

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Énergie Matériaux Télécommunications

**Étude des propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques des couches
minces de nickelâtes de terres rares (SmNiO₃ et Sm_{0.6}Nd_{0.4}NiO₃)**

Par

Badr Torriss

Thèse présentée pour l'obtention
du grade de Philosophiae doctor (Ph.D.)
en Sciences de l'Énergie, des Matériaux et Télécommunications
Février 2017

Jury d'évaluation

Président du jury et Examineur interne	Prof. Fiorenzo Vetrone <i>INRS-EMT</i>
Examineur externe	Prof. Jan J. Dubowski <i>Université de Sherbrooke</i>
Examineur externe	Prof. Carlos Silva <i>Université de Montréal</i>
Directeur de recherche	Prof. Mohamed Chaker <i>INRS-EMT</i>

« Les accidents, essayer de les éviter ... c'est impossible. Ce qui est accidentel révèle l'homme. »

De Pablo Picasso

*À Mes parents, À Mon frère
À Ma femme, Mon fils et Ma fille*

REMERCIEMENTS

En Premier lieu, je profite de l'occasion pour remercier d'une façon exceptionnelle mes parents : Latifa Kitane et Abdel-Aziz Torriss pour l'homme que je suis actuellement. Je voudrais également remercier ma femme Sanae Tbatou et mon petit frère Fouad Torriss pour leurs encouragements et leur aide.

Je tiens aussi à remercier mon Directeur de Thèse, le Professeur Mohamed Chaker pour sa confiance, son soutien et ses échanges stimulants sur les différents aspects de ce travail. De plus, j'ai eu la chance, depuis mon arrivée à l'institut national de la recherche scientifique (énergie-matériaux) de participer à plusieurs projets scientifiques. Pour cela, je lui en suis très reconnaissant. Sur la même lancée, j'aimerais remercier la Professeure Joëlle Margot de l'Université de Montréal pour ses précieux conseils tout au long de ces travaux.

Un tout grand Merci va au Professeur Fiorenzo Vetrone de l'INRS qui a accepté de présider le jury de Thèse et d'évaluer le travail de ces dernières années. Également, je suis extrêmement reconnaissant aux examinateurs externes, les professeurs Jan J. Dubowski de l'Université de Sherbrooke et Carlos Silva de l'Université de Montréal pour avoir consacré du temps à l'évaluation de cette thèse.

Je voudrais également remercier les scientifiques avec qui j'ai pu discuter tout au long de mon périple et qui ont tous, chacun à leur manière, fait le chercheur que je suis aujourd'hui. Je pense en particulier au professeur Andréas Rüdiger, Tsuneyuki Ozaki, Alain Pignolet et Ryston Paynter.

Les travaux de thèse représentent un effort collectif, et il convient donc de reconnaître la contribution de nombreuses personnes avec qui j'ai pu discuter, débattre et collaborer. Je pense à l'équipe du Labo LMN, Boris Le Drogoff, Sébastien Delprat, Daria Riabinina, Nicolas Edmond, Jeremie Chaillou, Zineb Matouk, Jonathan Laverdiere et Stephane Cuyet.

J'aimerais aussi remercier les techniciens qui m'ont aidé à réaliser ce travail : Étienne Charrette, David Rocheleau, Yan Dubois, Amine Zitouni et Alex Boutin. Je remercie également les « autres » employés / postdocs des différents laboratoires de l'INRS à savoir

Christophe Chabanier, Catalin Harnagea, Sylvain Gingras, Georges Lamoureux et Claude Sirois.

De plus, je suis très reconnaissant envers Driss Soubane, Akram Ibrahim, Daniel Obi, Belete Atomsa Gonfa, Shun Li et Moushab Benkahoul pour leur soutien moral et les agréables discussions.

« N’essayez pas de devenir un homme qui a du succès, essayez de devenir un homme qui a de la valeur »

Albert Einstein

RÉSUMÉ

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'influence des contraintes (compressives et tensives) sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques (UV-visible, infrarouge) de couches minces de SmNiO_3 (SNO) et de la solution solide $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$ (SNNO).

Les nickelâtes de terres rares dont la formule générale est RNiO_3 (R : La, ..., Lu et Y) bénéficient d'une attention particulière de la part de la communauté scientifique, notamment en raison de leurs propriétés électriques et magnétiques. En effet, ces céramiques présentent en fonction de la température des transitions magnétiques (antiferro-paramagnétique) et électriques (métal-isolant) remarquables. La température de transition métal-isolant T_{MI} de ces composées dépend de la taille de cation R. Un contrôle de cette température par le dopage chimique, la pression hydrostatique ou le champ électrique ouvre de nouvelles opportunités pour de nombreuses applications électroniques et photoniques.

Dans un premier temps, nous avons relevé le défi d'obtenir des couches minces de SNO d'excellentes qualités (épitaxiales sans la présence de phases parasites) en employant la technique d'ablation laser (PLD pour *Pulse Laser Deposition*). Pour ce faire, nous avons en particulier optimisé la pression d'oxygène dans le réacteur et la température de dépôt. En utilisant différentes méthodes de caractérisation de matériau telles que la diffraction des rayons X (XRD), la spectrométrie de photoélectrons (XPS) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), nous avons pu montrer que les conditions de synthèse optimales sont une pression d'oxygène de 300 mTorr et une température de substrat de 600°C. En dehors de ces conditions, l'état de valence du nickel change de Ni^{3+} vers Ni^{2+} , favorisant ainsi la formation d'oxydes parasites comme NiO, SmO et Sm_2O_3 . Dans ce dernier cas, la transition métal-isolant est absente.

Par la suite, nous avons étudié l'influence de la contrainte des couches minces de SNO sur leurs propriétés électriques et optiques. Dans ce but, nous avons déposé des couches minces de différentes épaisseurs de SNO (8.5, 16 et 63 nm) sur deux types de substrats monocristallins. Sur LaAlO_3 (LAO), la couche de SNO est soumise à des contraintes légèrement compressives dans le plan. Par contre, sur SrTiO_3 (STO) la couche est sous l'effet

de contraintes tensives. Quand les contraintes varient de compressives à tensives, la température de transition T_{MI} du SNO évolue vers des valeurs légèrement plus élevées. En effet, les températures de transition MI des films déposés sur LAO sont 381 K, 383 K et 370 K pour respectivement des épaisseurs de SNO de 8.5 nm, 16 nm et 63 nm. Par contre celles des films de mêmes épaisseurs déposés sur STO sont respectivement 396 K, 406 K et 404 K. La diminution de la température T_{MI} avec l'accroissement de l'épaisseur de la couche indique que les contraintes compressives relaxent en augmentant l'angle Ni-O-Ni, ce qui accroît le chevauchement des orbitales et modifie la largeur de bande du système. Par ailleurs, pour les films de SNO déposés sur STO, la relaxation des contraintes tensives est accompagnée par la formation de lacunes d'oxygène à l'interface.

Concernant la solution solide SNNO, des films épitaxiés ont été déposés sur différents substrats, à savoir le SrLaAlO₄ (SLAO), le LAO et le STO. Les mesures de diffraction X des films de SNNO de différentes épaisseurs (8.5, 16 et 63 nm) déposés sur SLAO (contraintes très compressives) montrent que la valeur du paramètre de maille libre de contrainte croît lorsque l'épaisseur augmente. Cette valeur est nettement supérieure à celle de SNNO massif en particulier pour les films de forte épaisseur. L'expansion de la maille cristalline observée est certainement due à l'existence de lacunes d'oxygène dans ces nickelâtes. Ces lacunes perturbent la structure électronique de manière à ce que la transition MI soit annihilée entre 4 et 400K. Dans le cas des films de SNNO déposés sur LAO (contraintes légèrement compressives), tous les échantillons de différentes épaisseurs (8.5, 16 et 63 nm) présentent une transition MI de premier ordre. De plus, la température de transition MI diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. Enfin pour les films de SNNO sur STO (contraintes très tensives), on observe pour le film le plus épais (63 nm) le volume de maille le plus petit et proche de celui du matériau massif, ce qui suggère que la quantité de lacunes d'oxygène est relativement faible. Dans ce cas la transition MI est bien présente. Pour la plus faible épaisseur de SNNO (8.5 nm), on note d'une part que le volume de maille est plus grand que celui du massif et d'autre part que la couche est très déformée. Ceci peut amener à une diminution de l'angle Ni-O-Ni et donc à une réduction de chevauchement entre les orbitales entraînant ainsi la disparition de la transition MI.

Enfin on montre que la variation de la conductivité électrique en fonction de la température des couches de SNNO de 63 nm d'épaisseur déposées sur les substrats de SLAO et de STO

suit celle prédite par le modèle de Mott pour les températures variantes entre 4 et 50K. Dans le cas de la couche déposée sur le substrat LAO, le modèle de Mott ne s'applique pas.

Pour finir, nous avons utilisé la technique pompe (optique à 800 nm) -sonde (THz) pour caractériser une couche mince de SmNiO_3 (63 nm) déposée sur LaAlO_3 . Nous avons en particulier mesuré et analysé la transmission différentielle $\frac{\Delta T}{T_0}$ du signal THz à différentes fluences (0,8 à 4,4 mJ/cm^2). La relaxation de l'état photo-induite est caractérisée par la coexistence de deux constantes de temps, une constante ultrarapide et une lente. Ces temps de relaxation sont les signatures de deux sites distincts du nickel dans la phase isolante. Par ailleurs, Les mesures pompe-sonde à différentes températures indiquent une fermeture de la bande interdite avec l'augmentation de la température (de 300 K à 423 K). Enfin, nous avons montré que la photoconductivité complexe peut être décrite par le modèle de *Drude-Smith*. Ce modèle révèle que le processus de relaxation est caractérisé par des domaines isolants qui émergent entre les domaines métalliques, ce qui augmente probablement la rétrodiffusion des électrons libres aux interfaces métal/isolant.

Badr Torriss

Étudiant

Mohamed Chaker

Directeur de Recherche

Table des matières

REMERCIEMENTS	i
RÉSUMÉ	iii
Liste des tableaux	xiii
Introduction générale	1
Plan de la thèse	2
Contributions de l'étudiant au projet de thèse	4
Chapitre I. Concepts théoriques	5
I.1 Généralités.....	5
I.1.1 Modèle de Drude	5
I.1.2 Effet Hall	6
I.1.3 Modèle de Sommerfeld	8
I.1.4 Modèle d'un électron dans un potentiel périodique	10
I.2 Transition métal-isolant dans les oxydes de métaux de transition	13
I.2.1 Transition de Mott-Hubbard.....	13
I.2.2 Structure électronique des oxydes de métaux de transition.....	14
I.2.3 Modèle Zaanen-Sawatzky-Allen.....	16
I.3 Les nickelâtes de terres rares.....	19
I.3.1 Propriétés structurales	19
I.3.2 Propriétés électriques et magnétiques	21
I.3.3 Effets des contraintes	25
Chapitre II. Techniques de Synthèse, et de Caractérisation des couches minces de RNiO₃ (R=Sm; Sm_{0,6}Nd_{0,4})	29
II.1 Préparation des substrats.....	29
II.1.1 Substrat de SrTiO ₃	29
II.1.2 Substrat de LaAlO ₃	30

II.1.3 Substrat de SrLaAlO ₄	31
II.2 Ablation laser pulsé.....	31
II.3 Diffraction de rayons X	36
II.4 Mesures de résistivité électrique	39
II.5 Microscopie à force atomique.....	40
II.6 Ellipsométrie.....	42
II.7 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	48
II.8 Spectrométrie Photoélectronique X (XPS)	50
II.9 Spectroscopie térahertz ultrarapide.....	50
II.9.1 Introduction.....	50
II.9.2 Génération et détection d'impulsions THz	52
II.9.2.a Génération d'impulsions THz.....	52
II.9.3 Rectification Optique	52
II.9.4 Détection d'impulsions THz : échantillonnage électro-optique.....	54
II.9.5 Spectroscopie pompe-sonde.....	55
Chapitre III Propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques des films de SmNiO₃.....	58
III.1 Optimisation des conditions de croissance	58
III.1.1 Effet de la pression et de la température sur la phase pérovskite SmNiO ₃	58
III.1.1.a Analyse chimique-stoechiométrie des films par XPS.....	61
III.1.2 Propriétés infrarouges : transmittance	63
III.2 Effet des contraintes sur la structure des films de SmNiO ₃	64
III.2.1 SmNiO ₃ sur un substrat de LaAlO ₃	65
III.2.1.a Propriétés cristallines : diffraction de rayons X.....	65
III.2.1.b Propriétés morphologiques de la surface : AFM	66
III.2.2 SmNiO ₃ sur un substrat SrTiO ₃	67
III.2.2.a Propriétés cristallines : diffraction des rayons X	67
III.2.2.b Propriétés morphologiques de la surface : AFM.....	69

