert, on observe un pourcentage d' $OR1$  (72 %) bien plus élevé que d' $OR2$  (28 %). En passant à une épaisseur de 400 nm, la texture du film se concentre vers l'arc [100]-[110], et on observe donc une diminution de l'écart entre  $OR1$  et  $OR2$ .



**FIGURE 4.10** – Evolution du pourcentage des différentes *ORs* en fonction de l'épaisseur du film de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ ; *OR1* est représentée par des ronds rouges, *OR2* par des carrés bleus, et la somme des autres *ORs* par des triangles noirs

#### 4.2.5 Influence de la contrainte du film sur les relations d'orientation

Dans ce paragraphe, nous allons discuter l'influence de la contrainte du film sur la texture de celui-ci et la nature et l'évolution des *ORs*. Nous allons donc comparer le comportement des films de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  et  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ . Les paramètres de maille de ces deux composés, et ceux du substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  sont rappelés **TABLE 4.5**, en prenant en compte des groupes d'espace en  $I4/mmm$ . La **TABLE 4.6** présente le résultat des calculs de désaccords de maille, entre les axes  $a$  et  $c$  du film ( $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  ou  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ ) et du substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . Nous avons vu que la croissance se fait soit maille sur maille (donc avec les axes  $a$  et  $c$  du film et du substrat parfaitement alignés), donnant *OR1*, soit avec une rotation de  $90^\circ$  entre les axes  $c$  du film et du substrat, toujours avec un alignement des axes  $a$  (*OR2*). Donc seuls des désaccords de maille entre les axes  $a$  et  $c$  sont possibles. Dans cette table, les désaccords de maille qui conforteraient *OR1* (*OR2*) sont indiqués en rouge (bleu). Pour les calculs des désaccords de maille entre les axes  $c$  et  $a$ , et puisque pour un groupe d'espace  $I4/mmm$  on a  $a \sim c/3$ , les calculs sont réalisés en prenant le tiers de la valeur de l'axe  $c$ .

|                           | a (Å) | c (Å)  |
|---------------------------|-------|--------|
| $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ | 3,884 | 12,600 |
| $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ | 3,668 | 12,050 |
| $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ | 3,854 | 12,214 |

**TABLE 4.5** – Rappel des paramètres de maille des composés  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  et  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ , en considérant un groupe d'espace  $I4/mmm$

| S (%)                            |   | Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> |        |
|----------------------------------|---|----------------------------------|--------|
|                                  |   | a                                | c      |
| Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> | a | -5,56                            | -12,67 |
|                                  | c | 3,42                             | -4,37  |
| Nd <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> | a | -0,77                            | -8,24  |
|                                  | c | 4,82                             | -3,06  |

**TABLE 4.6** – Calcul des désaccords de maille  $S$  entre les films de Ca<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> ou Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> et le substrat de Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, pour les paramètres  $a$  et  $c$  entrant en jeu dans  $OR1$  (en rouge) et  $OR2$  (en bleu)

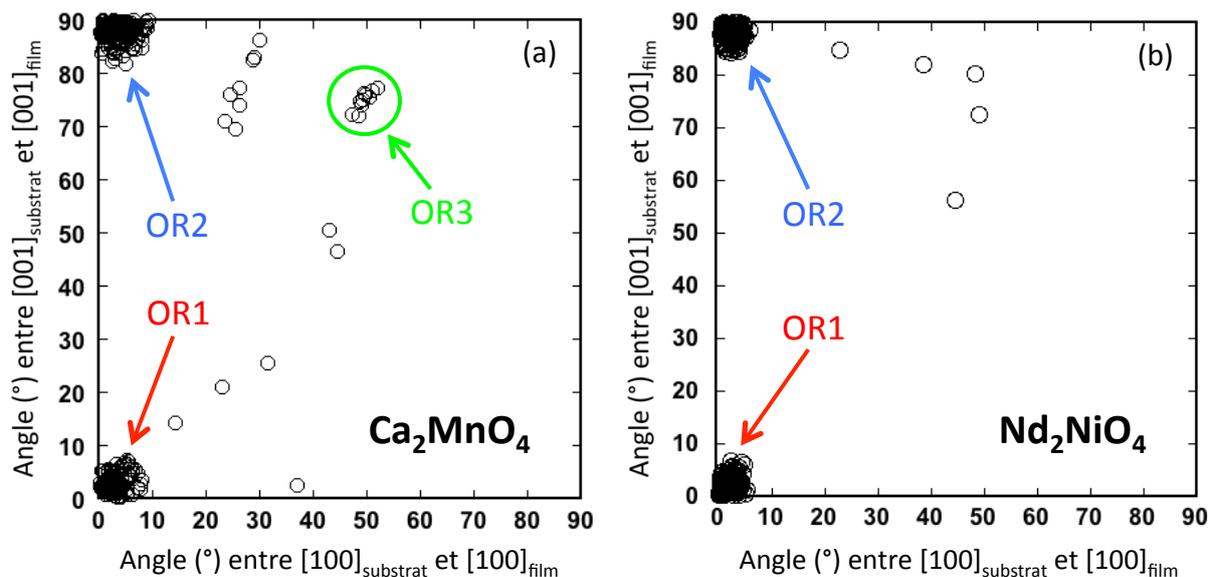
Pour Ca<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, on remarque ainsi que le désaccord de maille entre l'axe  $c$  du film et l'axe  $a$  du substrat est le plus faible (3,42 %), ce qui correspond à  $OR2$ . Ceci est cohérent avec le fait qu'on observe un plus fort pourcentage d' $OR2$  (60 %) que d' $OR1$  (30 %) lors de la croissance de Ca<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>. Selon cette configuration, le film subirait donc une contrainte compressive vis-à-vis du substrat. Cependant, les désaccords de maille entre les axes  $c$  du film et du substrat, et les axes  $a$  du film et du substrat présentent des valeurs proches, respectivement de -4,37 et -5,56 %, ce qui correspondrait à un film en tension sur le substrat. Ces valeurs pourraient expliquer le pourcentage non négligeable d' $OR1$ . Le désaccord de maille entre l'axe  $a$  du film et l'axe  $c$  du substrat étant beaucoup plus élevé que les autres, cette configuration semble impossible. La croissance la plus favorable correspond donc à un alignement des axes  $c$  du film et  $a$  du substrat, ce qui est confirmé par une croissance dans l'arc [100]-[110] pour des grains de substrat proches de [001]. Les valeurs absolues de ces différents désaccords de maille sont toutefois très élevées, ce qui pourrait expliquer l'évolution très rapide de la texture. En effet, la contrainte imposée par le substrat étant forte, le film se dirigerait donc rapidement vers son état cinétique le plus favorable, avec l'axe  $c$  dans le plan du substrat.

Pour Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, les désaccords de maille entre les axes  $a$ , et les axes  $c$  du film et du substrat sont les plus faibles, avec des valeurs respectives de -0,77 et -3,06 %. Ces valeurs correspondent à  $OR1$ , avec un film en tension sur le substrat. Elles expliqueraient donc le pourcentage majoritaire d' $OR1$  (60,6 %) face à  $OR2$  (38 %). Le désaccord de maille entre les axes  $c$  du film et  $a$  du substrat étant proche (4,82 %), il pourrait expliquer le pourcentage d' $OR2$  observé, mais correspondrait à un film en compression sur le substrat. Pour  $OR2$ , on aurait donc plutôt un alignement des axes  $c$  du film et  $a$  du substrat plutôt que  $a$  du film et  $c$  du substrat, puisque la valeur de ce désaccord semble trop élevée (-8,24 %). Ceci est également confirmé par une croissance dans l'arc d'orientations entre [100] et [110] pour des grandes épaisseurs.

Pour des épaisseurs de film inférieures à 50 nm, on observe une diminution du pourcentage d' $OR1$  (FIGURE 4.10), qui pourrait être associée à un relâchement des contraintes. Pour ces épaisseurs, le film ayant une structure proche du substrat (puisque le désaccord de maille relatif à  $OR1$  est faible), il aurait tendance à se placer dans son état thermodynamique plus favorable, donnant une croissance sur le plan de plus basse énergie, (001), même si les condi-

tions cinétiques sont défavorables (la diffusion hors du plan est importante). Lorsque l'épaisseur est supérieure à 50 nm, on n'observe donc plus cet effet de contrainte, et le film aura tendance à se placer dans son état cinétique le plus stable, c'est-à-dire avec l'axe  $c$  dans le plan du substrat (la diffusion hors du plan est plus faible). Ceci expliquerait donc une évolution de la texture vers l'arc d'orientations entre  $[100]$  et  $[110]$ , et donc une évolution du pourcentage des  $ORs$ .

La **FIGURE 4.11** présente les graphes mettant en évidence les angles de désorientation entre les axes  $a$  (en abscisse) et les axes  $c$  (en ordonnée) des films de  $Ca_2MnO_4$  (a) ou  $Nd_2NiO_4$  (b) et du substrat de  $Sr_2TiO_4$ . Ces graphes regroupent les 350 paires de grains enregistrées pour chaque étude en épaisseur, pour lesquelles on peut associer  $OR1$  ou  $OR2$  (et  $OR3$  dans le cas de  $Ca_2MnO_4$ ). La différence des désaccords de maille est visible sur les amas de points correspondant à  $OR1$  et  $OR2$ . En effet, ces amas sont plus étendus pour  $Ca_2MnO_4$  que pour  $Nd_2NiO_4$ , mettant en évidence des écarts à des  $OR1$  ou  $OR2$  parfaits, dus aux désaccords de maille entre film et substrat. La présence, pour  $Ca_2MnO_4$ , d'un nombre plus important de points pour lesquels on ne peut pas associer d' $OR$  particulière, est également un signe de ce fort désaccord de maille, qui induit une croissance plus ou moins aléatoire sur certains grains.



**FIGURE 4.11** – Graphes mettant en évidence les angle de désorientation entre les axes  $a$  (en abscisse) et les axes  $c$  (en ordonnée) des films de  $Ca_2MnO_4$  (a) ou  $Nd_2NiO_4$  (b) et du substrat de  $Sr_2TiO_4$ , pour les 350 paires de grains considérées dans chaque étude en épaisseur

$OR3$  ( $[001][110]_{film} || [110][001]_{substrat}$  en approximation) est inattendue, puisqu'elle n'est pas favorable. La **TABLE 4.7** présente les calculs de désaccords de maille correspondants, pour  $Ca_2MnO_4$  et  $Nd_2NiO_4$  (en vert). A chaque fois, ceux-ci sont obtenus en prenant la valeur de  $c/2$  dans les calculs. Ces désaccords sont tous élevés, ce qui implique que la contrainte n'est pas supportée par le film. Ceci pourrait expliquer la rotation de  $16^\circ$  autour de  $[110]$ , par rapport à l'approximation, qui conduirait à la stabilisation de la structure. On observe également que le

désaccord de maille entre les axes  $c$  de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  et  $[110]$  de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  (9,69 %) est plus faible qu'entre les axes  $c$  de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  et  $[110]$  de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  (11,18 %). Ces valeurs pourraient donc conforter le fait qu' $OR3$  est observée pour  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  et non  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ . Cependant,  $OR3$  implique une croissance du film selon l'axe  $c$ , ce qui reste surprenant du fait de la forte anisotropie de la structure (l'axe  $c$  est environ trois fois plus grand que les axes  $a$  et  $b$ ), induisant une diffusion hors du plan importante.

| S (%)                     |         | $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ |        |
|---------------------------|---------|---------------------------|--------|
|                           |         | $[110]$                   | $c$    |
| $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ | $[110]$ | -5,56                     | -17,66 |
|                           | $c$     | 9,69                      | -4,37  |
| $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ | $[110]$ | -0,77                     | -13,49 |
|                           | $c$     | 11,18                     | -3,06  |

**TABLE 4.7** – Calcul des désaccords de maille  $S$  entre les films de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  ou  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  et le substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , pour les paramètres  $[110]$  et  $c$  entrant en jeu dans  $OR3$  (en vert) (les calculs donnant  $OR1$  sont rappelés en rouge)

La contrainte induite par le substrat, qui dépend des paramètres de maille du film, influence donc de façon importante la texture du film et les  $ORs$ . Ainsi, en fonction de la composition du film et de l'épaisseur de celui-ci, on pourrait favoriser une  $OR$  particulière ( $OR1$  ou  $OR2$ ), ou se placer dans des conditions favorables (en jouant sur la cinétique ou la thermodynamique) à l'obtention d'une texture particulière.

#### 4.2.6 Discussion et conclusions

Dans cette partie, nous avons étudié sept films de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  de différentes épaisseurs déposés sur des substrats polycristallins de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . Ceux-ci ont été analysés par EBSD de la même manière que pour les films de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , en sondant la même zone de l'échantillon avant et après dépôt du film. Comme dans le cas des films de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , une croissance grain sur grain a pu être mise en évidence pour chacun de ces films. Après analyse de 50 paires de grains film-substrat pour chaque épaisseur, deux  $ORs$  ont été mises en évidence, qui décrivent presque 99 % de toutes les observations. Ces  $ORs$  correspondent à  $OR1$  ( $[[100][001]_{film}||[100][001]_{substrat}]$ ) et  $OR2$  ( $[[100][001]_{film}||[100][010]_{substrat}]$ ) décrites dans la partie précédente.  $OR1$  correspond à 60,8 % de toutes les observations, et  $OR2$  à 38 %. Mais contrairement aux films de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , on observe pour les films de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  une évolution de la texture avec l'épaisseur du film, qui s'accompagne d'une variation des pourcentages relatifs des  $ORs$ .

Sur les cartographies d'orientations, une évolution des couleurs du rouge pour les faibles épaisseurs vers le bleu-vert pour des épaisseurs plus importantes est obtenue. Ceci correspond à une évolution de texture de  $[001]$  vers des orientations dans l'arc entre  $[100]$  et  $[110]$ , qui induit une évolution dans les pourcentages relatifs des deux  $ORs$ . Jusqu'à 50 nm, le pourcentage d' $OR1$  diminue au profit d' $OR2$ , alors que c'est l'inverse pour des épaisseurs plus importantes.