III.3 Effet des contraintes sur la résistivité électrique des couches minces de SmNiO_3	70
III.3.1 Résistivité électrique des films de SmNiO_3 sur LaAlO_3	70
III.3.2 Résistivité électrique des films de SmNiO_3 sur SrTiO_3	71
III.4 Effet des contraintes sur les propriétés optiques des couches minces de SmNiO_3	73
III.4.1 Conductivité optique des films de SmNiO_3 sur LaAlO_3 et SrTiO_3	73
III.5 Discussion.....	76
Chapitre IV. Propriétés structurales, morphologiques et électriques des films de $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$	78
IV.1.1 Propriétés structurales et morphologiques des couches minces de $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$ déposées sur SrLaAlO_4	78
IV.1.2 Résistivité électrique des couches minces de $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$ déposées sur SrLaAlO_4 .	81
IV.1.3 Propriétés structurales et morphologiques des couches minces de $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$ déposées sur LaAlO_3	82
IV.1.4 Résistivité électrique des couches minces de $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$ déposées sur LaAlO_3	84
IV.1.5 Propriétés structurales et morphologiques des couches minces de $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$ déposées sur SrTiO_3	85
IV.1.6 Résistivité électrique des couches minces de $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$ déposées sur SrTiO_3	88
IV.1.7 Étude expérimentale de la conduction de la solution solide de $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$ aux basses températures	90
IV.1.7.a Comparaison de comportement de la résistivité des couches minces de $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$ pour différents substrats.....	90
IV.1.7.b Conduction dans les états localisés au niveau de Fermi : Modèle de Mott.....	92
Chapitre V. Spectroscopie térahertz ultrarapide du nickelât de samarium	96
V.1 Résultats et Analyse.....	96
V.1.1 Effet de la fluence optique sur la transmission différentielle du signal THz.....	96
V.1.2 Effet de la température sur la transmission différentielle du signal THz.....	99
V.1.3 Photoconductivité de la couche SmNiO_3	101
Chapitre VI. Conclusion générale et perspectives.....	104
Référence :	108

Liste des figures

Figure I-1: Schéma de l'expérience de Hall.....	7
Figure I-2: Comparaison entre les distributions de Fermi-Dirac normalisée et Maxwell-Boltzmann pour des densités électroniques données en fonction de la température.	8
Figure I-3: Diagramme des bandes d'énergie.	12
Figure I-4: Effet du champ cristallin sur les orbitales 3d en symétrie octaédrique. Il y a une levée de la dégénérescence et l'apparition des niveaux eg et tg.	15
Figure I-5: Structure électronique (a) isolant de Mott-Hubbard et (b) isolant de transfert de charge et leurs phases métalliques correspondants.	17
Figure I-6: Diagramme de Zaanen-Sawatzky-Allen.	18
Figure I-7: Évolution des paramètres de maille en fonction du facteur de tolérance t pour la série RNiO ₃	20
Figure I-8: (a) Relation entre la maille orthorhombique et la maille pseudo-cubique. (b) Projection dans le plan (a _o , b _o) montrant la relation entre les paramètres de maille orthorhombique (a _o , b _o) et ceux de la maille pseudo-cubique a _c et b _c	21
Figure I-9: Températures de transition et magnétiques en fonction (a) du facteur de tolérance (t) et (b) de l'angle de liaison Ni-O-Ni.	23
Figure I-10: Schéma illustrative la relation entre l'angle d'inclinaison Ni-O-Ni et l'occupation des orbitales.	24
Figure I-11: Représentation schématique de l'ordre des charges sur le sous réseau du nickel.	25
Figure II-1: Image AFM de la surface d'un substrat de STO traité.	30
Figure II-2: Image AFM de la surface d'un substrat de LaAlO ₃ traité.	30
Figure II-3: Image par AFM de la surface du substrat de SrLaAlO ₄	31
Figure II-4: Principe de l'ablation laser pulsé.	32
Figure II-5: Chronologie des mécanismes en jeu lors de la nucléation et de la croissance d'un film mince (1-Condensation, 2-Migration, 3-Nucleis métastables, 4- Nucleis stables et 5- Incorporation).	33
Figure II-6: Représentation schématique des différents modes de croissance. (a) Frank-Van de Merwe, (b) Volmer Weber, (c) Stranski-Krastanov et (d) Step-flow.	35
Figure II-7: Schéma représentatif d'un diffractomètre 4 cercles avec lequel des mesures $\theta - 2\theta$, des ϕ scans et des cartes de réseau réciproque peuvent être réalisées.	37

Figure II-8: Représentation du réseau réciproque d'une couche et du substrat pour une réflexion [h0l] dans le cas d'une couche contrainte (a) et partiellement relaxée (b).....	38
Figure II-9: Photographie d'un échantillon de SmNiO ₃ illustrant la géométrie de barre de Hall....	39
Figure II-10: Principe de fonctionnement d'un microscope AFM.....	41
Figure II-11: Schéma du montage d'un ellipsomètre à modulation par analyseur	43
Figure II-12: (a) et (b) représentent respectivement les angles ellipsométriques expérimentales ψ et Δ d'un substrat de SrTiO ₃ . Variation en fonction de l'énergie de la partie réelle de ϵ (a) et de la partie imaginaire de ϵ de STO.....	45
Figure II-13: Modélisation optique d'une couche mince déposée sur un substrat.....	46
Figure II-14: Diagramme schématique de l'interféromètre de Michelson configuré pour la spectroscopie FTIR.	49
Figure II-15: Spectre de fréquences indiquant la position du gap THz.	51
Figure II-16: Technique d'inclinaison du front d'onde.	54
Figure II-17: Principe de la détection électro-optique d'une impulsion THz..	55
Figure II-18: Schéma d'une expérience pompe (optique)-sonde (THz) d'une couche mince de SNO déposée sur LAO. L'impulsion pompe 800 nm est non-colinéaire avec la sonde THz. (b) le signal THz transmis à travers l'échantillon à l'état isolant (référence dit T _o , ligne rouge) et à l'état perturbé par le signal pompe (T _{pompe} ligne bleue). L'encadré dans le graphique montre la bande passante THz utilisée dans ce travail.	56
Figure II-19: Montage pompe (optique)–sonde (THz).	57
Figure III-1: Diffractogramme de films de 120 nm déposés sur un substrat de LAO (a) à T = 600 °C pour différentes pressions d'oxygène et (b) à P _{O₂} = 300 mTorr d'oxygène et à différentes températures.	59
Figure III-2: ϕ -scans autour la réflexion (111) orthorhombique de la phase SNO.....	60
Figure III-3: (a) Spectre XPS d'une couche mince déposée sous une pression de 300 mTorr d'oxygène. (b) variation du rapport Ni/Sm en fonction de la pression d'oxygène.	62
Figure III-4: Spectres XPS et déconvolution du pic correspond au niveau de cœur Ni 2p _{3/2} enregistré sur des échantillons déposés sous 150 mTorr (figure a) et 300 mTorr d'oxygène (figure b).	63
Figure III-5: Transmittance infrarouge des couches minces de SNO déposées sous différente pression d'oxygène.....	64
Figure III-6: (a) Diagramme de diffraction de films de SNO de différentes épaisseurs déposées sur LAO (00l). (b) ϕ -scan du pic (111) _{orth} pour l'échantillon SNO ^{2L} et du pic (011) _{pc} LAO.	65
Figure III-7: Images AFM SNO en fonction de l'épaisseur (a) SNO ^{1L} (8.5 nm), (b) SNO ^{2L} (16 nm) et (c) SNO ^{3L} (63 nm).....	66

Figure III-8: (a) Diffractogramme $\theta - 2\theta$ de films de SNO déposés sur STO (001) pour différentes épaisseurs. (b) ϕ -scan du pic (111) pour l'échantillon SNO ^{2S} //STO (001).	67
Figure III-9: Cartes du réseau réciproque autour du pic (103) de films (a) SNO ^{1S} , (b) SNO ^{2S} et (c) SNO ^{3S} . (d) Évolution du paramètre de maille dans le plan ($a_{//}$) et hors plan (c_{\perp}) du SNO en fonction de l'épaisseur.	68
Figure III-10: Évolution de la morphologie des couches de SNO en fonction de l'épaisseur (a) SNO ^{1S} (8.5 nm), (b) SNO ^{2S} (16 nm) et (c) SNO ^{3S} (63 nm).	69
Figure III-11: (a) Résistivité électrique en fonction de la température pour différentes épaisseurs de SNO à savoir SNO ^{1L} (8.5 nm), SNO ^{2L} (16 nm) et SNO ^{3L} (63 nm). (b) La dérivée de la résistivité en fonction de la température.....	71
Figure III-12: (a) Résistivité électrique en fonction de la température pour différentes épaisseurs de SNO à savoir SNO ^{1S} (8.5 nm), SNO ^{2S} (16 nm) et SNO ^{3S} (63 nm). (b) La dérivée de la résistivité en fonction de la température.....	72
Figure III-13: Différentes transitions optiques possible pour un SNO massif.....	73
Figure III-14: Conductivités optiques calculées à différentes températures de films de SNO à des épaisseurs différentes sur LAO (a-c) et sur STO (d-f).	74
Figure III-15: Nombre effectif des électrons en fonction de la température (a) pour SNO/LAO (b) pour SNO/STO.	75
Figure IV-1: (a) Diffractogramme de films de SNNO déposés sur SLAO (001) pour différentes épaisseurs 8.5 nm (SNNO ^{1SL}), 16 nm (SNNO ^{2SL}) et 63 nm (SNNO ^{3SL}). (b) ϕ -scan du pic (101) pour l'échantillon SNNO ^{3SL} //SLAO (001).	79
Figure IV-2: Cartes du réseau réciproque autour du pic (103) de films (a) SNNO ^{1SL} (8.5 nm), (b) SNNO ^{2SL} (16 nm) et (c) SNNO ^{3SL} (63 nm).	80
Figure IV-3: Évolution des paramètres de maille de SNNO (a) hors et dans le plan (b) paramètre de maille libre de contrainte en fonction de l'épaisseur.....	80
Figure IV-4: Images AFM des couches de SNNO déposées sur SLAO en fonction de l'épaisseur (a) SNNO ^{1SL} (8.5 nm), (b) SNNO ^{2SL} (16 nm) et (c) SNNO ^{3SL} (63 nm).	81
Figure IV-5: Résistivité en fonction de la température des couches de SNNO ^{1SL} (8.5 nm), SNNO ^{2SL} (16 nm) et SNNO ^{3SL} (63 nm) sur SLAO. (b) Dérivée logarithmique de la résistivité ρ	82
Figure IV-6: (a) Diagramme de diffraction X de films SNNO ^{1L} (8.5 nm), SNNO ^{2L} (16 nm) et SNNO ^{3L} (63 nm) déposés sur LAO (001). (b) ϕ -scans du pic (103) pour la couche SNNO ^{2L} épitaxiée sur LAO.	83
Figure IV-7: Images AFM des couches de SNNO déposées sur LAO en fonction de l'épaisseur (a) SNNO ^{1L} (8.5 nm), (b) SNNO ^{2L} (16 nm) et (c) SNNO ^{3L} (63 nm).	84

Figure IV-8: Résistivité en fonction de la température des couches de SNNO ^{1L} (8.5 nm), SNNO ^{2L} (16 nm) et SNNO ^{3L} (63 nm) sur LAO. (b) Dérivée logarithmique de la résistivité ρ	85
Figure IV-9: (a) Diagrammes de $\theta - 2\theta$ de films SNNO ^{1S} (8.5 nm), SNNO ^{2S} (16 nm) et SNNO ^{3S} (63 nm) déposés sur STO (001). (b) ϕ -scans sur les pôles {111} de SNNO et de STO.....	86
Figure IV-10: Cartes du réseau réciproque autour du pic (103) des couches minces SNNO déposées sur un substrat de STO (a) SNNO ^{1S} (8.5 nm), (b) SNNO ^{2S} (16 nm) et (c) SNNO ^{3S} (63 nm). (d) Évolution des paramètres de maille dans le plan et hors plan en fonction de l'épaisseur du film de SNNO.	87
Figure IV-11: Images AFM des couches de SNNO déposées sur STO en fonction de l'épaisseur (a) SNNO ^{1S} (8.5 nm), (b) SNNO ^{2S} (16 nm) et (c) SNNO ^{3S} (63 nm).....	88
Figure IV-12: (a) Évolution de la résistivité en fonction de la température de films de SNNO ^{1S} (8.5 nm), SNNO ^{2S} (16 nm), et SNNO ^{3S} (63 nm) déposés sur STO. (b) Dérivée logarithmique de la résistivité ρ	89
Figure IV-13 : Évolution du rapport volumique de la maille de la couche et celui du SNNO massif et la déformation dans le plan en fonction de l'épaisseur.	90
Figure IV-14: (a) Résistivité électrique en fonction de la température de films de SNNO (63 nm) déposés sur différents substrats. (b) Dérivée logarithmique de la résistivité en fonction de la température.	91
Figure IV-15: Représentation schématique du saut à distance variable.....	92
Figure IV-16: Variation en $T^{-1/4}$ de $\text{Log}(\sigma\sqrt{T})$ des couches minces de SNNO déposées sur différents substrats.	94
Figure IV-17: (a) et (b) montrent respectivement l'évolution des conditions de Mott $\xi * R$ et W en fonction de la température pour les trois échantillons de SNNO.	95
Figure V-1: Évolution temporelle de la transmission différentielle $\frac{\Delta T}{T_0}$ du signal THz crête pour différentes fluences optique à 300 K.....	96
Figure V-2 : (a-e) Ajustement paramétrique de la transmission différentielle $\frac{\Delta T}{T_0}$ pour différentes fluences optiques à 300 K (lignes noires pleines). R est le coefficient de corrélation.	97
Figure V-3: (a) et (b) illustrent respectivement les variations des temps relaxation τ_1 et τ_2 en fonction de la fluence du faisceau pompe. (c) et (d) présentent respectivement les évolutions des amplitudes A et B	98
Figure V-4: Évolution temporelle de la transmission différentielle $\frac{\Delta T}{T_0}$ du champ THz crête pour différentes températures.	100

Figure V-5: photoconductivité complexe de la couche SNO pour différents délais. 102

Liste des tableaux

Tableau II-1 : Relations entre les paramètres optiques ϵ , σ et N48

Tableau V-1 : Paramètres physiques du modèle Drude-Smith pour différents délais. 103

Introduction générale

La découverte de la supraconductivité à haute température critique [1] et de la magnéto-résistance colossale dans des oxydes [2] a eu pour conséquence de redynamiser l'intérêt de la communauté scientifique pour les oxydes à base de métaux de transition. La richesse des propriétés physiques de ces matériaux découle directement du phénomène de corrélation électronique. En effet, le contrôle des constantes thermodynamiques standards comme la pression, la température et la substitution ionique [3], ouvre un champ de possibilités sur une vaste gamme de matériaux dotés de propriétés extrêmement variées. Ainsi, de nombreux oxydes de métaux de transition sollicitent un fort intérêt pour de multiples applications [4,5] et font l'objet de recherches fondamentales intenses.

Depuis quelques années, les isolants de Mott suscitent une attention grandissante de la part de la communauté scientifique, notamment en raison de leur transition métal-isolant. Parmi ses isolants, les nickelâtes de terres rares dont la formule générale est $RNiO_3$ (R : Cation terre-rare) sont particulièrement étudiés. Ces composés présentent en fonction de la température un comportement soit métallique paramagnétique, soit isolant paramagnétique ou soit isolant antiferromagnétique. La température de transition métal-isolant (T_{MI}) de ces céramiques peut être contrôlée selon la nature du cation R. Ainsi, $LaNiO_3$ préserve son état métallique quelle que soit la température, en revanche $PrNiO_3$, $NdNiO_3$, $SmNiO_3$ et $EuNiO_3$ subissent une transition Métal-Isolant (MI) respectivement à 130, 200, 400 et 460 K. En contrôlant la composition chimique des solutions solides de différentes nickelâtes de terres-rares, la température de transition peut être au voisinage de la température ambiante [6]. Dès lors, les propriétés de ces matériaux pourraient être utilisées pour nourrir des applications comme les capteurs de gaz [7], les commutateurs optiques et électriques [8], et les transistors à effet de champ [9].

Les énormes progrès de ces dernières années dans les techniques de dépôts de couches minces ont permis de faire croître des films avec une qualité cristalline exceptionnelle. En revanche, la contrainte épitaxiale, induite par le désaccord de maille entre la couche et le substrat, s'avère être un paramètre critique qui peut modifier ou changer drastiquement les

propriétés physico-chimiques du matériau final [10]. Plusieurs chercheurs ont étudié l'effet des contraintes interfaciales sur les propriétés électriques des couches minces de NdNiO₃ et SmNiO₃. Cependant et à ce jour, le rôle de ces contraintes sur la transition MI n'est pas totalement compris.

L'objectif de cette thèse est donc d'étudier le degré d'influence qu'ont les contraintes (compressive et extensive) sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques (UV-visible, infrarouge) des couches minces de SmNiO₃ et de la solution solide Sm_{0.6}Nd_{0.4}NiO₃. Nous nous intéresserons dans un premier temps à établir un lien entre la déformation structurale de la maille et la température de transition MI. Dans un second temps, les différents mécanismes de conduction par sauts dans les couches minces de Sm_{0.6}Nd_{0.4}NiO₃ élaborées sur différents substrats comme SrLaAlO₄, LaAlO₃ et SrTiO₃ seront étudiés. Pour finir, nous présenterons des résultats portant sur la dynamique des porteurs de charge d'une couche mince de SmNiO₃ déposée sur LaAlO₃ en utilisant la spectroscopie THz résolue en temps. Cette partie de l'étude s'intéresse en particulier aux effets qu'induisent la fluence optique et la température sur la relaxation des porteurs de charge. La photoconductivité est également calculée pour différents délais « pompe optique-sonde » en régime THz afin d'atteindre une compréhension fine sur la dynamique temporelle des domaines isolants et métalliques.

Plan de la thèse

Le premier chapitre de ce manuscrit dresse l'état de l'art sur nos compréhensions des métaux à travers des modèles, tels que ceux de Drude, Sommerfeld et Bloch. Ce chapitre permettra aussi d'aborder les concepts théoriques nécessaires pour comprendre la transition métal-isolant, et particulièrement pour les oxydes possédant des métaux de transition. Les propriétés structurales et physiques des matériaux pérovskite de type RNiO₃ seront présentées. Un aperçu sur l'effet des contraintes sur la transition MI des couches minces de NdNiO₃ et SmNiO₃ clôtura ce chapitre.

Le deuxième chapitre est dédié aux différentes techniques expérimentales utilisées lors de mes travaux de thèse. En premier lieu, les méthodes de préparation des substrats et la technique d'ablation laser pulsé (PLD) pour le dépôt de couches minces seront présentées. En second lieu, nous introduirons les différentes techniques d'analyse pour la caractérisation

de ces couches comme : la diffraction de rayon X, la microscopie à force atomique, l'ellipsométrie, la spectrométrie photoélectronique X et finalement la spectroscopie pompe (optique) sonde (THz).

L'optimisation des paramètres de croissance des films de SmNiO_3 sera présentée dans le troisième chapitre. L'étude s'intéressera en particulier à l'influence des paramètres expérimentaux lors de leur synthèse, comme la pression et la température, dans le but d'obtenir des couches minces à la fois épitaxiées et monophasées. Ce chapitre se poursuivra avec l'étude des effets de contraintes sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques (UV-Visible, Infrarouge) de SmNiO_3 .

Au quatrième chapitre, nous nous intéresserons dans un premier temps à étudier l'influence des contraintes (compressives et tensives) sur les propriétés structurales, morphologiques et électriques des couches minces de la solution solide $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$. Par la suite, nous décrirons les différents modes de conduction des couches minces de $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$ élaborées sur différents substrats comme SrLaAlO_4 , LaAlO_3 et SrTiO_3 . Les propriétés électriques seront analysées et comparées avec d'autres modèles existants dans la littérature. L'ajustement paramétrique des résistivités électriques en fonction de la température sera utilisé pour déterminer le modèle adéquat pour décrire la résistivité à basse température.

Le cinquième chapitre décrit les résultats de la spectroscopie pompe (optique) sonde (THz) d'une couche mince de SNO d'épaisseur 63 nm déposée sur LAO. Une discussion autour de résultats significatifs permettra d'émettre des hypothèses sur les différents mécanismes de relaxation des porteurs de charge dans la couche, et ce en fonction de la fluence optique et de la température du matériau. Finalement, un calcul sur la photoconductivité différentielle pour différents délais pompe-sonde sera réalisé. Cette dernière sera examinée et comparée avec d'autres modèles précédemment rapportés dans la littérature.

Enfin, nous conclurons avec les différents résultats obtenus et nous présenterons dans les perspectives ce qui me semble envisageable pour parfaire notre compréhension des mécanismes fondamentaux régissant ces matériaux. Des propositions d'utilisation du SmNiO_3 et de la solution solide de $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$ aux points de vue applicatifs sont formulées.

Contributions de l'étudiant au projet de thèse

B. Torriss, M. Chaker, J. Margot, “Electrical and Fourier transform infrared properties of epitaxial SmNiO_3 tensile strained thin film”, Applied Physics Letters, **101**, 9 (091908) 2012. (Contributions: réalisation et analyse des expériences, rédaction de l'article).

B. Torriss, J. Margot, M. Chaker, “Metal-Insulator Transition of strained SmNiO_3 Thin Films: Structural, Electrical and Optical Properties”, Scientific Reports **7**, 40915 2017. (Contributions: réalisation et analyse des expériences, rédaction de l'article).

B. Torriss, J. Margot, M. Chaker, “Insulator-metal transition and the hopping transport in epitaxial $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$ thin films”, à soumettre au APL Materials pp 2017. (Contributions: réalisation et analyse des expériences, rédaction de l'article).

B. Torriss, A. Ibrahim, T. Ozaki, and M. Chaker, “Ultrafast photo-induced insulator-metal phase transition in SmNiO_3 thin film investigated by time-resolved terahertz spectroscopy”, à soumettre 2017. (Contributions et réalisation des travaux sur le matériau, et participation à la réalisation et l'analyse des expériences THz, rédaction de l'article).

Chapitre I. Concepts théoriques

Dans ce chapitre, nous introduirons quelques notions sur les métaux comme les modèles de Drude, Sommerfeld et Bloch. Ensuite, nous décrirons les concepts théoriques de base liés à la transition métal-isolant et particulièrement pour les oxydes de métaux de transitions. Les propriétés structurales et physiques des matériaux pérovskite $RNiO_3$ seront présentées. Pour terminer nous exposerons un bref état d'art sur l'effet des contraintes sur la transition métal-isolant des couches minces de $NdNiO_3$ et $SmNiO_3$.

I.1 Généralités

Les matériaux peuvent être classés en deux catégories : les métaux et les isolants. Par définition, un métal présente une conductivité électrique finie à 0 K, alors que cette dernière est nulle pour un isolant. Les mesures électriques se déroulant à une température finie, un isolant est généralement défini comme un matériau qui exhibe une résistivité croissante avec la diminution de la température ($\frac{\partial \rho}{\partial T} < 0$), alors que la résistivité électrique d'un métal augmente avec la température ($\frac{\partial \rho}{\partial T} > 0$) [11].

Pour mieux comprendre la différence entre les métaux et les isolants, nous avons besoin d'un modèle capable de décrire les propriétés physiques des électrons dans les cristaux.