Pour des films de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ , un grain de substrat ne donnera donc pas toujours un grain de film d'orientation précise, puisque celle-ci est dépendante de l'épaisseur du film. Mais seulement deux *ORs* sont recensées, donc le passage d'une orientation à l'autre (donc d'une *OR* à l'autre) se fait de façon abrupte, d'une maille à l'autre.

Toutes ces observations peuvent être rationalisées en analysant les désaccords de maille entre film et substrat, qui favorisent un arrangement particulier et donc une *OR* particulière. La différence dans l'évolution pour  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  et  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  peut également être comprise grâce à des considérations cinétiques et thermodynamiques. Pour  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , la forte contrainte induite par le substrat place rapidement le film dans son état cinétique le plus favorable, c'est-à-dire avec l'axe *c* dans le plan du substrat. Pour  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ , la contrainte étant relativement faible, le film se place dans un premier temps dans son état thermodynamique le plus favorable, avec une croissance sur le plan (001) (donc avec l'axe *c* perpendiculaire à l'interface). Dans un second temps, après relâchement de la contrainte, il se place dans l'état cinétique le plus favorable (pour lequel la diffusion hors du plan est la plus faible), avec des orientations proches de [100] ou [110]. Par la suite, il serait donc intéressant d'effectuer des modélisations précises permettant de déterminer les rôles de la cinétique et de la thermodynamique pendant la croissance, en fonction des désaccords de maille entre film et substrat.

Ces conclusions permettent donc d'imaginer que pour des compositions particulières, les évolutions de texture ou les *ORs* pourraient être prédites. De cette manière, une composition précise pourrait être choisie, avec une certaine épaisseur, ce qui permettrait d'atteindre une texture donnée ou une *OR* préférentielle, en étudiant l'effet de la cinétique et de la thermodynamique. Toutefois, il est pour le moment difficile d'évaluer précisément ces contributions en fonction de l'épaisseur. Des études complémentaires, employant des substrats et des films de compositions diverses (donc avec des désaccords de maille différents) sont donc nécessaires, de manière à comprendre davantage les rôles respectifs du désaccord de maille, de la cinétique et de la thermodynamique lors de la croissance.

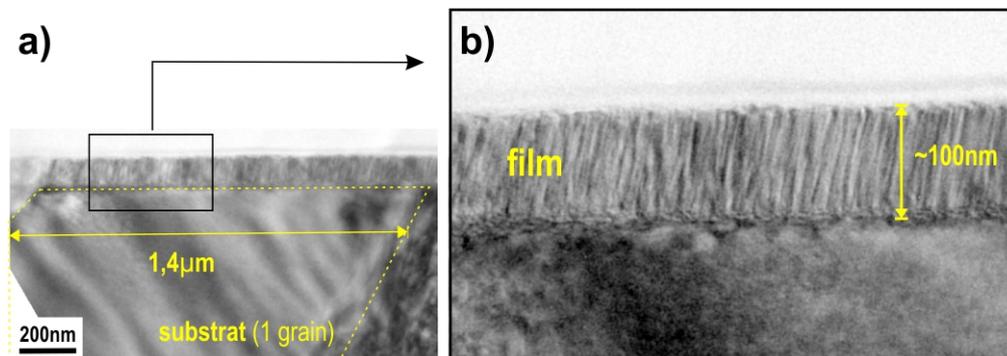
La partie suivante va présenter l'étude de films minces de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  et  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  par microscopie électronique en transmission, qui va nous permettre de confirmer leur structure et d'obtenir une information sur l'arrangement des orientations à l'échelle nanométrique.

### 4.3 Etude des films minces par microscopie électronique en transmission

Cette étude en microscopie électronique en transmission a été réalisée en collaboration avec Gwladys Steciuk (doctorante) et Philippe Boullay (Directeur de Recherche CNRS) du CRISMAT.

#### 4.3.1 Etude d'un film mince de $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$

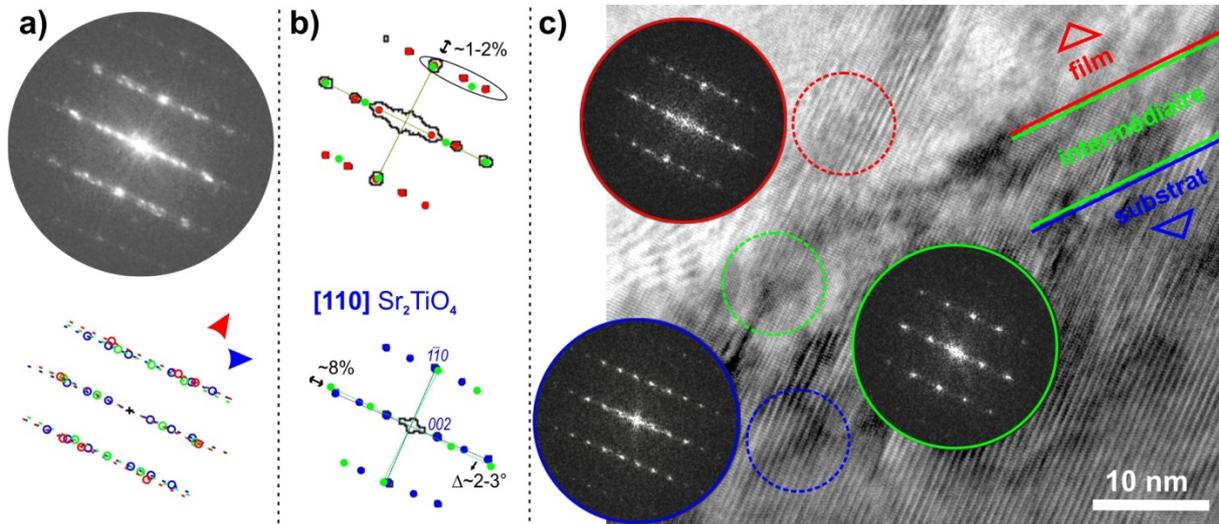
La préparation de la section transverse de l'échantillon de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  déposé sur  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  a été réalisée par Gwladys Steciuk, avec un amincissement final par ion slicer. La **FIGURE 4.12(a)** présente une vue à faible grandissement, permettant de remarquer que le substrat est constitué de grains de taille micrométrique, ce qui est bien cohérent avec toutes nos observations précédentes. L'agrandissement de la zone encadrée, donné **FIGURE 4.12(b)**, permet d'estimer l'épaisseur du film à environ 100 nm, confirmant un taux de dépôt de 0,1 Å/impulsion. En effet, ce film a été déposé avec une fréquence de laser de 2 Hz, et un nombre d'impulsions égal à 10 000. Le contraste non uniforme semble toutefois indiquer la présence de domaines de taille nanométrique, ce qui n'était pas visible lors de nos analyses EBSD. On devine également que l'interface entre le film et le substrat possède une certaine rugosité.



**FIGURE 4.12** – (a) Vue à faible grandissement de l'interface entre un film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  et un substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , (b) Agrandissement de la zone encadrée en (a)

La **FIGURE 4.13** présente une étude plus précise de l'interface film-substrat, à partir d'une image haute résolution. A l'interface, on se rend compte que la rugosité est de quelques nanomètres (c), et que la transformation de Fourier (TF = diagramme de diffraction calculé à partir de l'image haute résolution), donnée **FIGURE 4.13(a)**, présente plusieurs contributions (schématisées en dessous de la TF), que nous allons essayer d'expliquer. Les schémas donnés **FIGURE 4.13(b)** montrent les différences entre les TF du substrat et d'une phase intermédiaire (que nous expliciterons par la suite), et entre les TF du film et de cette phase intermédiaire, avec une coloration des réflexions en fonction des différentes TF.

Pour cette zone de l'interface, la structure du film semble compatible avec une structure de type Ruddlesden-Popper d'ordre 1, puisque la TF correspondante, cerclée de rouge, ressemble à celle du substrat, cerclée de bleu (c). Pour toute la zone, le substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  (S2TO) ne présente qu'un seul grain donc une seule orientation, et on estime la normale du substrat à une direction  $[\bar{1}13]_{\text{S2TO}}$ , correspondant à  $\langle 111 \rangle$  de la sous-maille pérovskite (TF cerclée de bleu, avec axe de zone  $[110]$ ).



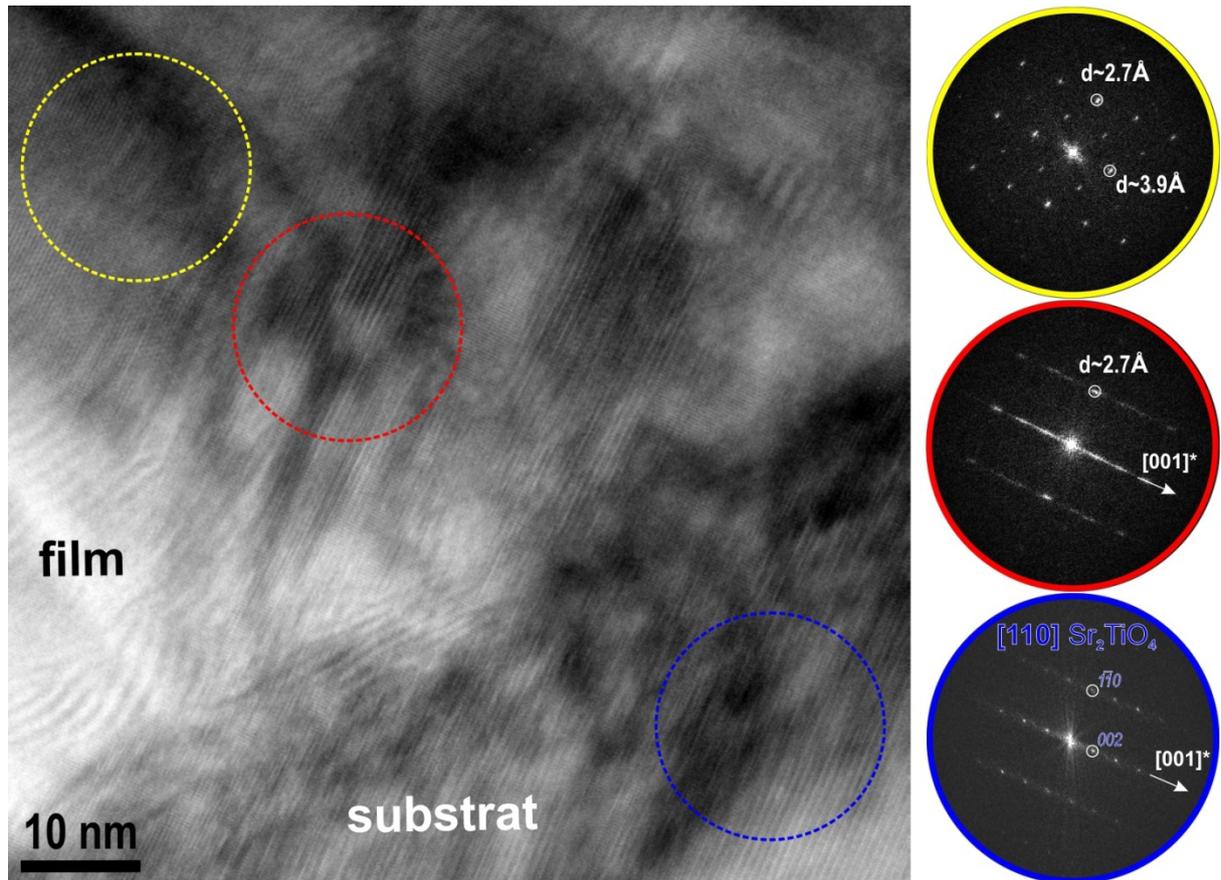
**FIGURE 4.13** – a) TF obtenue (en haut) et schématisée (en bas), correspondant à l'interface film-substrat, et mettant en évidence la présence de plusieurs contributions, b) En haut, superposition des contributions du film (en rouge) et de la phase intermédiaire (en vert), et en bas, superposition des contributions du substrat (en bleu) et de la phase intermédiaire (en vert), c) Mise en évidence des TF en fonction de la zone étudiée

Dans la TF correspondant au substrat, on a  $d_{110} \sim 2,74 \text{ \AA}$  et  $d_{002} \sim 6,3 \text{ \AA}$ . Sur l'image en c, on note la présence d'une couche intermédiaire de moins de 10 nm (TF cerclée de vert), qui présente plusieurs caractéristiques par rapport au substrat. On observe tout d'abord une différence de périodicité suivant la direction  $[001]^*_{\text{S2TO}}$ . Pour cette phase, il semble que l'on ait une structure avec un simple doublement, suivant cette direction, de la sous-maille pérovskite, qui se distingue du triplement observé pour une phase  $A_2BO_4$ . Il est impossible d'indexer cette maille en considérant une structure  $A_2BO_4$ , ce qui signifie que cette phase intermédiaire présente une structure différente de celle du substrat. Des études complémentaires doivent donc être effectuées afin d'en savoir plus sur cette structure. De plus, on observe une contraction d'environ 8 % suivant la direction  $[001]^*_{\text{S2TO}}$ . Pour la sous-maille pérovskite, on passe donc d'un paramètre de  $4,2 \text{ \AA}$  pour  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  à  $\sim 3,85 \text{ \AA}$  pour cette phase intermédiaire. La distance perpendiculaire est toutefois équivalente à celle de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . Enfin, on observe une rotation de la TF de 2 à 3° par rapport à celle correspondant au substrat.

Dans la TF correspondant au film (cerclée de rouge), on retrouve le triplement suivant la direction  $[001]^*_{\text{S2TO}}$ , compatible avec une phase  $A_2BO_4$  de groupe d'espace  $I4/mmm$ . Cette fois, par rapport à la phase intermédiaire, le paramètre de la sous-maille pérovskite n'évolue pas

suivant cette direction. On aurait donc un paramètre  $c = 11,6 \text{ \AA}$ . En revanche, on observe une contraction supplémentaire du paramètre suivant la direction  $[110]^*_{S2TO}$ . On observe donc une forte diminution du volume de maille entre le substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  et le film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , qui serait accommodée par la formation d'une phase intermédiaire.

La **FIGURE 4.14** présente une image haute résolution de l'interface film-substrat, mettant cette fois en évidence la présence de domaines de taille nanométrique au sein du film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ . L'observation se fait toujours suivant l'axe de zone  $[110]$  du substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ .

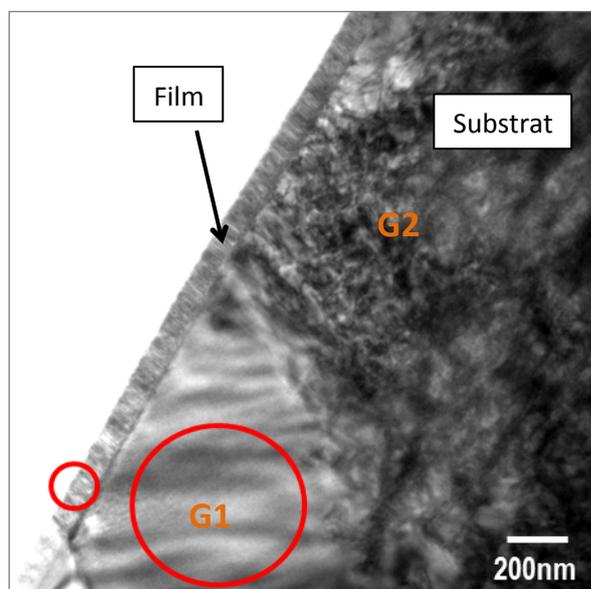


**FIGURE 4.14** – Image haute résolution de l'interface entre un film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  et un substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , mettant en évidence la présence de domaines de taille nanométrique au sein du film ; les TF des différentes zones analysées sont données dans les cercles de couleur correspondants

Parmi ces domaines, on retrouve une structure compatible avec une phase de type Ruddlesden-Popper (zone cerclée de rouge), mais la TF correspondante présente de fortes trainées de diffusion diffuse suivant la direction  $[001]^*_{S2TO}$ , ce qui indique que le triplement ( $c = 3a_p$ ) pour ces zones de film n'est pas bien établi. Cette zone, présentant la même orientation que le grain de substrat, pourrait être reliée à  $OR1$  (arrangement maille sur maille du film sur le substrat). Mais on trouve également des zones, comme celle cerclée de jaune, pour lesquelles les TF donnent un motif de diffraction non compatible avec une structure  $A_2BO_4$ , de groupe d'espace  $I4/mmm$ , avec  $a_p \times a_p \times 3a_p$ . La phase correspondante, dérivée de la pérovskite, est néanmoins

difficile à déterminer, et des études complémentaires sont nécessaires.

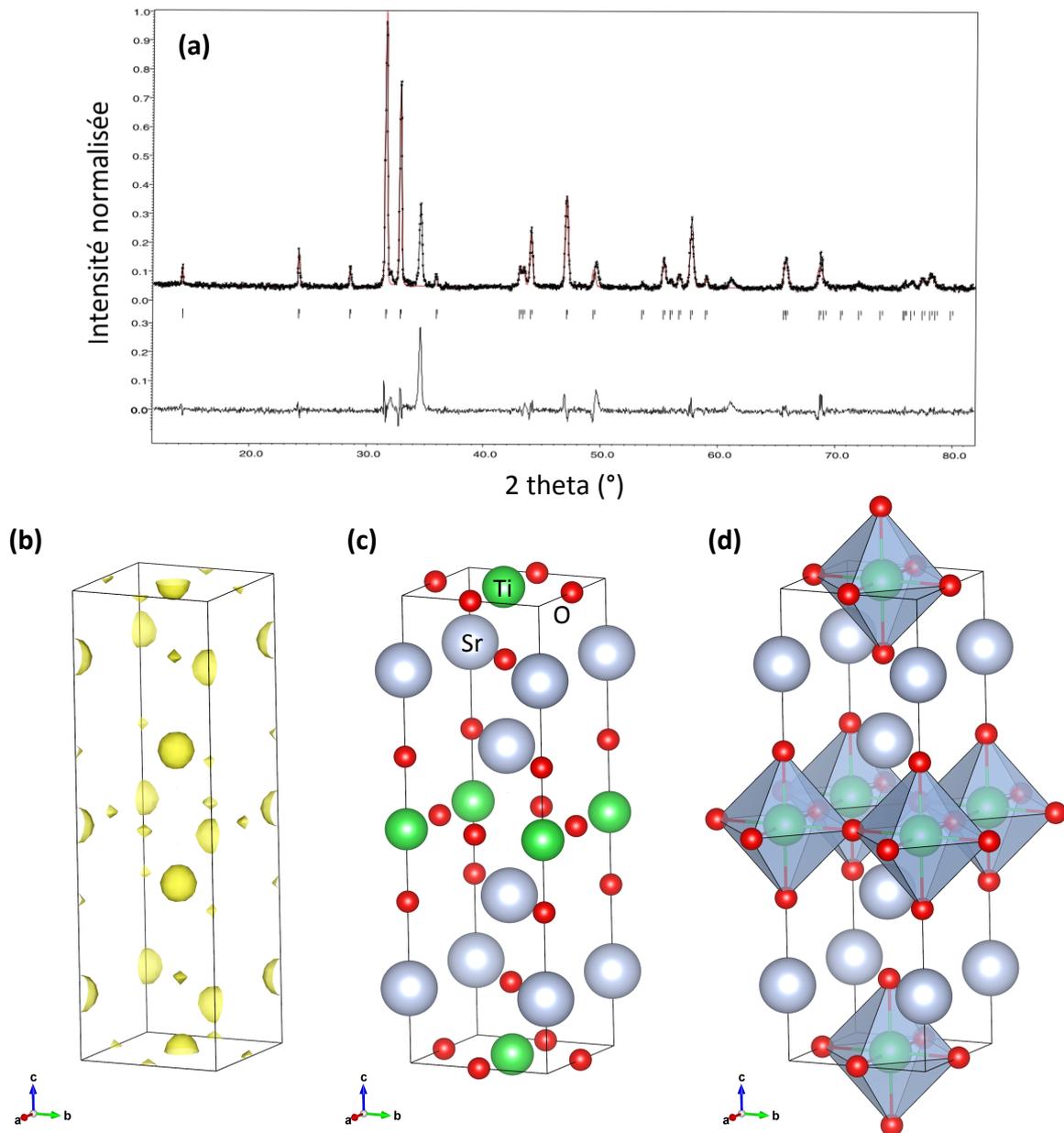
Afin d'aller plus loin dans notre étude, des analyses par diffraction par précession des électrons en mode tomographie ont été réalisées.[193, 194, 195] Les conditions expérimentales sont les suivantes : un faisceau d'électrons de 300 kV, un angle de précession  $\phi = 2,4^\circ$  et des angles d'inclinaison de l'échantillon de  $-26^\circ \leq x \leq +25^\circ$ , par pas de  $1^\circ$ . Après acquisition des jeux de données, le logiciel PETS est utilisé pour extraire celles-ci,[199] et le logiciel Jana2006 couplé à Superflip permet de déterminer la structure cristalline.[200, 201] L'image **FIGURE 4.15** met en évidence les tailles de sonde utilisées lors de l'acquisition, pour le substrat et pour le film. Ainsi, cette taille est réduite au maximum pour le film, mais le diamètre du faisceau est toutefois plus important que l'épaisseur du film. Les deux grains de substrat observés, G1 et G2, montrent une bonne cristallisation. G1 semble uniforme, alors que G2 présente un contraste « marbré » dû à une forte concentration de défauts (dislocations).



**FIGURE 4.15** – Image de microscopie électronique en transmission à l'interface entre un film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  et un substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ; G1 et G2 indiquent deux grains de substrat, et les cercles rouges mettent en évidence les tailles de sonde utilisées en mode diffraction pour le substrat et le film

Comme point de départ, une modélisation d'un diagramme de DRX en incidence rasante (enregistré à  $1^\circ$  de la surface d'un film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ ) a été réalisée, en considérant uniquement le substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  (**FIGURE 4.16(a)**). Les paramètres affinés correspondent à  $a = b = 3,8766$  Å, et  $c = 12,5692$  Å, pour un volume de maille  $V = 188,73$  Å<sup>3</sup>. Ces paramètres affinés ont permis d'effectuer une calibration du logiciel PETS, afin d'obtenir par la suite une meilleure précision pour les paramètres du film. Les paramètres obtenus pour le substrat correspondent alors à  $a \sim b \sim 3,8761$  Å, et  $c = 12,5327$  Å, donnant un volume de maille  $V = 188,18$  Å<sup>3</sup>.

Après traitement des données, et recherche d'un modèle structural par la méthode de charge-flipping,[202, 203] on obtient pour le substrat la carte de densités électroniques donnée



**FIGURE 4.16** – (a) Modélisation d'un diagramme de DRX en incidence rasante (enregistré à  $1^\circ$  de la surface d'un film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ ), en considérant uniquement le substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , (b) Carte de densités électroniques correspondant au substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  (pour une résolution de  $0,7 \text{ \AA}$ , la complétude des données est de 95 %), (c) Interprétation structurale de la carte de densités électroniques, (d) Structure du substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , avec mise en évidence des octaèdres  $\text{TiO}_6$ ; les atomes de strontium sont représentés par des sphères argentées, les atomes de titane par des sphères vertes et les atomes d'oxygène par des sphères rouges

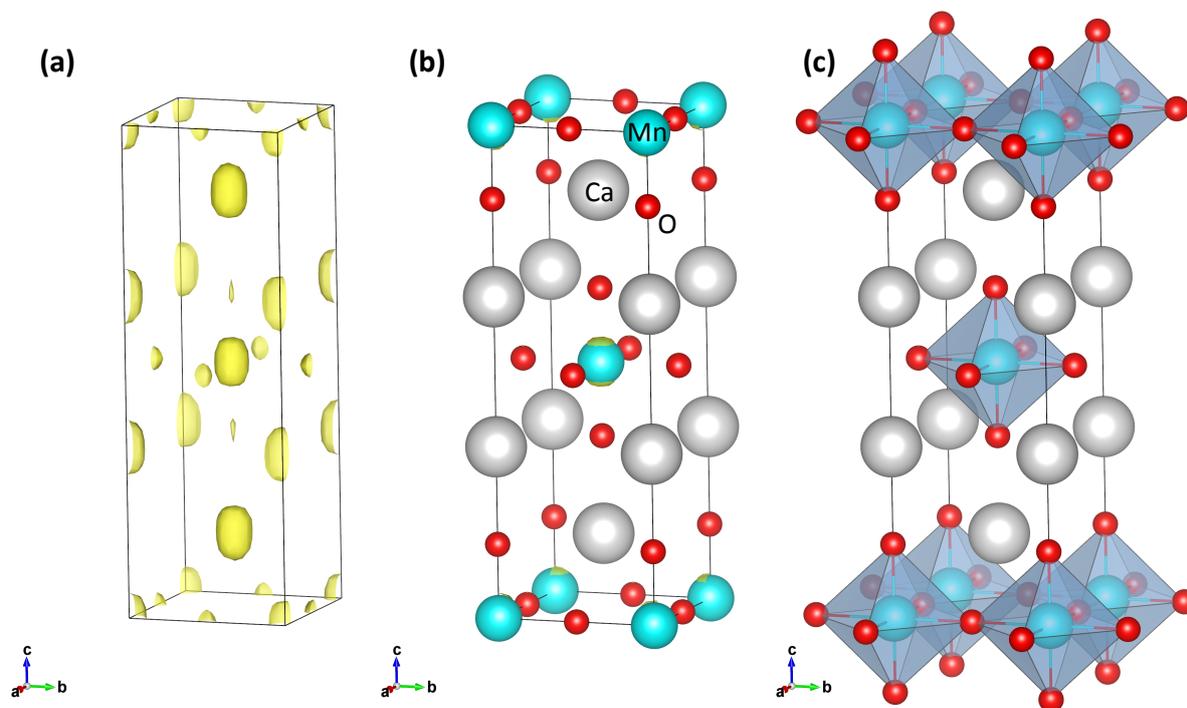
**FIGURE 4.16(b)**. Le logiciel Superflip peut l'interpréter et obtenir un modèle structural (voir superposition des atomes correspondants sur la figure en (c)). Ceci correspond parfaitement à une structure de type Ruddlesden-Popper, pour laquelle les octaèdres  $\text{TiO}_6$  sont mis en évidence en (d). La **TABLE 4.8** présente une comparaison des distances interatomiques entre la structure obtenue dans Superflip, et la référence de la poudre. La faible différence obtenue entre le substrat et la référence confirme une structure de type Ruddlesden-Popper et de groupe d'espace

$I4/mmm$  pour le substrat.

| A  | $ d(A_{\text{référence}} - A_{\text{Superflip}}) $ (Å) |
|----|--|
| Sr | 0,0058   |
| O2 | 0,0912   |

**TABLE 4.8** – Ecart entre les positions atomiques pour la structure du substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  obtenue par le logiciel Superflip et la référence (Ti et O1 sont fixés par la symétrie)

Nous avons essayé d'analyser le film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , en tant que phase de type Ruddlesden-Popper d'ordre 1. Les paramètres de calibration ont été conservés dans le logiciel PETS, ce qui nous permet d'estimer les paramètres de maille du film :  $a \sim b \sim 3,8173$  Å, et  $c = 11,3371$  Å, pour un volume de maille  $V = 165,17$  Å<sup>3</sup>. Ceci confirme donc bien la forte diminution des paramètres et du volume de maille, observée précédemment sur les transformations de Fourier. La même procédure de traitement des données que celle utilisée pour le substrat a été suivie, menant à la carte de densités électroniques donnée **FIGURE 4.17(a)**. L'interprétation structurale et la



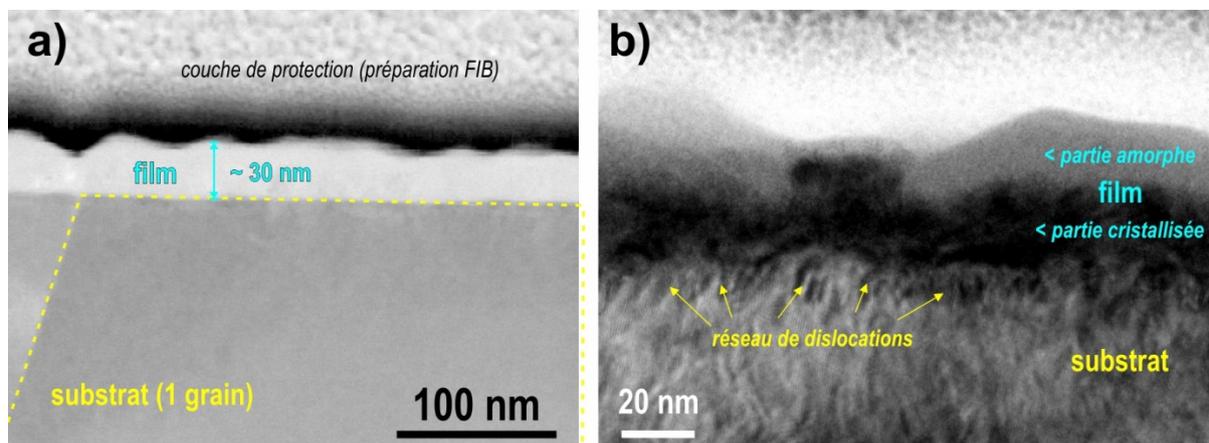
**FIGURE 4.17** – (a) Carte de densités électroniques correspondant au film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  (pour une résolution de 0,7 Å, la complétude des données est de 74,5 %), (b) Interprétation structurale de la carte de densités électroniques, (c) Structure du film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , avec mise en évidence des octaèdres  $\text{MnO}_6$ ; les atomes de calcium sont représentés par des sphères grises, les atomes de manganèse par des sphères bleues et les atomes d'oxygène par des sphères rouges

mise en évidence des octaèdres  $\text{MnO}_6$  sont données respectivement en (b) et (c). Une structure de type Ruddlesden-Popper émerge de l'analyse par charge-flipping, en forçant une symétrie  $I4/mmm$ . Contrairement au cas du substrat, la détermination de la position des atomes est beaucoup moins précise. Sur la figure de densités électroniques en (a), on note clairement

une élongation des densités suivant la direction  $c$  (à comparer avec la **FIGURE 4.16(b)**), très marquée notamment pour l'oxygène apical situé dans le plan CaO qui, par ailleurs, présente une densité électronique très faible. Si la précession des électrons semble indiquer qu'une partie du film est compatible avec une structure de type Ruddlesden-Popper, la présence d'une phase secondaire et de défauts d'intercroissance (**FIGURE 4.14**) perturbe l'analyse. Des études complémentaires sont donc à effectuer pour connaître la structure exacte du film en incluant l'analyse de la phase secondaire.

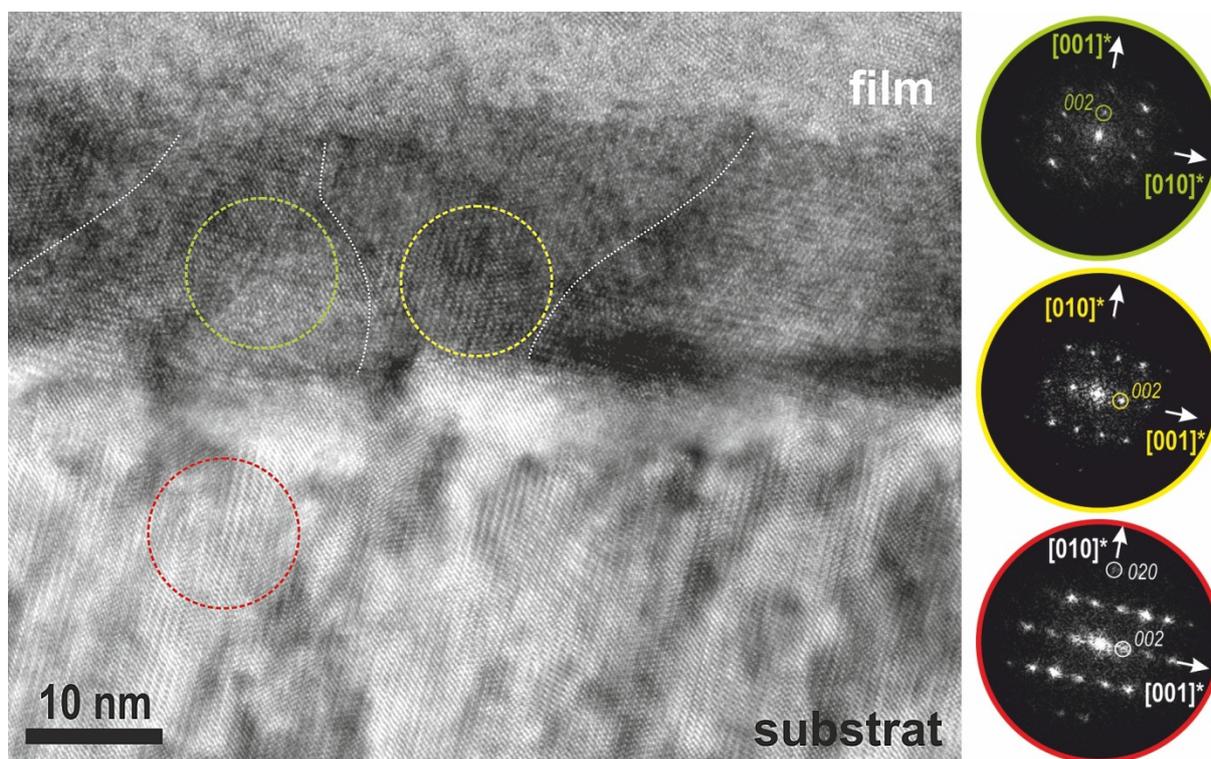
### 4.3.2 Etude d'un film mince de $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$

La préparation de la section transverse du film de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  a été réalisée en utilisant une sonde ionique focalisée (FIB, pour « Focused Ion Beam » en anglais). La **FIGURE 4.18** présente une vue à faible grandissement de cette préparation, à partir d'une image de microscopie électronique à balayage en **a** et de microscopie électronique en transmission en **b**. En **a**, on observe que la surface du film est très rugueuse, avec une épaisseur de l'ordre de 30 nm. En **b**, on peut voir que la partie supérieure du film est amorphe, ce qui est vraisemblablement lié à la préparation par FIB, qui a altéré la surface du film malgré la couche de protection, diminuant grandement son épaisseur. On peut également noter la présence d'un important réseau de dislocations à l'interface entre le film et le substrat, et dans le film. Pour la suite, on ne s'intéressera donc qu'à la partie cristallisée du film de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ .



**FIGURE 4.18** – Images à faible grandissement enregistrées à l'interface entre un film de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  et un substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , par microscopie électronique à balayage (a) et microscopie électronique en transmission (b)

En regardant de plus près l'interface film-substrat, on se rend compte que la rugosité de surface est également importante, de l'ordre de quelques nanomètres. La **FIGURE 4.19** présente une image de haute résolution enregistrée à l'interface film-substrat, sur laquelle les TF correspondant aux différentes zones étudiées sont repérées par un code couleur. Contrairement au film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , on n'observe pas de différence paramétrique aussi nette entre le film de



**FIGURE 4.19** – Image de haute résolution enregistrée à l’interface entre un film de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  et un substrat de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , avec les TF correspondant aux différentes zones étudiées; le substrat est observé selon l’axe de zone  $[100]$

$\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  et le substrat. Ceci est cohérent avec les différents désaccords de maille attendus. En revanche, comme dans le cas du film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , on peut noter que le film est constitué de domaines de taille nanométrique. D’après les TF cerclées de vert et de jaune, ces domaines sont orientés à  $90^\circ$  l’un de l’autre, et leur structure semble compatible avec une phase de type Ruddlesden-Popper  $A_2\text{BO}_4$ . La zone cerclée de jaune correspond donc à une croissance du film maille sur maille par rapport au substrat, ce qui peut être relié à  $OR1$ , mise en évidence en EBSD. Quant à la zone cerclée de vert, elle correspond à  $OR2$ . Sur l’image, l’alternation de ces domaines est délimitée par des pointillés blancs. Pour ce grain de substrat, on aurait donc coexistence d’ $OR1$  et  $OR2$  sur le film, ce qui n’a jamais été visible en EBSD.

### 4.3.3 Discussions et perspectives

Pour l’échantillon de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  déposé sur  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , la taille micrométrique des grains du substrat a été mise en évidence. Toutefois, pour le film, des domaines de taille nanométrique ont été mis en évidence à l’intérieur des grains, ce qui n’était pas visible lors des précédentes analyses EBSD. De plus, à l’interface entre le film et le substrat, une couche intermédiaire, de structure dérivée de la pérovskite, a été observée. Celle-ci permettrait d’accommoder le passage de la structure du substrat vers celle du film. En effet, lors de l’analyse structurale, nous avons démontré que le substrat présente la structure attendue, de groupe d’espace  $I4/mmm$ , et que

la structure moyenne du film est proche de celle du substrat. Une forte diminution du volume de maille est toutefois observée entre les deux structures, qui ne pourrait être accommodée que par la présence de cette phase intermédiaire. Les paramètres de maille estimés pour le film ( $a \sim b \sim 3,8173 \text{ \AA}$ , et  $c = 11,3371 \text{ \AA}$ ) sont très différents de ceux qui avaient été obtenus dans le chapitre 3 après affinement du diffractogramme X ( $a = b = 3,679 \text{ \AA}$ , et  $c = 12,240 \text{ \AA}$ ). Les résultats obtenus après traitement des données de diffraction par précession des électrons en mode tomographie sont donc beaucoup plus précis, puisque pour l'affinement du diffractogramme X, nous n'avons accès qu'aux pics de la sous-maille pérovskite correspondant au film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ . Pour l'échantillon de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  déposé sur  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , la présence de domaines de taille nanométrique à l'intérieur des grains du film a également été mise en évidence. Les images haute-résolution de l'interface film-substrat ont permis de mettre en évidence que ces domaines sont désorientés d'un angle de  $90^\circ$  entre-eux. Ceux-ci peuvent donc être reliés aux relations d'orientation  $OR1$  et  $OR2$ , étudiées précédemment.

Les résultats de microscopie électronique en transmission ayant été obtenus à la fin de cette thèse, beaucoup d'analyses restent à effectuer. L'atout principal de cette méthode, dans le cadre de nos études, est d'avoir mis en évidence la taille caractéristique des domaines cristallisés des films obtenus par épitaxie combinatoire. Pour chaque grain de film, même si les résultats EBSD montrent une seule orientation, ceux-ci sont en réalité constitués de nano-domaines, qui peuvent être soit  $OR1$ , soit  $OR2$ . En effet, la résolution en EBSD ne permet pas d'accéder à une telle information pour nos échantillons, et on observe donc l'orientation moyenne au sein de chaque grain. Par la suite, il serait intéressant de déterminer précisément la structure de la phase intermédiaire observée à l'interface du film de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , qui permet d'accommoder les deux structures. Il serait également nécessaire d'étudier le film de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  par diffraction par précession des électrons en mode tomographie, de façon à obtenir une information plus précise sur la structure de ce film par rapport au substrat.

---

## CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

---

C E travail de thèse a été consacré à l'étude de films minces de structure type Ruddlesden-Popper déposés par ablation laser pulsé sur des substrats céramiques polycristallins isostructuraux synthétisés par frittage flash (SPS). L'étude de chaque couple substrat-film a été menée par épitaxie combinatoire, qui permet, en une seule expérience, de prendre en compte toutes les orientations disponibles à la surface du substrat. En effet, la plupart des recherches se concentrent généralement sur des films minces déposés sur des substrats monocristallins d'orientations classiques, telles que (001) ou (100). De plus, toutes les compositions et toutes les orientations ne sont pas disponibles commercialement sous forme monocristalline. L'utilisation de substrats polycristallins permet donc de s'affranchir de ces limitations, et ainsi d'approfondir nos connaissances relatives à l'épitaxie des matériaux oxydes.

Pour cette étude, des composés de structure  $A_2BO_4$  ont été choisis, qui représentent le premier terme de la série de Ruddlesden-Popper  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ , avec empilement d'une unité pérovskite  $ABO_3$  alternant avec une unité  $AO$  selon la direction  $c$ . Cette structure est donc plus complexe que celle de la pérovskite, avec l'insertion de l'unité  $AO$ , ce qui induit une forte anisotropie selon  $c$ . Des substrats de composition  $Sr_2TiO_4$  ont été employés, puisqu'ils font partie de la famille  $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ , qui a été étudiée à de nombreuses reprises et qui est donc bien connue. Sur ces substrats, des films de  $Ca_2MnO_4$  et de  $Nd_2NiO_4$  ont été déposés. L'étude de films minces de structure Ruddlesden-Popper n'ayant jamais été réalisée auparavant sur des substrats polycristallins de même structure, l'épitaxie combinatoire est donc une technique d'analyse de choix pour explorer les différents modes de croissance dans presque tout l'espace des orientations.

Après avoir présenté le contexte scientifique et les phases de Ruddlesden-Popper en gé-

néral dans le premier chapitre, le chapitre 2 s'est attaché à détailler les méthodes de synthèse des substrats polycristallins et des films minces, ainsi que les différentes techniques de caractérisations utilisées. La diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) a notamment été essentielle dans ce travail, puisqu'elle a permis d'analyser les orientations locales à la surface des différents substrats et films minces.