I.1.1 Modèle de Drude

Depuis la découverte de l'électron par J. J. Thomson en 1897, plusieurs physiciens ont essayé de construire des modèles simples pour expliquer les propriétés caractéristiques des métaux. P. Drude a entre autres bâti sa théorie de la conduction électrique et thermique en appliquant la théorie cinétique des gaz à un métal [12]. Dans son modèle, Drude considère un métal comme étant un gaz d'électrons libres soumis à une force de freinage fluide. Il montra ainsi pour la première fois la proportionnalité entre le courant électrique \mathbf{j} et le champ électrique appliqué \mathbf{E} , c'est dire la loi d'Ohm:

$$\mathbf{j} = \sigma \cdot \mathbf{E} \quad (\text{I} - 1)$$

La conductivité et la résistivité électrique sont en conséquence reliées à des quantités physiques comme le taux de diffusion τ , la densité des porteurs de charge n et la masse de l'électron m selon l'équation suivante:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{n \cdot e^2 \cdot \tau}{m} \quad (\text{I} - 2)$$

I.1.2 Effet Hall

L'effet Hall apparait lorsqu'une plaque conductrice, soumise à un champ électrique E_x , transporte un courant électrique de densité j_x . Un champ d'induction magnétique homogène \mathbf{B} étant appliqué selon la direction z , il en résulte une force de Lorentz $-\frac{e}{c} \mathbf{v} \wedge \mathbf{H}$ qui tend à dévier les électrons dans la direction opposée à l'axe y positif. Les électrons s'accumulent dans un premier temps sur la surface latérale de la plaque, ce qui crée un champ électrique E_y qui s'oppose à leur mouvement selon y . À l'équilibre, le champ transverse E_y engendre une force qui compense exactement l'effet du champ d'induction magnétique de façon à ce que la composante j_x du courant soit non nulle. La figure I-1 schématise l'expérience de Hall. Deux quantités très importantes à considérer dans cette expérience. La première est la magnéto-résistance, qui correspond au rapport du champ E_x le long de la plaque à la densité de courant j_x .

$$\rho(\mathbf{H}) = \frac{E_x}{j_x} \quad (\text{I} - 3)$$

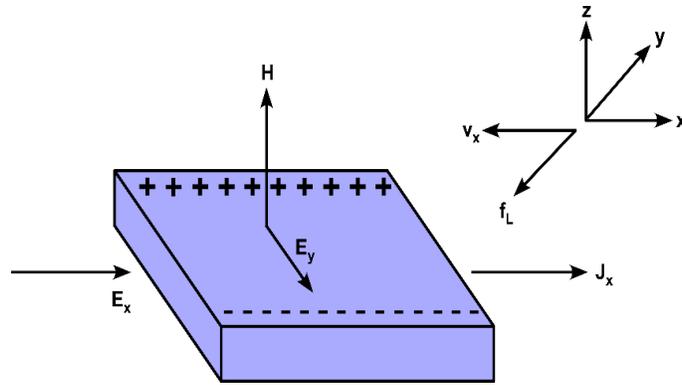


Figure I-1 : Schéma de l'expérience de Hall.

La deuxième est la constante de Hall qui présente l'évolution de l'amplitude du champ transverse E_y par rapport au champ appliqué H et au courant j_x le long de la plaque et qui est donnée par :

$$R_H = \frac{E_y}{j_x \cdot H} \quad (I - 4)$$

Pour calculer la constante de Hall, il suffit de déterminer la densité de courant j_x en présence d'un champ électrique de composantes E_x et E_y de même que d'un champ magnétique H . On obtient ainsi :

$$R_H = -\frac{1}{n \cdot e} \quad (I - 5)$$

Ce résultat a une grande importance puisqu'il suggère que la constante de Hall n'est dépendante que de la densité des porteurs de charge du métal. De plus, il permet de déterminer le type de porteurs en mesurant le champ de Hall. Cependant, certains matériaux exhibent un coefficient de Hall positif, suggérant ainsi que des porteurs ont une charge opposée à celle de l'électron. Ce phénomène ne peut être expliqué par la théorie de Drude et l'utilisation de la théorie quantique des solides sera nécessaire pour comprendre l'origine de cette observation.

I.1.3 Modèle de Sommerfeld

Dans son modèle, Sommerfeld réexamina le modèle de Drude et remplaça la distribution classique de Maxwell-Boltzmann par la distribution quantique de Fermi-Dirac. Cette modification permet donc à deux électrons d'avoir la même énergie à condition que leur spin soit différent. Par conséquent, les états électroniques dans un cristal sont occupés jusqu'à une énergie limite, appelée énergie de Fermi E_F . Dans l'espace réciproque \mathbf{k} , la surface de Fermi k_F sépare les niveaux occupés de ceux qui ne le sont pas. Cette dernière est reliée à la densité électronique du métal via la relation suivante :

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (I - 6)$$

La quantité de mouvement $p_F = \hbar \cdot k_F$ de l'électron du niveau de Fermi (le niveau énergétique le plus élevé occupé à 0 K) est appelée quantité de mouvement de Fermi, leur énergie de Fermi est $E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ et leur vitesse de Fermi est $v_F = p_F / m$.

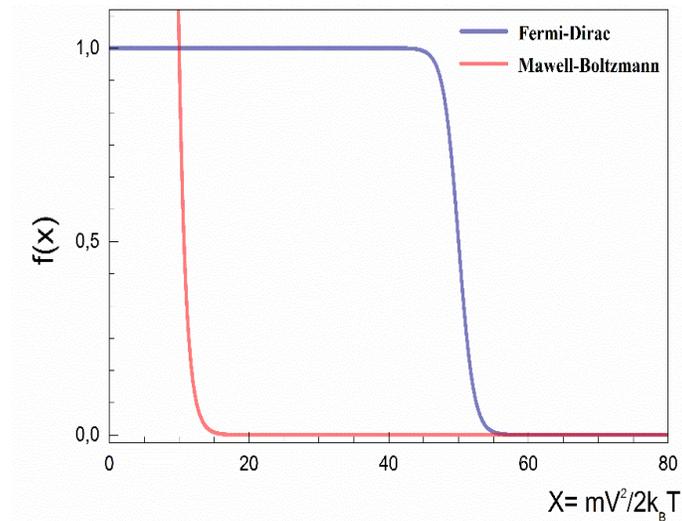


Figure I-2 : Comparaison entre les distributions de Fermi-Dirac normalisée et Maxwell-Boltzmann pour des densités électroniques données en fonction de la température.

Pour la majorité des métaux, la vitesse de Fermi est de l'ordre de 1% de la vitesse de la lumière à 0 K [13]. D'un point de vue classique, ce résultat est totalement inattendu car dans l'état fondamental ($T=0$ K), toutes les particules d'un gaz classique possèdent une vitesse nulle. La figure I-2 illustre parfaitement cette différence du point de vue de la physique statistique, et montre une grande divergence entre les distributions de Fermi-Dirac normalisée et de Maxwell-Boltzmann particulièrement pour les basses températures.

Dans le modèle de Sommerfeld, le libre parcours moyen ℓ d'un électron de conduction est donnée par

$$\ell = v_F \cdot \tau \quad (\text{I} - 7)$$

où τ est le taux de diffusion.

Dans la majorité des métaux, le temps de relaxation τ des électrons de conduction est limité par la diffusion à travers les phonons ou via les atomes d'impuretés et les défauts du réseau. Si ces deux mécanismes sont indépendants, la fréquence totale de ces collisions τ^{-1} est la somme des fréquences individuelles des collisions avec les phonons (τ_{ph}^{-1}) et avec les défauts (τ_{de}^{-1}):

$$\tau^{-1} = \tau_{ph}^{-1} + \tau_{de}^{-1} \quad (\text{I} - 8)$$

Par conséquent, la résistivité électrique totale est donnée par :

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} = \frac{m}{ne^2\tau_{ph}(T)} + \frac{m}{ne^2\tau_{de}} = \rho_{ph}(T) + \rho_{de} \quad (\text{I} - 9)$$

Cette relation empirique est connue sous le nom de loi de *Matthiessen*. La résistivité ρ_{ph} est due aux phonons thermiques alors que la résistivité ρ_{de} est due à la diffusion des électrons par les défauts statiques.

I.1.4 Modèle d'un électron dans un potentiel périodique

Le modèle des électrons libres de Sommerfeld donne un bon aperçu des propriétés des métaux comme la conductivité thermique, la conductivité électrique, la capacité calorifique et la susceptibilité magnétique. Par contre, ce modèle ne fait pas la distinction entre les isolants et les métaux. Pour mieux comprendre les propriétés d'un matériau cristallin, il est nécessaire de généraliser le modèle de Sommerfeld de manière à tenir compte de la périodicité dans le cristal. Une conséquence directe de la généralisation du modèle de Sommerfeld est l'existence d'une bande interdite entre la bande de valence et la bande conduction.

Généralement, l'équation de Schrödinger pour une fonction d'onde à N particules dans un solide s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\Psi &= \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \Psi - \overbrace{Ze^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|}}^{(1)} \Psi \right) + \overbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}^{(2)} \Psi \\ &= E\Psi \end{aligned} \quad (I - 10)$$

où le terme (1) correspond au potentiel électrostatique attractif des noyaux aux positions \mathbf{R} et le second terme (2) représente les interactions des électrons entre eux.

Pour simplifier le problème, les potentiels des ions sont regroupés dans un premier temps dans un seul potentiel U_{ion} :

$$U_{ion}(\mathbf{r}) = -Ze^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|} \quad (I - 11)$$

Alors que le reste des électrons est décrit par une distribution continue de charges négatives de densité de charge ρ , ce qui résulte en une énergie potentielle de l'électron :

$$U_{\text{él}}(\mathbf{r}) = -e \int d\mathbf{r}' \rho'(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{I} - 12)$$

La contribution à la densité de charge totale d'un électron indépendant d'un niveau ψ_i est donc égale à :

$$\rho(\mathbf{r}) = -e \sum_i |\psi_i|^2 \quad (\text{I} - 13)$$

En posant $U = U_{\text{ion}} + U_{\text{él}}$, l'équation à un électron est obtenue:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi_i(\mathbf{r}) + U_{\text{ion}} \psi_i(\mathbf{r}) + \left[e^2 \sum_j \int d\mathbf{r}' |\psi_j|^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I} - 14)$$

Cette équation est également appelée équation de Hartree.

Dans l'approximation des électrons indépendants, les potentiels des ions et les interactions électron-électron sont représentés par un potentiel effectif à un électron. Il faut noter que si le cristal est parfaitement périodique, le potentiel effectif doit vérifier l'équation suivante :

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}) \quad (\text{I} - 15)$$

où, \mathbf{R} est le vecteur du réseau de Bravais.

Bloch a démontré que les états stationnaires des électrons dans un potentiel périodique ont la forme suivante :

$$\psi_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r}) \quad (\text{I} - 16)$$

où

$$u_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r}) \quad (\text{I} - 17)$$

Ceci signifie que, les états propres ψ peuvent être choisis sous forme d'ondes planes dont l'amplitude est modulée avec la périodicité du réseau.

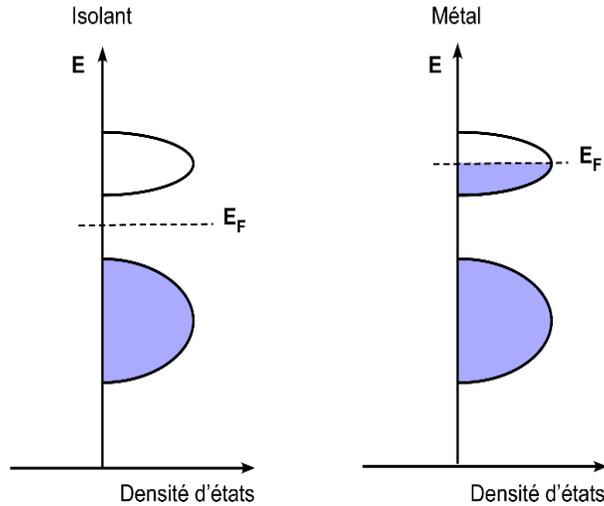


Figure I-3 : Diagramme des bandes d'énergie.

Beaucoup d'informations sur la structure des niveaux d'énergies électroniques peuvent être obtenues si l'équation (I-14) est traitée dans le cadre de la théorie des perturbations. Ceci requiert de considérer le potentiel effectif comme étant très faible afin de traiter comme une perturbation. De ces calculs découlent qu'il n'y a aucun état stationnaire de l'énergie pour les vecteurs d'ondes $k \rightarrow \pm \frac{\pi}{a}$ dans un réseau à une dimension. La présence d'un potentiel périodique faible engendre une bande interdite E_g de manière générale que les isolants sont caractérisés par l'apparition d'une bande d'énergie interdite entre le maximum de la bande (ou des bandes) remplie et le minimum de la bande (ou des bandes) vide la plus basse alors que les métaux sont caractérisés par au moins une bande partiellement remplie. Autrement dit, lorsque le niveau de Fermi se situe dans la bande interdite, le matériau est un isolant alors que quand le niveau de Fermi traverse une bande, le matériau possède les propriétés d'un métal, tel qu'il est illustré à la figure I-3.

Le modèle des électrons libres dans un cristal offre un bon aperçu sur les propriétés électriques et thermiques des matériaux. En plus, ce modèle permet de distinguer entre un

métal, un semi-conducteur et un isolant. Cependant, le modèle des électrons libre est incapable d'expliquer certains phénomènes comme la transition métal-isolant dite de Mott.

I.2 Transition métal-isolant dans les oxydes de métaux de transition

Il existe une catégorie de matériaux pour laquelle les interactions électron-électron jouent un rôle très important ce qui résulte en une incapacité des approches à un électron quasi-libre pour décrire la structure électronique d'un tel système.