Dans le chapitre 3, la synthèse des échantillons a été présentée, à commencer par l'optimisation de la pureté, de la densité et du polissage des substrats, mais aussi des conditions de dépôt des films minces de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ . Généralement, pour des substrats monocristallins, les conditions de dépôt sont optimisées en utilisant la diffraction des rayons X en mode classique  $\theta - 2\theta$ . Dans notre cas, celle-ci n'a pas pu être utilisée, du fait de la polycristallinité des échantillons (les diffractogrammes auraient été illisibles, avec une multitude de pics provenant du substrat et du film). Une méthode alternative a donc été employée, se basant sur l'analyse des indices de qualité (IQ) des diagrammes de Kikuchi obtenus pour différents films déposés à diverses températures. La température de dépôt pour laquelle la valeur moyenne des IQ était la plus élevée a donc été retenue, et appliquée pour tous les échantillons. Un film mince de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  d'épaisseur 30 nm a par la suite été étudié en détail, avec l'analyse d'une même zone de l'échantillon avant dépôt sur le substrat et après dépôt sur le film. Une croissance grain sur grain du film par rapport au substrat a été observée, avec une seule relation d'orientation (*OR*) pour chaque paire de grains film-substrat. Ainsi, la majorité des grains du film change d'orientation par rapport aux grains relatifs sur le substrat. Trois *ORs* ont été mises en évidence grâce à la méthode et au logiciel développés par Zhang et coll.,[23] qui décrivent la totalité de l'interface entre film et substrat. La première, *OR1*, représente une croissance maille sur maille du film sur le substrat, et peut être décrite par  $[100][001]_{\text{film}} || [100][001]_{\text{substrat}}$ . La seconde, *OR2*, décrite par  $[100][001]_{\text{film}} || [100][010]_{\text{substrat}}$ , représente une rotation de  $90^\circ$  selon l'axe *a* par rapport à *OR1*. Enfin, *OR3*, qui peut être écrite  $[001][110]_{\text{film}} || [110][001]_{\text{substrat}}$  en approximation, représente la rotation de  $90^\circ$  selon l'axe  $[110]$  par rapport à *OR1*. La formation de cette troisième *OR* constitue une observation intéressante rendue possible par une étude en épitaxie combinatoire, puisqu'il semble que ce soit la première observation de cette *OR* lors de la croissance de films minces de type Ruddlesden-Popper.

Le quatrième chapitre s'est dans une première partie attaché à étudier l'influence de l'épaisseur sur la nature et la fréquence de ces *ORs*. Les premières observations ont ainsi été confortées, et les deux *ORs* majoritaires (*OR1* et *OR2*) ont été quantifiées plus en détail. De façon surprenante, leur population ne présente pas d'évolution significative avec l'épaisseur du film, de 20 à 400 nm, puisqu'on observe toujours  $\sim 30\%$  d'*OR1* et  $\sim 60\%$  d'*OR2*. Ces *ORs* sont donc déterminées avant qu'une épaisseur de film de 20 nm ne soit atteinte, donc pendant les premières étapes de nucléation, et les orientations sont ensuite stables pendant toute la croissance. Quelle que soit l'orientation du substrat, on observe ainsi généralement une texturation du film dans l'arc entre  $[100]$  et  $[110]$ , ce qui peut être expliqué en considérant les facteurs

cinétiques et thermodynamiques. En effet, les films se placent ici dans la configuration la plus stable cinétiquement, puisque la diffusion hors du plan est la plus faible pour obtenir une unité stœchiométrique (l'axe  $c$  est parallèle au substrat pour ces orientations). Dans une seconde partie, l'influence de la contrainte du film sur les  $ORs$  a été étudiée, en déposant cette fois des films de  $Nd_2NiO_4$  de différentes épaisseurs, et en comparant le comportement obtenu à celui des films de  $Ca_2MnO_4$ . Comme attendu, une croissance grain sur grain est observée, avec toujours les deux mêmes  $ORs$  majoritaires. En revanche, la fréquence de ces  $ORs$  évolue avec l'épaisseur, qui s'accompagne d'une évolution de la texture des films. Ainsi, quand l'épaisseur augmente, celle-ci progresse de  $[001]$  vers l'arc entre  $[100]$  et  $[110]$ . De plus,  $OR1$  est cette fois-ci majoritaire face à  $OR2$ . Ces ratios ont pu être expliqués, pour  $Ca_2MnO_4$  et  $Nd_2NiO_4$ , en considérant les désaccords de maille avec le substrat, puisque ces deux compositions présentent des paramètres de maille différents. Pour de faibles épaisseurs (inférieures à 50 nm), le film de  $Nd_2NiO_4$  se place dans son état thermodynamique le plus stable, avec dépôt selon le plan de plus basse énergie ( $001$ ). Pour des épaisseurs plus importantes, après relâchement des contraintes, la configuration cinétique la plus stable prévaut, avec l'axe  $c$  dans le plan du substrat. En fonction des désaccords paramétriques entre film et substrat, l'apparition des  $ORs$  est donc différente.

En parallèle, une étude par microscopie électronique en transmission a permis de confirmer la structure de type Ruddlesden-Popper des films de  $Ca_2MnO_4$ . Ils présentent donc un groupe d'espace se rapprochant de  $I4/mmm$ , les imprécisions sur les positions des atomes d'oxygène empêchant une détermination plus fine. En revanche, la précision de cette technique nous permet d'affirmer que les grains de film sont en réalité constitués de multiples domaines de taille nanométrique. Une couche intermédiaire de structure dérivée de la pérovskite a également été mise en évidence, qui permettrait d'accommoder le passage de la structure du substrat vers celle du film, la différence paramétrique étant relativement élevée. Pour les films de  $Nd_2NiO_4$ , cette couche intermédiaire n'est pas présente (le désaccord de maille est plus faible), mais on observe toujours la présence de nano-domaines au sein des grains du film. De plus, ceux-ci ont pu être reliés à  $OR1$  et  $OR2$ , mis en évidence en EBSD. En EBSD, la résolution nous permet donc d'obtenir une information sur le domaine majoritaire au sein de chaque grain, alors qu'ils sont en réalité constitués de ces nano-domaines. Les résultats de microscopie électronique en transmission étant arrivés à la fin de cette thèse, des études complémentaires sont nécessaires, notamment pour comprendre la structure de la phase intermédiaire observée pour les films de  $Ca_2MnO_4$ , et pour obtenir plus d'informations sur l'arrangement des nano-domaines.

Ce travail relatif à l'épitaxie combinatoire de films minces de type Ruddlesden-Popper nous permet d'imaginer que le comportement de films de même structure mais de compositions particulières pourrait être prédit, grâce à une analyse des désaccords de maille mis en jeu. Ainsi, une texture particulière ou une  $OR$  préférentielle pourraient être envisagées, en prenant en compte les facteurs cinétiques et thermodynamiques. De la même manière, il serait intéressant

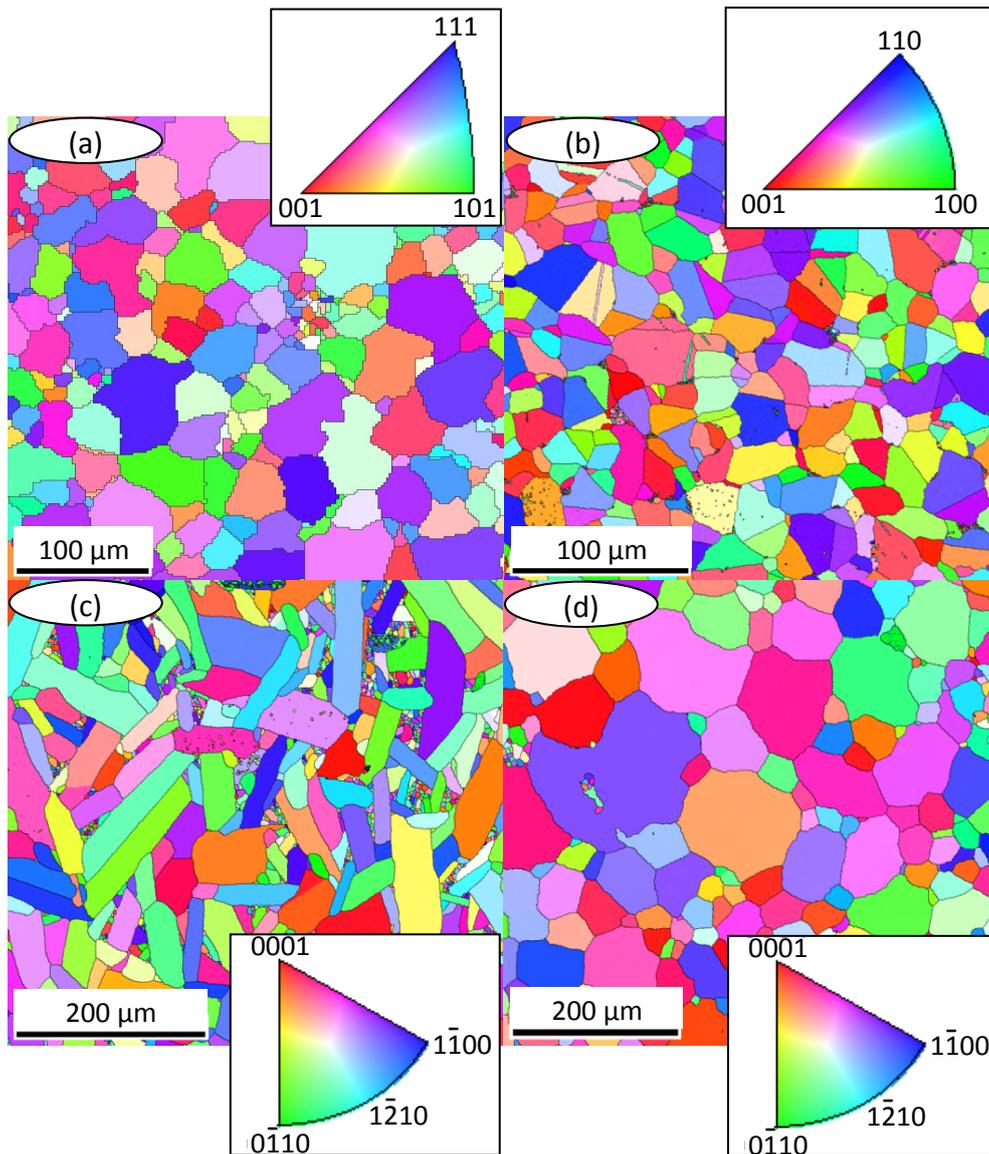
d'étudier le terme d'ordre supérieur,  $A_3B_2O_7$  (empilement de deux unités pérovskites et d'une unité  $AO$  selon  $c$ ), pour lequel l'anisotropie est encore accentuée, afin de déterminer si le comportement des  $ORs$  est affecté.

L'épitaxie combinatoire se présente donc comme une technique d'analyse de choix pour les films minces déposés sur des substrats polycristallins. Elle peut également être employée afin de caractériser des échantillons en relation avec des propriétés physiques particulières.[27] Il semble alors possible d'étendre cette approche à d'autres oxydes fonctionnels, et d'autres substrats. Ainsi, nous avons choisi de synthétiser par SPS quatre substrats différents (couramment employés comme substrats monocristallins pour le dépôt de films minces), et les résultats préliminaires seront présentés ci-après. La **FIGURE A** présente les cartographies d'orientations correspondant à ces différents substrats : **(a)**  $SrTiO_3$  (STO, de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ ), **(b)**  $TiO_2$  (TIO,  $P4_2mm$ ), **(c)**  $Al_2O_3$  (ALO,  $R\bar{3}c$ ) et **(d)**  $LaAlO_3$  (LAO,  $R3c$ ). Les codes couleurs sont donnés dans les encadrés par les triangles standards relatifs à chaque groupe d'espace. Ces cartographies correspondent au résultat final obtenu après suppression des défauts, minimisant ainsi les erreurs d'indexation.

Tout comme pour les substrats de  $Sr_2TiO_4$ , ces différents échantillons ont été méticuleusement préparés, afin d'obtenir des surfaces les plus planes possibles et sans défaut. Lors des analyses EBSD, après optimisation des plans réflecteurs pour chaque composé, les paramètres du microscope ont été ajustés en fonction de la taille des grains des échantillons et de leur tendance à accumuler les charges : une tension d'accélération de 15 – 20 kV, une distance de travail de 10 – 15 mm, une ouverture de diaphragme de 60 – 120  $\mu m$ , et un pas de balayage adapté. Pour les cartographies, la même procédure de suppression des défauts a été suivie pour tous les échantillons, avec une taille de grains minimale définie à 5 pixels, un coefficient d'indexation (CI) minimal de 0,1, et deux points adjacents avec une désorientation supérieure à  $2^\circ$  ont été considérés comme étant la trace d'un joint de grain. Ainsi, après cette étape, les CI moyens pour tous les échantillons sont supérieurs à 0,2.

Sur ces cartographies, on observe que la forme des grains des échantillons de STO et de LAO est plutôt sphérique, ce qui dénote une croissance normale des grains, sans forme préférentielle. En revanche, pour TIO les grains présentent des bords droits, et pour ALO ceux-ci se présentent sous forme de longues plaquettes rectangulaires. Pour ces deux composés, ces grains de forme particulière coexistent avec de très petits grains, ce qui démontre la présence d'impuretés, entraînant une croissance irrégulière des grains. Si on prend en compte nos précédentes observations faites sur les films de  $Ca_2MnO_4$  et de  $Nd_2NiO_4$ , on peut s'attendre à une croissance grain sur grain, si un film est déposé sur ces différents échantillons. L'échantillon de LAO paraît donc être le meilleur candidat pour une telle étude en épitaxie combinatoire, puisqu'il présente des grains réguliers et de grande taille, facilement analysables.