Historiquement, De Boer et Verwey ont été les premiers à rapporter que l'oxyde de nickel (NiO) est métallique, étant donné que son niveau de Fermi se situe au milieu de la bande Ni-3d. Ce résultat pose un sérieux problème pour les méthodes de calcul basées sur l'approximation des électrons indépendants puisque le NiO est connu comme un isolant transparent ayant une bande interdite de quelques eV [14]. Au cours de la même année, Peiels a noté que le problème provient du fait que la répulsion coulombienne est négligée et suggère de traiter l'interaction électron-électron dans le cadre de l'approximation Hartree-Fock.

I.2.1 Transition de Mott-Hubbard

Le modèle de Mott est l'un des modèles les plus simples pour décrire les systèmes d'électrons corrélés avec un nombre restreint de paramètres. Ce modèle consiste à considérer que chaque site du réseau est occupé par un seul électron. En absence de la répulsion coulombienne par site, le recouvrement des niveaux énergétiques engendre une bande partiellement remplie. Par contre la bande est complètement remplie si chaque pair d'électrons ayant un spin total nul occupe un site du réseau. Lorsque l'énergie coulombienne par site est très importante, la bande peut être divisée en deux, ce qui résulte en une bande inférieure pleine où les sites sont simplement occupés et une bande supérieure vide où les sites sont doublement occupés. Ce système représente un isolant et est appelé isolant de Mott.

Les premiers modèles théoriques basés sur cette représentation ont été développés par Anderson et Hubbard. Ce dernier a introduit l'hamiltonien de Hubbard [15] :

$$\mathcal{H}_{\text{Hub}} = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (\text{I} - 18)$$

où le paramètre t correspond à l'intégrale de transfert des électrons entre les premiers sites voisins et représente aussi l'énergie cinétique impliquée lors du transfert d'un électron de spin σ sur un site j vers un autre site voisin i sans modifier son spin. L'opérateur $c_{j\sigma}^\dagger (c_{i\sigma})$ correspond à la création (annihilation) d'un électron de spin σ sur le site i , le second terme U décrit la répulsion coulombienne sur ce site indiquant le coût énergétique résultant de la double occupation d'un site par deux électrons de spin opposé et $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ représente l'opérateur nombre d'occupation du site i .

La transition métal-isolant de Mott-Hubbard est une transition de premier ordre qui résulte de la compétition entre l'énergie cinétique (ou la largeur de la bande W) et l'interaction électron-électron (ou l'énergie de la répulsion coulombienne U). La première tend à délocaliser les électrons et, par conséquent, un comportement métallique alors que, la seconde favorise leur localisation, et donc, un comportement isolant. La variation du rapport $\frac{U}{W}$ peut faire basculer le système dans un état électronique à un autre. Expérimentalement, ce changement peut par exemple s'effectuer en appliquant une pression hydrostatique ou encore une pression chimique interne (en substituant des atomes) comme c'est le cas pour le $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ [16].

I.2.2 Structure électronique des oxydes de métaux de transition

Les niveaux d'énergies 3d d'un atome de métal de transition (TM) isolé sont cinq fois dégénérés. Lorsque celui-ci est placé au centre d'un octaèdre d'oxygène, sa dégénérescence est levée par le champ cristallin anisotrope lié à la présence des atomes adjacents. La figure I-4 schématise cette influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergies 3d.

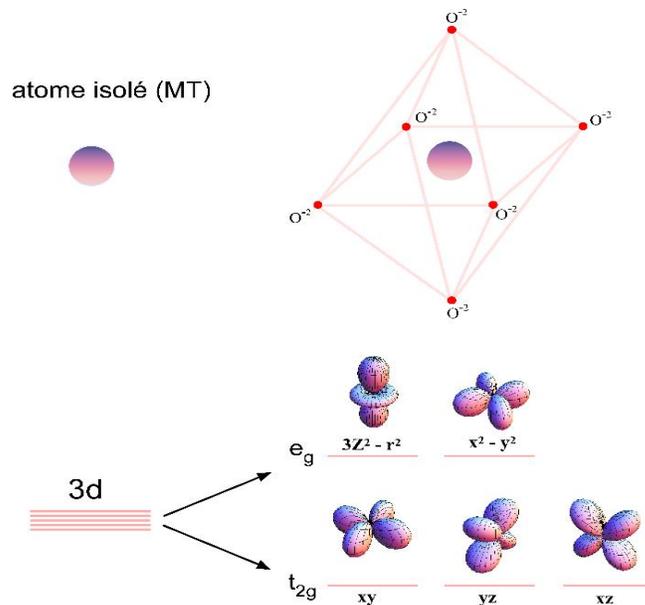


Figure I-4 : Effet du champ cristallin sur les orbitales 3d en symétrie octaédrique. Il y a une levée de la dégénérescence et l'apparition des niveaux e_g et t_g .

Les états d'énergie 3d se séparent en deux bandes :

- La bande triplement dégénérée t_{2g} correspond aux orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} et dont les lobes pointent entre les ligands, ceci fait en sorte qu'un électron occupant une de ces orbitales subit une faible répulsion, l'énergie de ces orbitales est donc diminuée.
- La bande doublement dégénérée e_g correspondant aux orbitales $d_{x^2-y^2}$ et $d_{3z^2-r^2}$ et dont les lobes pointent vers les ligands telle que la répulsion électronique est très forte, et l'énergie de ces orbitales est donc augmentée.

Il faut noter que toute distorsion de la symétrie octaédrique entraîne à nouveau la levée de la dégénérescence des bandes e_g et t_{2g} . Généralement, la structure électronique des bandes dépend fortement de la symétrie autour de l'ion du métal de transition et du nombre d'électrons de l'ion, i.e. du numéro atomique Z de l'élément et de son état d'oxydation. En

effet, pour les métaux de transition dits légers, tels que Ti, V et Cr, le niveau de Fermi croise la bande t_{2g} . Par contre, pour les métaux de transitions lourds tels que Cu et Ni, les états de la bande t_{2g} sont entièrement occupés et le niveau de Fermi traverse la bande e_g . En conséquence, les niveaux d'énergie des orbitales O_{2p} changent selon l'élément de métal de transition. Dans les oxydes par exemple, les niveaux d'énergie des orbitales 3d et les orbitales O_{2p} se rapprochent au fur et à mesure que la masse atomique du métal de transition augmente. En effet, le potentiel chimique des électrons d diminue et se rapproche de celui des orbitales O_{2p} , ce qui donne lieu à une forte hybridation entre les électrons d et 2p du ligand pour les éléments lourds. En revanche, pour les oxydes de métaux de transition légers, les états 2p de l'oxygène sont éloignés des états 3d du métal. Les électrons de ces états ne sont donc pas fortement hybridés.

I.2.3 Modèle Zaanen-Sawatzky-Allen

Tel que mentionné précédemment, les orbitales p des atomes d'oxygène jouent un rôle crucial dans la structure électronique près du niveau de Fermi. L'écart d'énergie entre la bande 3d du métal de transition et la bande 2p d'oxygène ($\Delta = |\varepsilon_d - \varepsilon_p|$) diminue avec l'augmentation du numéro atomique du métal de transition. Par conséquent, les deux bandes inférieures et supérieures de Hubbard se rapprochent de la bande O_{2p} . Le rapport entre les paramètres U et Δ est donc la caractéristique permettant déterminer la structure électronique d'un système d'électrons fortement corrélés.

La figure I-5 (a) illustre la structure électronique d'un système pour lequel $\Delta > U$, la bande O_{2p} est donc située en dessous de la bande inférieure de Hubbard. Lorsque la largeur de la bande du métal de transition W est plus large que l'énergie coulombienne par site U, les bandes inférieure et supérieure de Hubbard forment une seule bande partiellement remplie, et le système a un comportement métallique. En revanche, si $U > W$ les bandes supérieure et inférieure de Hubbard sont séparées par une bande interdite et le système a un comportement isolant. Ce type d'isolant de Mott est appelé un isolant de Mott-Hubbard. Le transfert d'électrons s'effectue entre les orbitales d – d voisins i.e $d_i^n d_j^n \leftrightarrow d_i^{n-1} d_j^{n+1}$, où d_i, d_j désignent les sites du métal de transition.

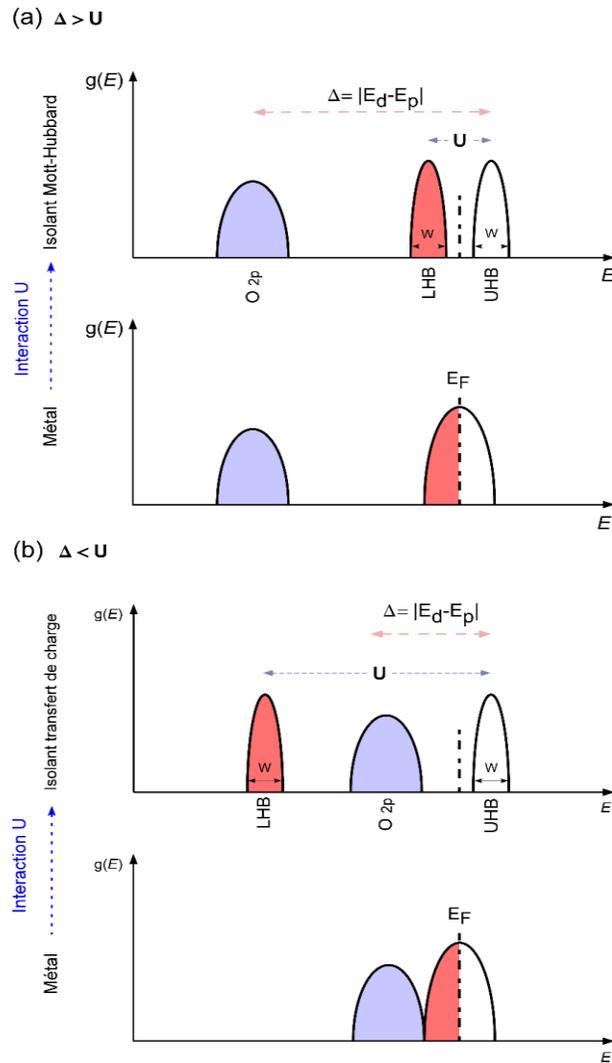


Figure I-5 : Structure électronique (a) isolant de Mott-Hubbard et (b) isolant de transfert de charge et leurs phases métalliques correspondants.

La structure électronique d'un système pour lequel $\Delta < U$ est présentée à la figure I-5 (b). Dans ce cas, la bande 2p d'oxygène est située entre les deux bandes d'Hubbard. Le transfert des charges s'effectuera donc entre la bande O_{2p} et les états 3d inoccupés de l'ion métallique, i.e $d_i^n \leftrightarrow d_i^{n+1}L$ où L dénote un trou dans la bande O_{2p} du ligand. Les isolants de ce type sont appelés isolants de transfert de charge.

C'est à partir cette approche que Zaanen, Sawatzky et Allen (ZSA) ont pu décrire de façon satisfaisante l'influence de Δ et U sur la structure électronique et qu'ils ont pu établir un diagramme théorique pour une large gamme de métaux de transition 3d en fonction de ces deux paramètres. Ce diagramme est présenté à la figure I-6.

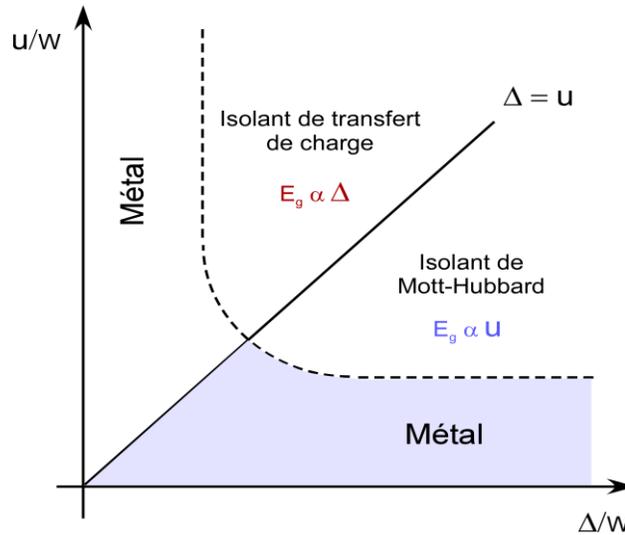


Figure I-6 : Diagramme de Zaanen-Sawatzky-Allen.

Pour $\frac{U}{W} > \frac{\Delta}{W}$, la bande O_{2p} du ligand est localisée entre les bandes inférieure et supérieure de Hubbard et la bande interdite est donnée par la différence entre le minimum de la bande supérieure de Hubbard et le maximum de la bande O_{2p} . Elle est proportionnelle à l'énergie de transfert de charge Δ comme c'est le cas pour les oxydes NiO, FeO et LaMnO₃ [17].