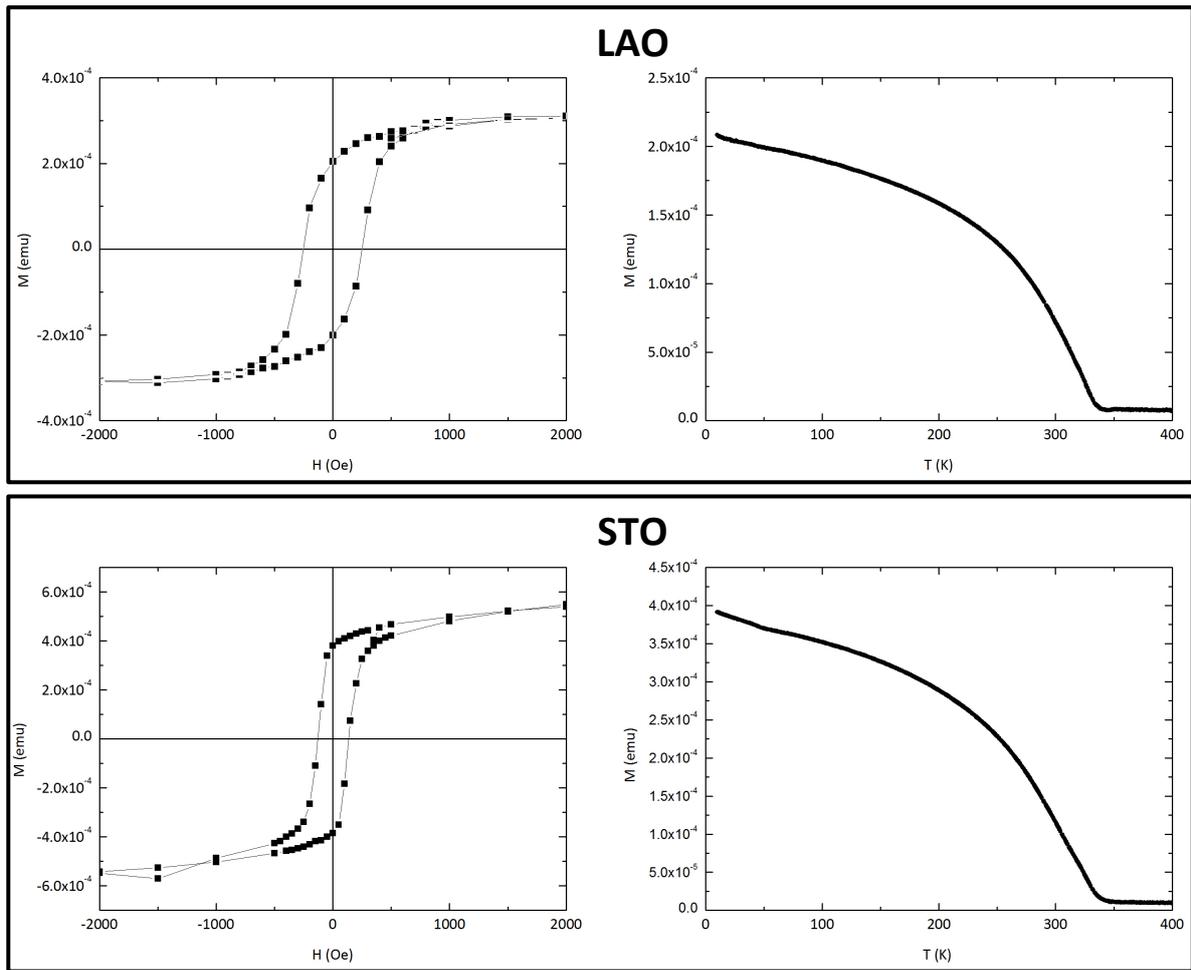
Afin de démontrer la possible utilisation de ces substrats, des films de  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$



**FIGURE A** – Cartographies d'orientations après suppression des défauts correspondant aux composés (a) SrTiO<sub>3</sub> (STO), (b) TiO<sub>2</sub> (TIO), (c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ALO) et (d) LaAlO<sub>3</sub> (LAO) ; les codes couleurs correspondant respectivement aux groupes d'espace  $Pm\bar{3}m$ ,  $P4_2nm$ ,  $R\bar{3}c$  et  $R3c$  sont donnés en encadré

(LSMO,  $R\bar{3}c$ ,  $a = b = 5,5023 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,3486 \text{ \AA}$ ) d'épaisseur  $600 \text{ \AA}$  ont été déposés sur les substrats de LAO ( $a = b = 5,3641 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,1075 \text{ \AA}$ ) et de STO ( $a = b = c = 3,9050 \text{ \AA}$ ), qui présentent une croissance de grains régulière. Pour ce faire, des conditions de dépôt similaires à celles utilisées pour des dépôts sur des substrats monocristallins ont été adoptées, à partir d'une cible de LSMO stœchiométrique : une température de  $645 \text{ }^\circ\text{C}$ , une pression totale de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$  avec 99,9 % d'O<sub>2</sub> et 0,1 % d'O<sub>3</sub>, correspondant à un taux de dépôt de  $0,1 \text{ \AA/impulsion}$ . Pendant le refroidissement à  $50 \text{ }^\circ\text{C/minute}$ , la pression totale est fixée à  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ , avec 93 % d'O<sub>2</sub> et 7 % d'O<sub>3</sub>. L'alimentation en O<sub>3</sub> est coupée à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , et celle en O<sub>2</sub> à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Il est important de noter que le dépôt a été réalisé simultanément sur les deux échantillons, donc dans des conditions parfaitement identiques. Afin de comparer les propriétés magnétiques de

ces échantillons à celles obtenues sur des substrats monocristallins, ceux-ci ont été analysés au moyen d'un magnétomètre SQUID, et les résultats sont présentés **FIGURE B**.



**FIGURE B** – Courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué et de la température, correspondant à des films de LSMO d'épaisseur 600 Å déposés sur des substrats polycristallins de LaAlO<sub>3</sub> (LAO) et de SrTiO<sub>3</sub> (STO)

La surface de chaque échantillon étant égale à 5 mm × 2 mm, le volume considéré pour ces mesures est donc 5 mm × 2 mm × 600 Å = 6.10<sup>-7</sup> cm<sup>3</sup>. Pour ces deux échantillons, le centrage est effectué à 0 Oe, le cycle M(H) de l'aimantation en fonction du champ appliqué est enregistré à 10 K, et enfin l'aimantation rémanente est mesurée en fonction de la température, donnant M(T).

Pour le film de LSMO déposé sur le substrat de LAO, on obtient à partir du cycle M(H) une valeur d'aimantation à saturation  $M_{sat} = 2,98.10^{-4}$  emu, soit 496 emu.cm<sup>-3</sup>, une aimantation rémanente  $M_{rém} = 2,09.10^{-4}$  emu, soit 348,3 emu.cm<sup>-3</sup>, et un champ coercitif  $H_c = 250$  G, soit 25 mT. Enfin, la courbe M(T) nous indique une température de Curie  $T_c$  comprise entre 326 et 345 K. Les valeurs de  $M_{sat}$ ,  $H_c$  et  $T_c$  sont légèrement inférieures à celles obtenues pour un film de LSMO d'épaisseur 58 nm déposé sur un substrat de LAO (001), mais la valeur de  $M_{rém}$  est légèrement supérieure.[204]

Pour le film de LSMO déposé sur le substrat de STO, on obtient les valeurs suivantes, à partir des courbes  $M(H)$  et  $M(T)$  :  $M_{sat} = 5,40.10^{-4}$  emu, soit  $900 \text{ emu.cm}^{-3}$ ,  $M_{rem} = 3,8.10^{-4}$  emu, soit  $633,3 \text{ emu.cm}^{-3}$ ,  $H_c = 130 \text{ G}$ , soit  $13 \text{ mT}$ , et  $T_c$  est comprise entre  $327$  et  $346 \text{ K}$ . La valeur de la température de Curie est donc identique à celle obtenue pour le film déposé sur LAO, mais les valeurs de  $M_{sat}$ ,  $M_{rem}$  et  $H_c$  sont très différentes. De plus, ces valeurs de  $M_{sat}$  et  $M_{rem}$  sont largement supérieures à ce qui avait déjà été mesuré sur des substrats monocristallins de STO, d'orientations (100), (110) ou (111).[94, 204, 205, 206, 207]

Ces dépôts de LSMO sur des substrats céramiques polycristallins, présentant donc une large gamme d'orientations à leur surface, permettent de mettre en évidence des comportements très différents de ceux qui peuvent être observés pour les mêmes films déposés sur des substrats monocristallins d'orientations classiques. On peut donc supposer que ces différences proviennent de la polycristallinité des films. Pour les films déposés sur des substrats monocristallins, des différences sont d'ores et déjà observées en fonction de la nature du substrat, de son orientation ou encore de l'épaisseur du film. Il est donc possible que certaines orientations disponibles à la surface des substrats polycristallins (qui n'existent pas sous forme monocristalline) entraînent un comportement magnétique différent du film. De même, on peut supposer que la contrainte induite par le substrat, ou même la contrainte inter-granulaire appliquée aux joints de grains jouent un rôle dans les différences observées. Par la suite, des analyses locales seraient intéressantes, afin de relier le comportement magnétique observé à l'orientation du substrat, et de comprendre le rôle des contraintes dans ces observations.

L'épitaxie combinatoire, qui permet de réaliser des dépôts sur une infinité d'orientations différentes en une seule manipulation, offre donc de nombreuses perspectives. Nous avons vu qu'elle permet de comprendre les relations structurales entre les grains du film et ceux du substrat, même pour des structures complexes comme les phases de type Ruddlesden-Popper. Mais elle est également très utile pour l'analyse et la compréhension des propriétés de films minces qui sont normalement déposés sur des substrats monocristallins. Toutes ces observations en font une approche prometteuse pour la caractérisation des relations structure-propriétés, pouvant être appliquée à nombreux oxydes fonctionnels.



---

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [1] J.M. Tranquada, B.J. Sternlieb, J.D. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida. *Nature*, 375(561), 1995.
- [2] M. von Zimmermann, A. Vigliante, T. Niemller, N. Ichikawa, T. Frello, J. Madsen, P. Wochner, S. Uchida, N.H. Andersen, J.M. Tranquada, D. Gibbs, and J.R. Schneider. *Europhys. Lett.*, 41(629), 1998.
- [3] A. Dwivedi and A.N. Cormack. *Bull. Mater. Sci.*, 14(575), 1991.
- [4] J.G. Bednorz and K.A. Muller. *Z. Phys. B*, 64(189), 1986.
- [5] K. Terakura. *Prog. Mater. Sci.*, 52(388), 2007.
- [6] K. Terakura, J. Lee, J. Yu, I.V. Solovjev, and H. Sawada. *Mater. Sci. and Eng. B*, 63(11), 1999.
- [7] M. Greenblatt. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2(174), 1997.
- [8] Z. Kakol, J. Spalek, and J.M. Honig. *J. Solid State Chem.*, 79(288), 1989.
- [9] O. Copie, H. Rotella, P. Boullay, M. Morales, A. Pautrat, P.-E. Janolin, I.C. Infante, D. Pravarthana, U. Lüders, and W. Prellier. *J. Phys. Condensed Matter*, 25(492201), 2013.
- [10] S. Lee, J.A. Bock, S. Trolier-McKinstry, and C.A. Randall. *J. of the European Ceram. Soc.*, 32(3971), 2012.
- [11] S.M. Nakhmanson. *Phys. Rev. B*, 78(064107), 2008.
- [12] M.K. Singh, W. Prellier, M.P. Singh, R.S. Katiyar, and J.F. Scott. *Phys. Rev. B*, 77(144403), 2008.
- [13] D.-H. Qiu, Q.-Y. Wen, Q.-H. Yang, Z. Chen, Y.-L. Jing, and H.-W. Zhang. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 27(140), 2014.
- [14] M. Nistor and J. Perriere. *Solid State Commun.*, 163(60), 2013.

- [15] R. Mahesh, R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, and C.N.R. Rao. *J. Solid State Chem.*, 122(448), 1996.
- [16] U. Lüders, W.C. Sheets, A. David, W. Prellier, and R. Frésard. *Phys. Rev. B*, 80(241102), 2009.
- [17] M.P. Singh, W. Prellier, L. Méchin, C. Simon, and B. Raveau. *J. Appl. Phys.*, 99(024105), 2006.
- [18] J.-P. Locquet, J. Perret, J. Fompeyrine, E. Machler, J.W. Seo, and G. van Tendeloo. *Nature*, 394(453), 1998.
- [19] W. Si and X.X. Xi. *Appl. Phys. Lett.*, 78(240), 2001.
- [20] I. Bozovic, G. Logvenov, I. Belca, B. Narimbetov, and I. Sveklo. *Phys. Rev. Lett.*, 89(107001), 2002.
- [21] S. Madhavan, D.G. Schlom, A. Dabkowski, H.A. Dabkowska, and Y. Liu. *Appl. Phys. Lett.*, 68(559), 1996.
- [22] T. Gunter, E. Bousquet, A. David, P. Boullay, P. Ghosez, W. Prellier, and M. Fiebig. *Phys. Rev. B*, 85(214120), 2012.
- [23] Y. Zhang, A.M. Schultz, L. Li, H. Chien, P.A. Salvador, and G.S. Rohrer. *Acta Mater.*, 60(6486), 2012.
- [24] S. Havelia, S. Wang, K.R. Balasubramaniam, A.M. Schultz, G.S. Rohrer, and P.A. Salvador. *CrystEngComm*, 15(5434), 2013.
- [25] A.M. Schultz, Y. Zhu, S.A. Bojarski, G.S. Rohrer, and P.A. Salvador. *Thin Solid Films*, 548(220), 2013.
- [26] D. Pravarthana, O.I. Lebedev, S. Hebert, D. Chateigner, P.A. Salvador, and W. Prellier. *Appl. Phys. Lett.*, 103(143123), 2013.
- [27] D. Pravarthana, M. Trassin, J.H. Chu, M. Lacotte, A. David, R. Ramesh, P.A. Salvador, and W. Prellier. *Appl. Phys. Lett.*, 104(082914), 2014.
- [28] S.N. Ruddlesden and P. Popper. *Acta Cryst.*, 10(538), 1957.
- [29] S.N. Ruddlesden and P. Popper. *Acta Cryst.*, 11(54), 1958.
- [30] I. Sharma and D. Singh. *Bull. Mater. Sci.*, 21(363), 1998.
- [31] T. Shimura, K. Suzuki, and H. Iwahara. *Solid State Ionics*, 104(79), 1997.
- [32] V. Berbenni, A. Marini, and G. Bruni. *J. of Alloys and Compounds*, 329(230), 2001.
- [33] T. Hungria, A.-B. Hungria, and A. Castro. *J. Solid State Chem.*, 177(1559), 2004.
- [34] K.T. Jacob and G. Rajitha. *J. Chem. Thermodynamics*, 43(51), 2011.
- [35] K. Shibuya, S. Mi, C.-L. Jia, P. Meuffels, and R. Dittmann. *Appl. Phys. Lett.*, 92(241918), 2008.
- [36] G. Rose. *Ann. Phys.*, 48(558), 1839.

- [37] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A*, 32(751), 1976.
- [38] V. Goldschmidt. *Naturwissenschaften*, 14(477), 1926.
- [39] P.M. Woodward. *Acta Cryst. B*, 53(32), 1997.
- [40] F.S. Galasso. *Perovskites and High Tc Superconductors*. Gordon and Breach Science Pubs., New York, 1990.
- [41] A.M. Glazer. *Acta Cryst. B*, 28(3384), 1972.
- [42] H. Rotella, U. Lüders, P.-E. Janolin, V.H. Dao, D. Chateigner, R. Feyerherm, E. Dudzik, and W. Prellier. *Phys. Rev. B*, 85(184101), 2012.
- [43] A.M. Glazer. *Acta Cryst. A*, 31(756), 1975.
- [44] H.D. Megaw. *Crystal structures : A working approach*. W.B. Saunders Co., Philadelphia, PA, 1973.
- [45] K.S. Aleksandrov. *Ferroelectrics*, 14(801), 1976.
- [46] P.M. Woodward. *Acta Cryst. B*, 53(44), 1997.
- [47] C.J. Howard and H.T. Stokes. *Acta Cryst. B*, 54(782), 1998.
- [48] K.S. Aleksandrov. *Crystallog. Reports*, 40(251), 1995.
- [49] K.S. Aleksandrov. *Crystallog. Reports*, 40(279), 1995.
- [50] B.V. Beznosikov and K.S. Aleksandrov. *Crystallog. Reports*, 45(792), 2000.
- [51] A. Bulou and J. Nouet. *J. Phys. C Solid State Phys.*, 15(183), 1982.
- [52] R. Deblieck, G.A. Van Tenderloo, J. Landuyt, and S.A. Amelinckx. *Acta Cryst. B*, 41(319), 1985.
- [53] K.S. Aleksandrov. *Kristallografiya*, 32(661), 1987.
- [54] K.S. Aleksandrov. *Kristallografiya*, 32(937), 1987.
- [55] D.M. Hatch and H.T. Stokes. *Phys. Rev. B*, 35(8509), 1987.
- [56] K.S. Aleksandrov, V.V. Beznosikov, and S.V. Misyul. *Phys. Status Solidii*, 104(529), 1987.
- [57] D.M. Hatch, H.T. Stokes, K.S. Aleksandrov, and S.V. Misyul. *Phys. Rev. B*, 39(9282), 1989.
- [58] K.S. Aleksandrov and J. Bartolomé. *J. Phys. Condensed Matter*, 6(8219), 1994.
- [59] D. Balz and K. Plieth. *Z. Elektrochem.*, 59(545), 1955.
- [60] J.H. Haeni, C.D. Theis, D.G. Schlom, W. Tian, X.Q. Pan, H. Chang, I. Takeuchi, and X.-D. Xiang. *Appl. Phys. Lett.*, 78(3292), 2001.
- [61] Y.-G. Ko and W.Y. Lee. *Catal. Lett.*, 83(157), 2002.
- [62] N. Nguyen, J. Choisnet, M. Hervieu, and B. Raveau. *J. Solid State Chem.*, 39(120), 1981.
- [63] J.F. Mitchell, D.N. Argyriou, J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, C.D. Potter, and S.D. Bader. *Phys. Rev. B*, 55(63), 1997.

- [64] I.D. Fawcett, J.E. Sunstrom, M. Greenblatt, M. Croft, and K.V. Ramanujachary. *Chem. Mater.*, 10(3643), 1998.
- [65] P.D. Battle and M.J. Rosseinsky. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 4(163), 1999.
- [66] D.N. Argyriou, J.F. Mitchell, P.G. Radaelli, H.N. Bordallo, D.E. Cox, M. Medarde, and J.D. Jorgensen. *Phys. Rev. B*, 59(8695), 1999.
- [67] T. Kimura and Y. Tokura. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30(451), 2000.
- [68] C.D. Ling, J.E. Millburn, J.F. Mitchell, D.N. Argyriou, J. Linton, and H.N. Bordallo. *Phys. Rev. B*, 62(15096), 2000.
- [69] G. Amow and S.J. Skinner. *J. Solid State Electrochem.*, 10(538), 2006.
- [70] F. Lichtenberg. *Prog. Solid State Chem.*, 30(103), 2002.
- [71] P.V. Balachandran, D. Puggioni, and J.M. Rondinelli. *Inorg. Chem.*, 53(336), 2014.
- [72] H. Zhang, K. Haule, and D. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.*, 111(246402), 2013.
- [73] L. Miao, H. Xu, and Z.Q. Mao. *Phys. Rev. B*, 89(035109), 2014.
- [74] Y. Okada, D. Walkup, H. Lin, C. Dhital, T.-R. Chang, S. Khadka, W. Zhou, H.-T. Jeng, M. Paranjape, A. Bansil, Z. Wang, S.D. Wilson, and V. Madhavan. *Nature materials*, 12(707), 2013.
- [75] M.S. Senn, A. Bombardi, C.A. Murray, C. Vecchini, A. Scherillo, X. Luo, and S.W. Cheong. *Phys. Rev. Lett.*, 114(035701), 2015.
- [76] G.J. McCarthy, W.B. White, and R. Roy. *J. Am. Ceram. Soc.*, 52(463), 1969.
- [77] R.J.D. Tilley. *J. Solid State Chem.*, 21(293), 1977.
- [78] E. Gutmann, A.A. Levin, M. Reibold, J. Müller, P. Paufler, and D.C. Meyer. *J. Solid State Chem.*, 179(1864), 2006.
- [79] J.H. Lee, G. Luo, I.C. Tung, S.H. Chang, Z. Luo, M. Malshe, M. Gadre, A. Bhattacharya, S.M. Nakhmanson, J.A. Eastman, H. Hong, J. Jellinek, D. Morgan, D.D. Fong, and J.W. Freeland. *Nature materials*, 13(879), 2014.
- [80] M. Zschornak, S. Gemming, E. Gutmann, T. Weißbach, H. Stöcker, T. Leisegang, T. Riedl, M. Tränkner, T. Gemming, and D.C. Meyer. *Acta Mater.*, 58(4650), 2010.
- [81] W. Tian, X.Q. Pan, J.H. Haeni, and D.G. Schlom. *J. Mater. Res.*, 16(2013), 2001.
- [82] M. Okude, A. Ohtomo, T. Kita, and M. Kawasaki. *Appl. Phys. Exp.*, 1(081201), 2008.
- [83] Y. Iwazaki, T. Suzuki, S. Sekiguchi, and M. Fujimoto. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38(L1443), 1999.
- [84] Y. Iwazaki, T. Suzuki, S. Sekiguchi, and M. Fujimoto. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39(L303), 2009.
- [85] K.H. Lee, A. Ishizaki, and S.W. Kim. *J. Appl. Phys.*, 102(033702), 2007.
- [86] J.F. Wang, K.H. Lee, H. Ohta, and K. Koumoto. *Ceram. Int.*, 34(849), 2008.
- [87] W. Tian, J.H. Haeni, D.G. Schlom, E. Hutchinson, B.L. Sheu, M.M. Rosario, P. Schiffer, Y. Liu, M.A. Zurbuchen, and X.Q. Pan. *Appl. Phys. Lett.*, 90(022507), 2007.

- [88] T. Ohnishi and K. Takada. *Appl. Phys. Exp.*, 4(025501), 2011.
- [89] M.A. Zurbuchen, Y. Jia, S. Knapp, A.H. Carim, D.G. Schlom, L.-N. Zou, and Y. Liu. *Appl. Phys. Lett.*, 78(16), 2001.
- [90] M.A. Zurbuchen, Y. Jia, S. Knapp, A.H. Carim, D.G. Schlom, and X.Q. Pan. *Appl. Phys. Lett.*, 83(19), 2003.
- [91] Y. Krockenberger, M. Uchida, K.S. Takahashi, M. Nakamura, M. Kawasaki, and Y. Tokura. *Appl. Phys. Lett.*, 97(082502), 2010.
- [92] K.-T. Wu, Y.-A. Soh, and S.J. Skinner. *Materials Research Bull.*, 48(3783), 2013.
- [93] S. Shinomori, M. Kawasaki, and Y. Tokura. *Appl. Phys. Lett.*, 80(574), 2002.
- [94] D. Liu and W. Liu. *Ceram. Int.*, 37(3531), 2011.
- [95] D. Sahu. *J. Phys. Chem. Solids*, 73(622), 2012.
- [96] Z. Yang, L. Sun, C. Ke, X. Chen, W. Zhu, and O. Tan. *J. Cryst. Growth*, 311(3289), 2009.
- [97] S. Seo, H. Kang, H. Jang, and D. Noh. *Phys. Rev. B*, 71(012412), 2005.
- [98] T. Tsuchiya, K. Daoudi, T. Manabe, I. Yamaguchi, and T. Kumagai. *Appl. Surf. Sci.*, 253(6504), 2007.
- [99] Y. Jiang, G. Gao, Y. Wang, and H. Chan. *Solid State Commun.*, 150(2028), 2010.
- [100] M. Spankova, S. Chromik, I. Vavra, K. Sedlackova, P. Lobotka, S. Lucas, and S. Stancek. *Appl. Surf. Sci.*, 253(7599), 2007.
- [101] D. Sahu, D. Mishra, J.L. Huang, and B. Roul. *Phys. B*, 396(75), 2007.
- [102] D. Sahu. *Appl. Surf. Sci.*, 255(1870), 2008.
- [103] X. Zhu, H. Shen, K. Tsukamoto, T. Yanagisawa, M. Okutomi, and N. Higuchi. *Ceram. Int.*, 38(6405), 2012.
- [104] S. Yang, W. Kuang, Y. Liou, W. Tse, S. Lee, and Y. Yao. *J. Magn. Mater.*, 268(326), 2004.
- [105] M. Navasery, S.A. Halim, N. Soltani, G. Bahmanrokh, M. Erfani, S.K. Chen, K.P. Lim, and M.M. Awang Kechik. *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.*, 25(1317), 2014.
- [106] R.G. Palgrave, P. Borisov, M.S. Dyer, S.R.C. McMitchell, G.R. Darling, J.B. Claridge, M. Baturuk, H. Tan, H. Tian, J. Verbeeck, J. Hadermann, and M.J. Rosseinsky. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(7700), 2012.
- [107] J. Matsuno, Y. Okimoto, M. Kawasaki, and Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.*, 95(176404), 2005.
- [108] L. Yan, H. Niu, C.A. Bridges, P.A. Marshall, J. Hadermann, G. van Tendeloo, P.R. Chalker, and M.J. Rosseinsky. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46(4539), 2007.
- [109] M.A. Zurbuchen, W. Tian, X.Q. Pan, D. Fong, S.K. Streiffer, M.E. Hawley, J. Lettieri, Y. Jia, G. Asayama, S.J. Fulk, D.J. Comstock, S. Knapp, A.H. Carim, and D.G. Schlom. *J. Mater. Res.*, 22(1439), 2007.

- [110] M.E. Leonowicz, K.R. Poeppelmeier, and J.M. Longo. *J. Solid State Chem.*, 59(71), 1985.
- [111] J. Takahashi and N. Kamegashira. *Materials Research Bull.*, 28(565), 1993.
- [112] A. Maignan, C. Martin, G. van Tendeloo, M. Hervieu, and B. Raveau. *J. Mater. Chem.*, 8(2411), 1998.
- [113] C. Autret, C. Martin, M. Hervieu, R. Retoux, B. Raveau, G. André, and F. Boure. *J. Solid State Chem.*, 177(2044), 2004.
- [114] R. Saez-Puche, F. Fernandez, J. Rodriguez-Carvajal, and J.L. Martinez. *Solid State Commun.*, 72(273), 1989.
- [115] J. Rodriguez-Carvajal, M.T. Fernandez-Diaz, J.L. Martinez, F. Fernandez, and R. Saez-Puche. *Europhys. Lett.*, 11(261), 1990.
- [116] F. Fernandez, R. Saez-Puche, M.T. Fernandez-Diaz, J. Rodriguez-Carvajal, J.L. Martinez, I.L. Botto, and E.J. Baran. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 28(507), 1991.
- [117] K. Ishikawa, K. Metoki, and H. Miyamoto. *J. Solid State Chem.*, 182(2096), 2009.
- [118] K. Ishikawa. *Solid State Ionics*, 262(682), 2014.
- [119] T. Nakamura, K. Yashiro, K. Sato, and J. Mizusaki. *Solid State Ionics*, 180(1406), 2009.
- [120] T. Nakamura, K. Yashiro, K. Sato, and J. Mizusaki. *Solid State Ionics*, 180(368), 2009.
- [121] D. Chatain and D. Galy. *J. Mater. Sci.*, 41(7769), 2006.
- [122] J.A. Floro, J.R. Michael, L.N. Brewer, and J.W.P. Hsu. *J. Mater. Res.*, 25(1352), 2010.
- [123] N.V. Burbure, P.A. Salvador, and G.S. Rohrer. *J. Am. Ceram. Soc.*, 93(2530), 2010.
- [124] W.D. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann. *Introduction to ceramics*. John Wiley and Sons, 1960.
- [125] G. Fantozzi, J.-C. Niepce, and G. Bonnefont. *Les céramiques industrielles*. Dunod, 2013.
- [126] M.N. Rahaman. *Ceramic Processing and Sintering*. Taylor and Francis, 2003.
- [127] J. Frenkel. *J. Phys.*, 9(385), 1945.
- [128] B.Y. Pines. *J. Tech. Phys.*, 16(137), 1946.
- [129] K. Mackenzie and R. Shuttleworth. *Proc. Phys. Soc.*, 62(833), 1949.
- [130] W.D. Kingery and M. Berg. *J. Appl. Phys.*, 26(1205), 1955.
- [131] F. Thummler and W. Thomma. *Met. Rev.*, 12(69), 1967.
- [132] E.A. Olevsky. *Materials Science and Engineering R*, 23(41), 1998.
- [133] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi. *J. Mater. Sci.*, 41(763), 2006.
- [134] V. Mamedov. *Powder Metallurgy*, 45(4), 2002.
- [135] J.M. Vieira and R.J. Brook. *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(4), 1984.
- [136] J. Gurt Santanach, A. Weibel, C. Estournès, Q. Yang, Ch. Laurent, and A. Peigney. *Acta Mater.*, 59(1400), 2011.