Si $\frac{U}{W} < \frac{\Delta}{W}$, la bande interdite sépare les bandes inférieure et supérieure de Hubbard et l'énergie d'interaction coulombienne U détermine la largeur de la bande interdite entre les deux bandes de Hubbard. Il s'agit alors d'un isolant de Mott-Hubbard. Sur la figure I-6, une droite $U = \Delta$ sépare les régimes de Mott-Hubbard et le transfert de charge et une zone métallique est présente au voisinage des axes $\frac{U}{W}$ et $\frac{\Delta}{W}$.

Ce diagramme constitue un bon point de départ pour interpréter les résultats obtenus à partir des méthodes spectroscopiques comme la photoémission et l'absorption et ainsi déterminer les paramètres caractéristiques de la structure électronique.

I.3 Les nickelâtes de terres rares

I.3.1 Propriétés structurales

Du point de vue cristallographie [18], les nickelâtes de terres-rares $RNiO_3$ où $R = Lu, \dots, Pr$ ont une structure pérovskite distordue orthorhombique, dérivée de la structure pérovskite idéale qui est cubique (groupe d'espace $P_{m\bar{3}m}$) et dont la formule chimique générale est ABX_3 . Ces composés se caractérisent par un réseau cubique simple d'octaèdres BX_6 liés par leurs sommets. Le cation A s'intègre parfaitement au centre de cette structure pérovskite idéale, si seulement si la condition $d_{A-X} = d_{M-X} * \sqrt{2}$ est satisfaite, où d désigne la longueur des liaisons entre deux ions. X correspond à l'oxygène O ce qui assure la neutralité électrique de ces composés.

Le degré de distorsion de la structure peut être quantifié en utilisant le facteur de tolérance [19], qui est défini comme :

$$t = \frac{d_{A-X}}{d_{M-X} * \sqrt{2}} \quad (I - 19)$$

Pour un petit cation A ($t < 1$), les octaèdres BX_6 s'inclinent pour combler l'espace interstitiel supplémentaire, de sorte que les ions d'oxygène sont très proches des sites A. Ces rotations réduisent la symétrie de la structure cristalline par rapport à la structure idéale, et l'angle de liaison B-O-B devient inférieur à la valeur idéale de 180° . En conséquence, le chevauchement entre les orbitales 3d de l'atome B et les orbitales 2p du cation O est réduit, ce qui minimise également la probabilité du transfert des porteurs de charges dans la bande de conduction.

La figure I-7 présente la variation des paramètres de maille de la série $RNiO_3$ en fonction du facteur de tolérance t. Elle démontre que la distorsion orthorhombique prend de l'ampleur

lorsque le rayon atomique de R diminue et que celle-ci est stable à partir de $t \approx 0,851$ (atome Lu) à $t \approx 0,925$ (atome Pr).

Pour l'ensemble de la série, la liaison Ni-O est quasiment invariable. Ainsi, les octaèdres NiO₆ peuvent être considérés comme des corps très rigides et la distorsion de la structure s'effectue donc via leur rotation.

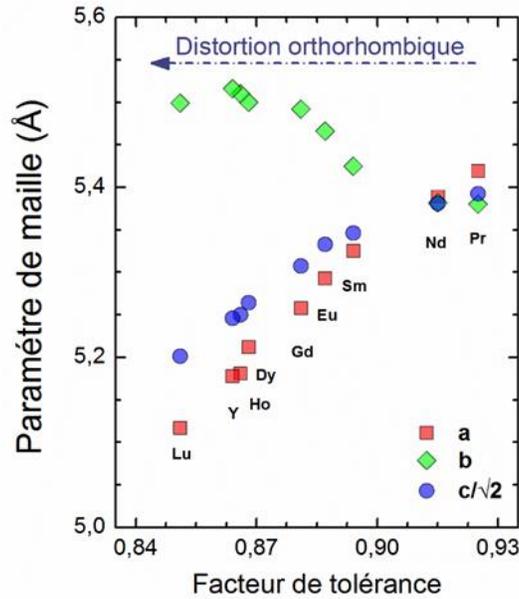


Figure I-7 : Évolution des paramètres de maille en fonction du facteur de tolérance t pour la série RNiO₃.

La maille orthorhombique de la série RNiO₃ peut également se décrire dans une configuration pseudo-cubique à partir des relations suivantes (voir la figure I-8) :

$$a_c = \frac{c_o}{2} \quad (I - 20)$$

$$b_c = \frac{\sqrt{a_o^2 + b_o^2 - 2a_o b_o \cos \gamma_o}}{2} \quad (I - 21)$$

$$c_c = \sqrt{\frac{a_o^2 + b_o^2 - 2b_c^2}{2}} \quad (I - 22)$$

$$\alpha_c = \arccos\left(\frac{b_c^2 + c_c^2 - a_o^2}{12b_c c_c}\right) \quad (I - 23)$$

où a_c , b_c , c_c , et α_c sont les paramètres de maille et l'angle d'inclinaison de la cellule unitaire pseudo-cubique respectivement et les paramètres a_o , b_o , c_o , et γ_o représentent les paramètres de maille et l'angle d'inclinaison de la maille orthorhombique distordue.

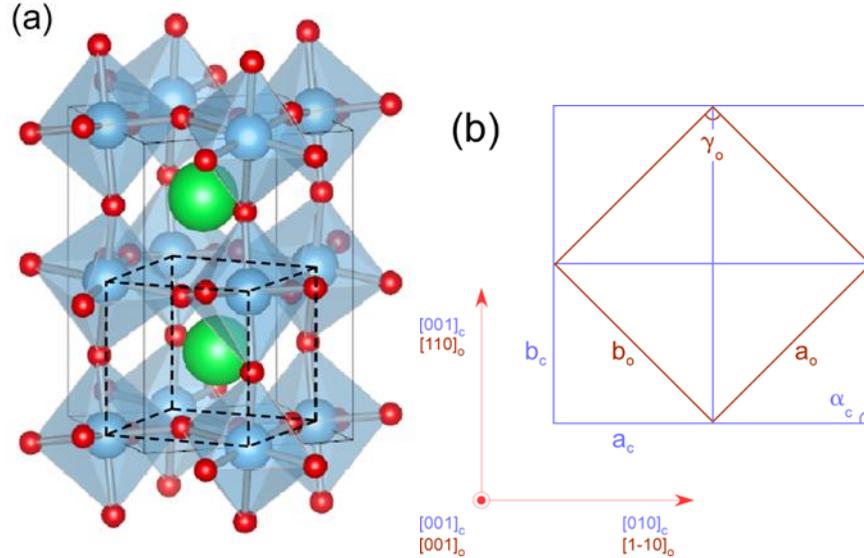


Figure I-8: (a) Relation entre la maille orthorhombique et la maille pseudo-cubique. (b) Projection dans le plan (a_o , b_o) montrant la relation entre les paramètres de maille orthorhombique (a_o , b_o) et ceux de la maille pseudo-cubique a_c et b_c .

La structure orthorhombique de RNiO_3 est généralement approximée dans la littérature par une maille pseudo-cubique [20] pour laquelle :

$$a_c \approx \frac{a_o}{\sqrt{2}} \approx \frac{b_o}{\sqrt{2}} \approx \frac{c_o}{2} \quad (\text{I} - 24)$$

I.3.2 Propriétés électriques et magnétiques

La valence du Ni ($3d^7$) dans un composé de type RNiO_3 est +3 avec une configuration électronique $t_{2g}^6 e_g^1$. Les niveaux t_{2g} sont entièrement remplis alors que la bande e_g est

occupée par un seul électron. En principe, le Ni^{3+} devrait être un ion de type *Jahn-Teller* comme c'est le cas du Mn^{3+} dans LaMnO_3 [21], ce qui augmente la dégénérescence des niveaux e_g . Toutefois, aucune modification de l'octaèdre NiO_6 pendant la transition n'a été observée.

Les figures I-9 (a) et (b) résument respectivement les températures de transitions électrique (T_{MI}) et magnétique (T_{N}) des composés de la série RNiO_3 en fonction du facteur de distorsion et de l'angle de liaison Ni-O-Ni.

Les composés de la série RNiO_3 ont un comportement métallique paramagnétique, isolant paramagnétique ou isolant antiferromagnétique, et ce, en fonction de la température. Les composés à base des plus petites terres rares, du Lu au Sm et dont les structures sont très distordues, possédant un facteur de tolérance t variant de 0,851 à 0,894. Ces matériaux montrent une transition paramagnétique-antiferromagnétique où la température de la transition magnétique T_{N} augmente avec la taille de l'atome de terre rare. Cependant, la température de la transition métal-isolant T_{MI} de ces matériaux augmente avec la diminution du rayon atomique de R^{3+} . En autres termes, les éléments de la série RNiO_3 les plus distordus présentent les températures T_{MI} les plus élevées. Il faut noter les différentes transitions magnétiques et électriques s'effectuent à des températures différentes.

Les composés nickelât de néodyme (NdNiO_3) et nickelât de Praséodyme (PrNiO_3), pour lesquels le facteur de tolérance t possède des valeurs de 0,915 et 0,925, respectivement présentent des transitions paramagnétique-antiferromagnétique et métal-isolant à la même température ($T_{\text{N}} = T_{\text{MI}}$). De plus, la température T_{MI} augmente au fur et à mesure que le facteur t diminue.

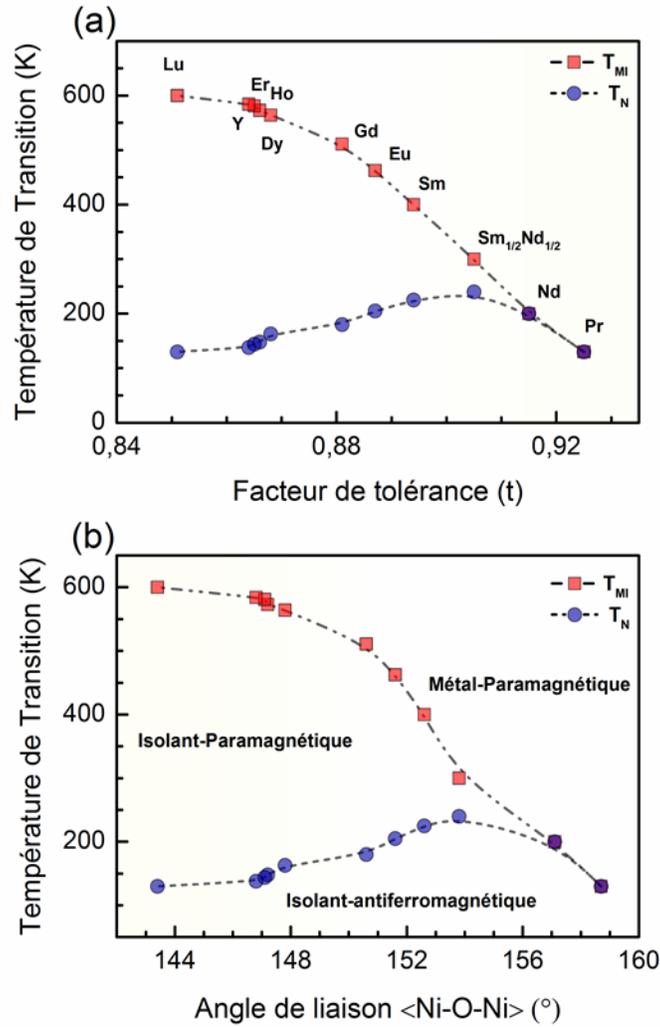


Figure I-9: Températures de transition et magnétiques en fonction (a) du facteur de tolérance (t) et (b) de l'angle de liaison Ni-O-Ni.

La dépendance de la température T_{MI} par rapport au degré de distorsion de la structure t (la taille du cation terre-rare) est importante. Lorsque le facteur t diminue, les octaèdres NiO_6 sont de plus en plus déformés et la valeur de l'angle d'inclinaison Ni-O-Ni diminue. Par conséquent, il y a une réduction du degré de recouvrement entre les bandes de 2p de l'oxygène et 3d du nickel ce qui favorise la phase isolante par rapport à la phase métallique.