- [137] R. Orrù, R. Licheri, A. Locci, A. Cincotti, and G. Cao. *Materials Science and Engineering R*, 63(127), 2009.
- [138] M. Tokita. *Mechanism of Spark Plasma Sintering*.
- [139] J.R. Arthur. *J. Appl. Phys.*, 39(4032), 1968.
- [140] A.Y. Choy. *J. Appl. Phys.*, 41(2780), 1970.
- [141] A.Y. Choy. *J. Appl. Phys.*, 42(2072), 1971.
- [142] K. Seshan. *Handbook of thin film deposition techniques : Principles, Methods, Equipment and Applications*. Noyes publications, 2001.
- [143] C. Dubourdieu, B. Chenevier, J.P. Sénateur, and O. Thomas. *Physica C : Superconductivity*, 35-240, Part 1(653), 1994.
- [144] R. Pantou, C. Dubourdieu, F. Weiss, J. Kreisel, G. Kobernik, and W. Haesler. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 5(237), 2002.
- [145] D.B. Chrisey and G.K. Hubler. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. John Wiley and Sons, 1994.
- [146] J.R. Duclère, M. Guilloux-Viry, V. Bouquet, A. Perrin, E. Cattan, C. Soyer, and D. Rèmes. *Appl. Phys. Lett.*, 83(5500), 2003.
- [147] W. Noun, B. Berini, Y. Dumont, P.R. Dahoo, and N. Keller. *J. Appl. Phys.*, 102(063709), 2007.
- [148] R. Moubah, S. Colis, S. Schmerber, J. Petersen, and A. Dinia. *Appl. Phys. Lett.*, 94(141907), 2009.
- [149] A. Taffin, T. Brousse, B. Mercey, M. Hervieu, C. Gunther, and Y. Monfort. *Physica C : Superconductivity*, 170(59), 1990.
- [150] J.L. Allen, B. Mercey, W. Prellier, J.F. Hamet, M. Hervieu, and B. Raveau. *Physica C : Superconductivity*, 241(158), 1995.
- [151] W. Prellier, A. Tebano, J.L. Allen, B. Mercey, J.F. Hamet, M. Hervieu, and B. Raveau. *Physica C : Superconductivity*, 282(647), 1997.
- [152] J.A. Venables, G.D.T. Spiller, and M. Handücken. *Rep. Prog. Phys.*, 47(399), 1984.
- [153] J.A. Venables. *Introduction to surface and thin film processes*. Cambridge University Press, 2000.
- [154] A. Pimpinelli and J. Villain. *Physics of crystal growth*. Cambridge University Press, 1998.
- [155] I.V. Markov. *Crystal growth for beginners : Fundamentals of nucleation, Crystal growth and Epitaxy*. World Scientific Publishing, 2003.
- [156] C.J. Lu, Z.L. Wang, C. Kwon, and Q.X. Jia. *J. Appl. Phys.*, 88(4032), 2000.
- [157] H. Zheng, J. Wang, S.E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Ribes, S.R. Schinde, S.B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D.G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, and R. Ramesh. *Science*, 303(661), 2004.

- [158] W. Prellier, A.M. Haghiri-Gosnet, B. Mercey, Ph. Lecoeur, M. Hervieu, Ch. Simon, and B. Raveau. *Appl. Phys. Lett.*, 77(1023), 2000.
- [159] R. Farcy. *Application des lasers*. 1993.
- [160] D.H. Lowndes, D.B. Geohegan, A.A. Puretzky, D.P. Norton, and C.M. Rouleau. *Science*, 273(898), 1996.
- [161] F. Breech and L. Cross. *Appl. Spectr.*, 16(59), 1962.
- [162] H.M. Smith and A.F. Turner. *App. Opt.*, 4(147), 1967.
- [163] S.V. Zeitzov-Zatov, R.A. Martynyuk, and E.A. Protosov. *Sov. Phys. Solid State*, 25(100), 1983.
- [164] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X.D. Wu, L. McLean, and M. Croft. *Appl. Phys. Lett.*, 51(6191), 1987.
- [165] A. Perrin, M.G. Karkut, M. Guilloux-Viry, and M. Sergent. *Appl. Phys. Lett.*, 58(412), 1991.
- [166] S. Gangopadhyay, R.W. Cross, G. Elliner, S. Jackson, A.G. Jenner, R.D. Greenough, P.E. Dyer, X. Bao, R.M. Metzger, and M.R. Parker. *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 147-3(L225), 1995.
- [167] S.E. Lofland, M. Dominguez, S.D. Tyagi, S.M. Bhayat, M.C. Robson, C. Kwon, Z. Trajanovic, I. Takeuchi, R. Ramesh, and T. Venkatesan. *Thin Solid Films*, 288(256), 1990.
- [168] R. Von Helmut, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer. *Phys. Rev. Lett.*, 71(2331), 1993.
- [169] A. Barla, G. Schmerber, E. Beaurepaire, A. Dinia, H. Bieber, S. Colis, F. Scheurer, J.P. Kappler, P. Imperia, F. Nolting, F. Wilhem, A. Rogalev, D. Müller, and J.J. Grob. *Phys. Rev. B*, 76(125201), 2007.
- [170] A. Wójcik, M. Godlewski, E. Guziewicz, K. Kopalko, R. Jukiela, M. Kiecuna, M. Sawicki, M. Guziewicz, M. Putkonen, L. Niinistö, Y. Dumont, and N. Keller. *Appl. Phys. Lett.*, 90(082502), 2007.
- [171] W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey, Ch. Simon, and B. Raveau. *Appl. Phys. Lett.*, 82(3490), 2003.
- [172] D. Dufft, A. Rosenfeld, S.K. Das, R. Grunwald, and J. Bonse. *J. Appl. Phys.*, 105(034908), 2009.
- [173] W.H. Bragg and W.L. Bragg. *The crystalline state : a general survey*. Bradford and Dickens, 1949.
- [174] A. Koblishka-Veneva, F. Mücklich, M.R. Koblishka, N. Hari Babu, D.A. Cardwell, and M. Murakami. *Supercond. Sci. Technol.*, 19(S567), 2006.
- [175] A.J. Wilkinson. *Scripta Mater.*, 44(2379), 2001.
- [176] A. Koblishka-Veneva, M.R. Koblishka, J. Schmauch, Y. Chen, and V.G. Harris. *Journal of Physics : Conference Series*, 200(082014), 2010.

- [177] D.J. Dingley and S.I. Wright. *J. Appl. Cryst.*, 42(234), 2009.
- [178] A. Koblischka-Veneva, M.R. Koblischka, S. Murphy, S.K. Arora, U. Hartmann, F. Mücklich, and I.V. Schvets. *Materials Science and Engineering B*, 144(64), 2007.
- [179] A. Koblischka-Veneva, M.R. Koblischka, S. Murphy, S.K. Arora, F. Mücklich, U. Hartmann, and I.V. Schvets. *J. Appl. Phys.*, 103(07E505), 2008.
- [180] D.J. Prior, A.P. Boyle, F. Brenker, M.C. Cheadle, A. Day, G. Lopez, L. Peruzzo, G.J. Potts, S. Reddy, R. Spiess, N.E. Timms, P. Trimby, J. Wheeler, and L. Zetterström. *American Mineralogist*, 84(1741), 1999.
- [181] D.G. Coates. *Phil. Mag.*, 16(1179), 1967.
- [182] E. Vicario, M. Pitaval, and G. Fontaine. *Acta Cryst. A*, 27(1), 1971.
- [183] P. Morin, M. Pitaval, D. Besnard, and G. Fontaine. *Phil. Mag.*, 40(511), 1979.
- [184] D.J. Dingley and N. Razavizadeh. *Mineralogy and Semiconductor - Materials, Scanning Electron Microscopy*, IV(287), 1981.
- [185] J.A. Venables and C.J. Harland. *Phil. Mag.*, 2(1193), 1973.
- [186] J.A. Venables and A. Bin-Jaya. *Phil. Mag.*, 35(1317), 1977.
- [187] D.J. Dingley. *Scanning Electron Microscopy*, IV(273), 1981.
- [188] D.J. Dingley. *Proc. Royal Mic. Soc.*, 19(74), 1984.
- [189] S.I. Wright, B.L. Adams, and J.Z. Zhao. *Textures and Microstructures*, 13(123), 1991.
- [190] T. Baudin. *Techniques de l'Ingénieur*, Doc. M 4138, 2010.
- [191] A.J. Wilkinson. *Ultramicroscopy*, 62(237), 1996.
- [192] A.J. Wilkinson, G. Meaden, and D.J. Dingley. *Superlattices and Microstructures*, 45(285), 2009.
- [193] R. Vincent and P.A. Midgley. *Ultramicroscopy*, 53(271), 1994.
- [194] U. Kolb, T. Gorelik, C. Kübel, M.T. Otten, and D. Hubert. *Ultramicroscopy*, 107(507), 2007.
- [195] U. Kolb, T. Gorelik, and M.T. Otten. *Ultramicroscopy*, 108(763), 2008.
- [196] K.Z. Baba-Kishi. *Scanning*, 20(117), 1998.
- [197] V. Randle. *Mater. Charact.*, 60(913), 2009.
- [198] J. Matsuno, Y. Okimoto, M. Kawasaki, and Y. Tokura. *Appl. Phys. Lett.*, 82(194), 2003.
- [199] L. Palatinus. *PETS program for analysis of electron diffraction data*. Institute of Physics of the AS CR, Prague, Czech Republic, 2011.
- [200] V. Petricek, M. Ducek, and L. Palatinus. *Jana2006 : Structure Determination Software Programs*. Institute of Physics of the AS CR, Prague, Czech Republic, 2006.
- [201] L. Palatinus, W. Steurer, and G. Chapuis. *J. Appl. Cryst.*, 40(456), 2007.
- [202] G. Oszlanyi and A. Suto. *Acta Cryst. A*, 61(147), 2005.

- [203] L. Palatinus. *Acta Cryst. B*, 69(1), 2013.
- [204] A.M. Haghiri-Gosnet, J. Wolfman, B. Mercey, Ch. Simon, P. Lecoeur, M. Korzenski, M. Hervieu, R. Desfeux, and G. Baldinozzi. *J. Appl. Phys.*, 88(4257), 2000.
- [205] P. Perna, C. Rodrigo, E. Jiménez, F.J. Teran, N. Mikuszeit, L. Méchin, and J. Camarero. *J. Appl. Phys.*, 110(013919), 2011.
- [206] H.-J. Kim, D.G. Yoo, and S.-I. Yoo. *Materials Letters*, 123(23), 2014.
- [207] C.L. Prajapat, P. Kalita, P.U. Sastry, M.R. Singh, S.K. Gupta, and G. Ravikumar. *Physica B : Condensed Matter*, 448(100), 2014.

---

## PUBLICATIONS

---

1. *Preferential Orientation Relationships in  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  Ruddlesden-Popper thin films*, M. Lacotte, A. David, G.S. Rohrer, P.A. Salvador et W. Prellier, J. Appl. Phys. 118, 045306 (2015)
2. *Surface properties of atomically flat poly-crystalline  $\text{SrTiO}_3$* , S. Woo, H. Jeong, S.A. Lee, H. Seo, M. Lacotte, A. David, H.Y. Kim, W. Prellier, Y. Kim et W.S. Choi, Scientific Reports 5, 8822 (2015)
3. *Growth of  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  Ruddlesden-Popper structured thin films using Combinatorial Substrate Epitaxy*, M. Lacotte, A. David, D. Pravarthana, C. Grygiel, G.S. Rohrer, P.A. Salvador, M. Velazquez, R. de Kloe et W. Prellier, J. Appl. Phys. 116, 245303 (2014)
4.  *$\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  heterostructures deposited on spark plasma sintered  $\text{LaAlO}_3$  substrates*, D. Pravarthana, M. Trassin, J.H. Chu, M. Lacotte, A. David, R. Ramesh, P.A. Salvador et W. Prellier, Appl. Phys. Lett. 104, 082914 (2014)
5. *Growth and texture of spark plasma sintered  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics : A combined analysis of X-rays and electron backscatter diffraction*, D. Pravarthana, D. Chateigner, L. Lutterotti, M. Lacotte, S. Marinel, P.A. Dubos, I. Hervas, E. Hug, P.A. Salvador et W. Prellier, J. Appl. Phys 113, 153510 (2013)



---

## COMMUNICATIONS

---

1. Oral, *Study of Ruddlesden-Popper thin films by Combinatorial Substrate Epitaxy*, groupe du Professeur Fiebig, ETH Zürich (2015)

2. Oral, *Combinatorial Substrate Epitaxy : An innovative approach to understand the growth and kinetics of complex oxide films*, M. Lacotte, D. Pravarthana, M. Trassin, J.H. Chu, A. David, R. Ramesh, S. Hébert, D. Chateigner, P.A. Salvador et W. Prellier, E-MRS Spring Meeting, Symposium O, Lille (2015)

3. Poster, *Growth of  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  Ruddlesden-Popper structured thin films using Combinatorial Substrate Epitaxy*, M. Lacotte, A. David, D. Pravarthana, C. Grygiel, G.S. Rohrer, P.A. Salvador, M. Velazquez, R. de Kloe et W. Prellier, E-MRS Spring Meeting, Symposium M, Lille (2015)

4. Oral, *Preferential Orientation Relationships in  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  Ruddlesden-Popper thin films using high throughput approach*, M. Lacotte, A. David, D. Pravarthana, C. Grygiel, G.S. Rohrer, P.A. Salvador, M. Velazquez, R. de Kloe et W. Prellier, E-MRS Spring Meeting, Symposium N, Lille (2015)

5. Poster, *Growth of  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  Ruddlesden-Popper structured thin films using Combinatorial Substrate Epitaxy*, M. Lacotte, A. David, D. Pravarthana, C. Grygiel, G.S. Rohrer, P.A. Salvador, M. Velazquez, R. de Kloe et W. Prellier, GDR OxyFun, Autrans (2014)

6. Poster, *Optimization of  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  deposition on  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  polycrystalline substrates, Characterization by EBSD*, M. Lacotte, A. David, D. Pravarthana et W. Prellier, Journées de l'école doctorale SIMEM, Caen (2013)

7. Oral, *Ma thèse en 180 secondes*, Journées de l'école doctorale SIMEM, Caen (2013)