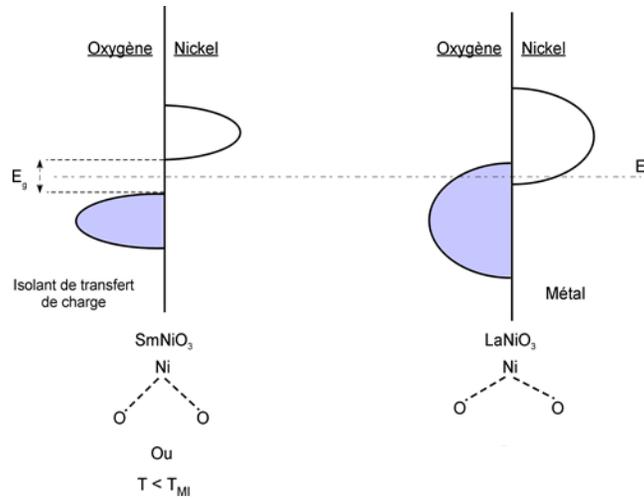


Figure I-10: Schéma illustrative la relation entre l'angle d'inclinaison Ni-O-Ni et l'occupation des orbitales.

Selon le modèle ZSA, l'état isolant des composés $RNiO_3$ devrait être classé comme un isolant à transfert de charge. Les premières mesures électriques, magnétiques et structurales rapportées par Torrance et al [22] indiquent que la transition électrique est accompagnée par une légère augmentation du volume de la maille de 0,2% à la température T_{MI} due à l'augmentation des liaisons Ni-O et de l'angle d'inclinaison Ni-O-Ni. Des mesures électriques et cristallographiques sous pression hydrostatique ont confirmé le rôle très important de ces deux paramètres sur la transition MI. En effet, la pression appliquée réduit la longueur de la liaison Ni-O et augmente l'angle Ni-O-Ni, ce qui réduit la bande interdite E_g et la température de transition T_{MI} et stabilise la phase métallique. Cet effet été observé pour le $PrNiO_3$ [23], est assimilé à un contrôle de la largeur de bande (voir la figure I-10). Ces mesures préliminaires ont permis de conclure que la variation des distances Ni-O et des angles Ni-O-Ni ne modifie pas la symétrie orthorhombique. Par contre, de récentes études de diffraction de neutrons sur les céramiques les plus distordues ($Lu \rightarrow Dy$) [24], révèlent l'existence d'une transition structurale au cours de la transition MI. À haute température, la structure est orthorhombique ($Pbnm$) tandis qu'elle est monoclinique ($P2_{1/n}$) à la basse température. Une caractéristique importante de la structure monoclinique est la présence de deux sites non équivalents (chimiquement et cristallographiquement) qui alternent dans les trois directions de l'espace de sorte que chaque octaèdre NiO_6 est lié à six octaèdres et vice versa. L'origine et la nature exacte de ces deux sites non-équivalents est toujours discutée

dans la littérature. Plusieurs groupes de recherche [25,26,27] suggèrent un modèle de mise en ordre des charges dans le sous réseau de nickel de type (voir figure I-11):

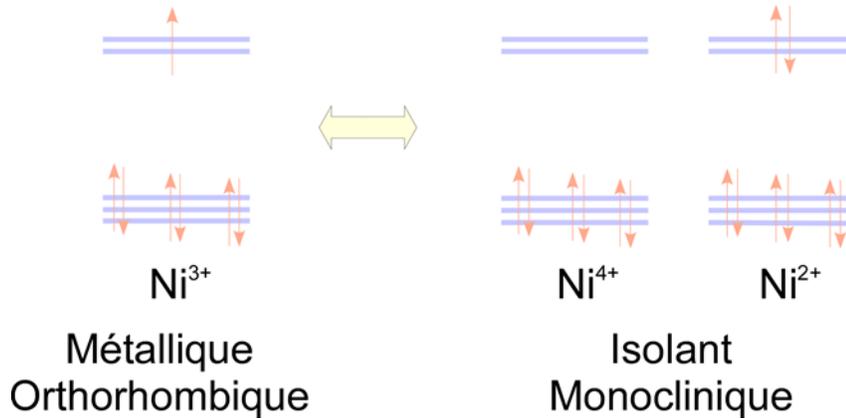


Figure I-11: Représentation schématique de l'ordre des charges sur le sous réseau du nickel.

La relation directe entre la longueur de la liaison et la charge ionique a été exploitée par Garcia-Munoz et ses collaborateurs pour estimer la fraction de charge délocalisée. Cette dernière est de l'ordre de $2\delta \sim 0,6$ pour les nickelâtes monocliniques [28]. La même transition structurale a été observée dans des couches minces de NdNiO_3 par spectroscopie Raman et diffraction électronique. Dans ce cas, la fraction de charge est de l'ordre de $2\delta \sim 0,45$ [29].

I.3.3 Effets des contraintes

La cristallisation de la structure pérovskite RNiO_3 nécessite du nickel trivalent (+III), ce qui n'est généralement possible qu'à des pressions et des températures très élevées. Les premières poudres de la série RNiO_3 (R : Pr, ..., Y) ont été synthétisées par le groupe de Demazeau [30]. Ils ont fait réagir les oxydes R_2O_3 , NiO et KClO_3 dans une capsule de platine sous une pression *in-situ* de 60 kbar. Lacorre et al [31] ont par la suite fait réagir ces oxydes à 1000 °C sous une pression modérée de 200 bar d'oxygène pendant trois jours et furent les

premiers à observer une transition abrupte MI. Jusqu'à présent, les monocristaux massifs sont pratiquement inexistantes, les cristaux les plus épais étant de l'ordre de 100 μm .

Inspirés par ces travaux, J. F. Denatale et P.H. Kobrin ont élaboré par pulvérisation cathodique les premiers films de NdNiO_3 (NNO) avec de bonnes propriétés de commutation électrique. Un substrat monocristallin de LaAlO_3 (LAO) a été utilisé pour permettre une croissance épitaxiale et une étape de recuit sous haute pression d'oxygène a été nécessaire pour synthétiser la phase pérovskite [32]. Cette technique de dépôt a été reprise par Laffez et al dans le but de synthétiser des couches minces de NNO sur d'autres substrats pérovskites comme le SrTiO_3 (STO) et le NdGaO_3 (NGO) mais également sur des gouffres de Si [33,34,35]. Les premières synthèses de couches minces de nickelâtes de terres rares sans avoir recours à un recuit à haute pression d'oxygène ont été réalisées par ablation laser [36], pulvérisation cathodique [37] et dépôt chimique en phase vapeur (MOCVD) [38]. La possibilité de déposer des films de RNiO_3 à basse pression est attribuable plusieurs facteurs, le plus important étant le *template effect* du substrat pérovskite. À la surface de ce dernier, les atomes constituant la couche s'alignent avec ceux du substrat ce qui favorise la croissance de la phase pérovskite [20]. La contrainte épitaxiale induite par le substrat peut donc agir comme une pression similaire à celle utilisée pour la synthèse des céramiques massives [38].

Plusieurs chercheurs se sont intéressés à étudier l'effet des contraintes interfaciales sur la transition MI. Cependant, le rôle de ces contraintes sur les propriétés électriques n'est pas totalement compris jusqu'à ce jour. Tiwari et al [39] ont constaté que la température T_{MI} des couches minces NdNiO_3 (NNO) diminue quel que soit le type de contraintes à l'interface (compressives ou tensives). Par contre, Laffez et al [35] ont remarqué que le comportement de la résistivité des couches minces de NNO déposées sur NdGaO_3 (+1,1%) et LAO (-0,45 %) est semblable bien que le désaccord paramétrique entre la couche et le substrat soit très différent pour ces deux substrats. Par contre, sur le substrat de STO (+2,57%), la transition MI est moins abrupte avec une température T_{MI} de l'ordre de 140K. Dans le même contexte, plusieurs études ont été menées pour caractériser l'effet des contraintes sur la transition MI des couches minces de NNO. Ces études concluent que la température de transition MI diminue fur et à mesure que les contraintes compressives augmentent. Pour des valeurs plus élevées, la transition MI est entièrement supprimée et la

phase métallique est stabilisée [40,41]. Les contraintes compressives redresseraient l'angle d'inclinaison Ni-O-Ni ce qui augmentera le chevauchement des orbitales 3d et 2p et favorisera la phase métallique.

Il est difficile de clairement d'établir un lien entre la transition MI et les contraintes interfaciales à cause de la relaxation de ces dernières. Celle-ci est non seulement assurée mécaniquement par la formation de dislocations, mais aussi chimiquement *via* des lacunes d'oxygène, ce qui peut influencer le degré de distorsion de la structure ainsi que la transition MI.

Les travaux de Conchon et al [42,43] illustrent parfaitement cette problématique. Ils se sont intéressés à l'analyse de la relation entre l'état des contraintes de couches mince de SNO et leur transition MI. Ils ont constaté que la couche SNO déposée sur LAO (-0,26 %) présente une transition de phase MI à 400 K. En revanche, la résistivité électrique de la couche de SNO sur STO (+2,7 %) est plus élevée que dans de cas du SNO/LAO et est une fonction décroissante entre 298 K (25 °C) et 598 K (325 °C). Ces mesures indiquent que le changement des contraintes induites tensives à compressives par les substrats affecte fortement la transition MI des couches de SNO. Conchon et al [44,45] suggèrent que les contraintes tensives dans le plan de l'interface SNO/STO induisent un changement progressif du degré d'oxydation de Ni³⁺ vers Ni²⁺. Ce changement est accompagné par la création des vacances d'oxygène principalement à proximité de l'interface, ce qui induit un gradient de déformation verticale au sein des couches de SNO déposées sur STO. Ils concluent donc que la relaxation de contraintes affecte le degré d'inclinaison des octaèdres NiO₆ de la même façon que la température ou la nature du cation de terres-rares.

Aydodou et al [46], se sont intéressés à caractériser l'influence de la nature du substrat sur les propriétés électriques de couches minces de SNO déposées sur différents substrats comme LAO (-0,26 %), SLAO (-1,2 %), STO (+2,7 %), Al₂O₃ et Si. Les résultats obtenus à partir des mesures de résistivité électrique indiquent que la température MI décroît avec l'augmentation de la contrainte compressive. La même tendance a été observée pour des couches minces synthétisées par Bruno et al [47]. Pour une couche de SNO déposée sur STO, aucune transition MI n'a été observée et la résistivité est décroissante avec l'augmentation de la température. Ce résultat est en accord avec les résultats de Conchon et al. Par contre,

pour le SNO sur Si, la mesure de la résistivité révèle la présence d'une transition MI à 455 K (182 °C) et ce, malgré le fait que les contraintes tensives dans le plan de l'interface SNO/Si sont très importantes en comparaison à celles de l'interface SNO/STO.

Chapitre II. Techniques de Synthèse, et de Caractérisation des couches minces de RNiO_3 ($\text{R}=\text{Sm}$; $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}$).

Dans ce chapitre, nous décrirons les différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail. En premier lieu, nous présenterons les méthodes de préparation des substrats et la technique d'ablation laser pulsée pour la synthèse des couches minces. Ensuite, nous exposerons les différentes techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation de ces couches.

II.1 Préparation des substrats

Dans ce qui suit, nous allons présenter différentes méthodes de préparation des substrats. Cette étape est cruciale pour obtenir une bonne adhérence des dépôts, et par conséquent des couches minces de qualité.

II.1.1 Substrat de SrTiO_3

Le substrat de SrTiO_3 (STO) utilisé dans ce travail est un monocristal orienté selon la famille de plan (001) avec une rugosité de surface de l'ordre de 0,5 nm. La première étape de préparation consiste à nettoyer la surface du substrat à l'acétone dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes, puis dans l'isopropanol pour la même durée. À ce stade, la terminaison de la surface du substrat est de type SrO et TiO_2 . Pour obtenir une terminaison purement TiO_2 et uniforme, nous avons utilisé une recette déjà établie [48,49] qui consiste à nettoyer le substrat de STO à l'eau distillée dans un bain à ultrasons pour une durée de 10 minutes. Au cours de ce traitement, les terminaisons de type SrO forment un composé d'hydroxyde de strontium $\text{Sr}(\text{OH})_x\text{H}_2\text{O}$, tandis que les terminaisons de type TiO_2 sont chimiquement très stables dans l'eau et restent inchangées. Puisque le composé $\text{Sr}(\text{OH})_x\text{H}_2\text{O}$ se dissout dans les solutions acides, le substrat est immergé dans une solution acide fluorhydrique tamponné au fluorure d'ammonium (NH_4F : $\text{HF}=6 :1$) pour une durée de 30 secondes. Ensuite, le substrat de STO est rincé à l'eau distillée et séché sous un jet d'azote. Afin d'enlever les résidus

laissés lors des étapes précédentes et de bien cristalliser la surface, un recuit est effectué à 1000 °C sous une atmosphère d'oxygène pendant 30 minutes. La figure II.1 présente une image de microscopie à force atomique (AFM) d'un substrat de STO traité. Une structure lisse est observée (rugosité de la surface RMS~ 1,1 Å).

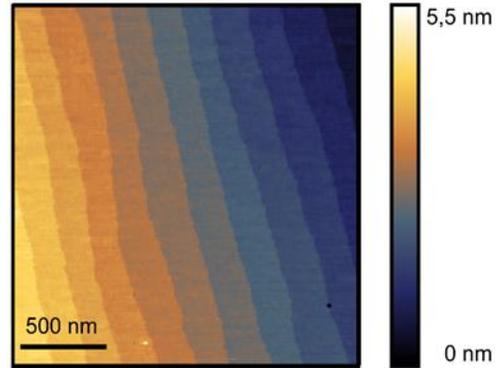


Figure II-1: Image AFM de la surface d'un substrat de STO traité.

La hauteur de ces marches est de $\sim 3,9 \text{ \AA}$, ce qui correspond au paramètre de maille de la structure pérovskite de STO.

II.1.2 Substrat de LaAlO_3

Selon la littérature, il y a deux étapes très importantes pour obtenir une terminaison spécifique (probablement La_2O_3) d'un substrat de LaAlO_3 (LAO) orienté (001). La première étape consiste à nettoyer le substrat à l'eau chaude et la deuxième à le recuire pendant 12 heures à 1100 °C sous atmosphère d'oxygène pour obtenir des marches bien définies à la surface [50]. Tel que le montre la figure II.2, la surface est constituée de terrasses atomiques, dont la largeur moyenne est de 140 nm.

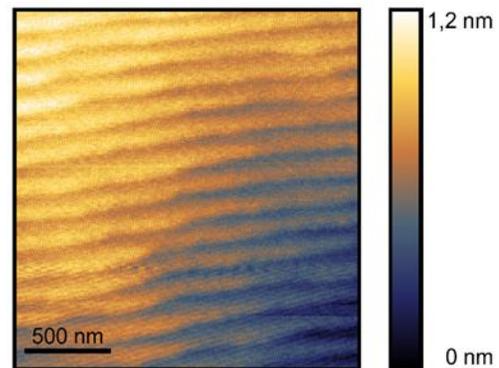


Figure II-2: Image AFM de la surface d'un substrat de LaAlO_3 traité.

II.1.3 Substrat de SrLaAlO₄

Le substrat de SrLaAlO₄ (SLAO) utilisé dans ce travail, est monocristallin orienté selon la famille de plan (001). Nous avons utilisé les solvants organiques comme l'acétone et isopropanol afin d'éliminer toute impureté à la surface. La figure II.3 montre la topographie de la surface d'un substrat de SLAO. Il s'agit d'une surface très lisse avec une rugosité de 54 pm.

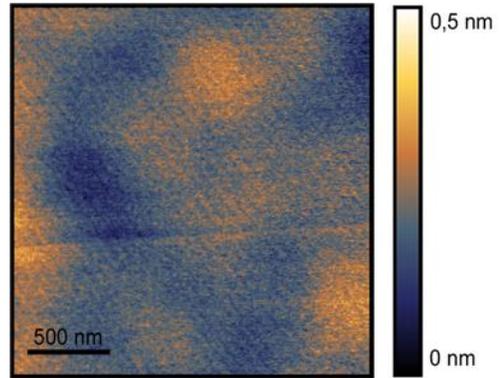


Figure II-3 : Image par AFM de la surface du substrat de SrLaAlO₄.

II.2 Ablation laser pulsé

Dans le but de déposer des couches minces de très haute qualité, nous avons recours à l'ablation laser pulsée (connue sous l'acronyme anglais *PLD* pour *Pulsed Laser Deposition*). Il s'agit d'une technique de dépôt en phase vapeur. Des impulsions laser, ayant une durée de 15 ns, sont focalisées sur un matériau cible placée dans une enceinte sous vide. Lorsque la cible est irradiée avec une fluence supérieure au seuil d'ablation, la matière est sublimée, ionisée et accélérée loin de la surface de la cible de sorte qu'une plume de plasma est formée. L'expansion de cette dernière est anisotrope, adiabatique et quasi-normale à la surface de la cible.

La matière ablatée vient se condenser sur un substrat placé vis-à-vis de la cible tel qu'illustré à la figure II.4. Plusieurs paramètres peuvent modifier les propriétés de la plume et donc les caractéristiques du dépôt. Par exemple, lorsque la pression à l'intérieur de la chambre

augmente, l'énergie cinétique des espèces ablatées est réduite et peut atteindre des valeurs inférieures à 1 eV [51], minimisant les défauts de surface lors de la croissance de la couche.

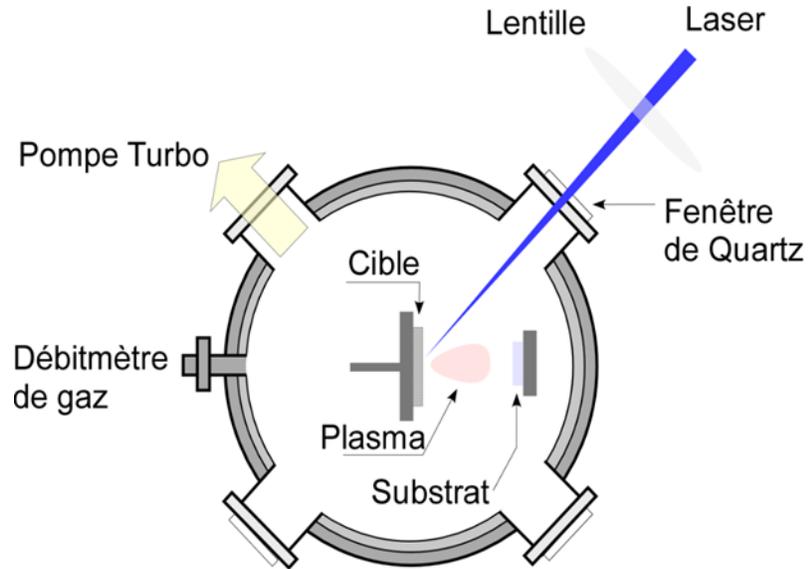


Figure II-4: Principe de l'ablation laser pulsé.

Dans le cas des oxydes, l'introduction d'oxygène dans la chambre est indispensable pour obtenir la stœchiométrie désirée dans la couche. Ceci est dû au fait que la stabilité thermodynamique de la phase détermine la pression d'oxygène nécessaire pour la croissance de celle-ci. L'homogénéité du dépôt dépend pour sa part fortement de la taille de la plume. En effet, la distribution en épaisseur de la couche déposée est non-uniforme en raison de la nature unidirectionnelle de la plume et de la distribution angulaire du flux des particules en $\cos^n(\theta)$ où θ est l'angle d'éjection de la matière par rapport à la normale à la cible [52]. Cependant, pour une plume confinée et un substrat en rotation pendant le dépôt, nous arrivons à obtenir des films de même épaisseur sur une surface de $1 \times 1 \text{ cm}^2$.

Les paramètres du laser (fluence, fréquence, longueur d'onde) conditionnent l'extension spatiale et la vitesse des espèces éjectées. Lorsque la matière ablatée arrive à la surface du

substrat, elle forme des adsorbats aussi appelés ad-atomes et plusieurs processus physico-chimiques peuvent alors se produire [53,54].

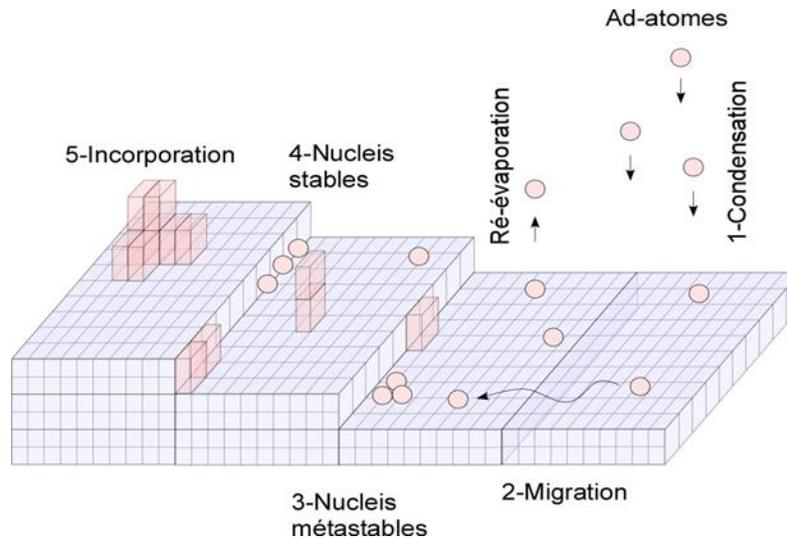


Figure II-5 : Chronologie des mécanismes en jeu lors de la nucléation et de la croissance d'un film mince (1-Condensation, 2-Migration, 3-Nucleis métastables, 4- Nucleis stables et 5- Incorporation).

Il existe deux processus d'adsorption, la physisorption et la chimisorption, qui se distinguent par le type de force qui relie les atomes incidents à la surface du substrat. Dans le processus de physisorption, les particules gardent leur identité initiale et elles sont liées à la surface par les forces de Van-Der-Waals. Il n'y a donc pas de transfert électronique entre la surface et l'atome adsorbé. Lorsqu'il y a un transfert électronique on parle d'un processus de chimisorption. Dans ce cas, les ad-atomes forment des liaisons chimiques avec les atomes déjà présents à la surface. Si l'énergie thermique est supérieure à l'énergie d'adsorption, les ad-atomes migrent à la surface et interagissent entre eux pour former des nucleis métastables. Dans le cas contraire, ils repassent en phase vapeur par désorption. À partir d'une certaine taille critique, les nucleis deviennent stables et s'incorporent sur le réseau cristallin du substrat ou de la couche en croissance. La figure II-5 résume les différentes étapes de la nucléation et de la croissance d'un film mince.

La diffusion des atomes en surface joue un rôle primordial dans la croissance épitaxiale et plusieurs modèles ont été proposés pour décrire leur cinétique de migration. La majorité de

ces modèles sont basés sur deux paramètres fondamentaux : le temps moyen de résidence d'un atome en surface τ et son coefficient de diffusion \mathcal{D} .

Le temps moyen de résidence correspond à l'intervalle de temps entre la condensation et la ré-évaporation ou l'incorporation. Il est défini par l'équation suivante :

$$\tau = \frac{1}{\nu_0} e^{\frac{E_a}{k_B T}} \quad (\text{II} - 1)$$

où ν_0 , E_a et T correspondent respectivement à la fréquence de vibration de l'ad-atome pour la désorption, l'énergie d'adsorption et la température de la surface. Pendant ce temps de relaxation, les atomes se déplacent à la surface avec une mobilité. Celle-ci est exprimée par le coefficient de diffusion \mathcal{D} qui est fonction de la barrière d'énergie de diffusion E_D :

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}_0 e^{\frac{-E_D}{k_B T}} \quad (\text{II} - 2)$$

avec \mathcal{D}_0 le coefficient de diffusion propre.

La diffusion doit être suffisamment importante pour que chaque atome atteigne une position d'équilibre.

D'une façon générale, quatre modes de croissance sont définis en fonction des énergies libres de surface du substrat, du film épitaxié et de l'interface film-substrat. La formation d'un nucléi avec une taille supérieure à la taille critique est considéré comme un solide continu avec une hauteur bien définie et correspond à une variation de l'énergie libre. Lorsque l'énergie libre totale du système (film + interface) est inférieure à l'énergie libre de la surface du substrat, la croissance se déroule couche par couche de manière bidimensionnelle (2D). Ce mode de croissance est appelé croissance de *Frank-Van der Merwe* [55] [Figure II.6. (a)]. Dans le cas où l'énergie nécessaire à la formation de la couche est très élevée par rapport à

l'énergie d'interface, la croissance s'effectue sous forme des îlots tridimensionnels (3D) selon un mode dit *Volmer Weber* [56] [voir la figure II.6. (b)]. La croissance *Stranski-Krastanov* [57] [voir la figure II.6. (c)] est un mode de croissance intermédiaire entre les deux modes précédents. Puisque l'énergie de déformation élastique de la couche augmente avec l'épaisseur, la croissance est bidimensionnelle pour des épaisseurs inférieures à l'épaisseur critique (t_c) et le film est déposé sous contraintes. Pour des épaisseurs supérieures à t_c , les contraintes présentes se relaxent via la formation de dislocations et la croissance devient alors tridimensionnelle.

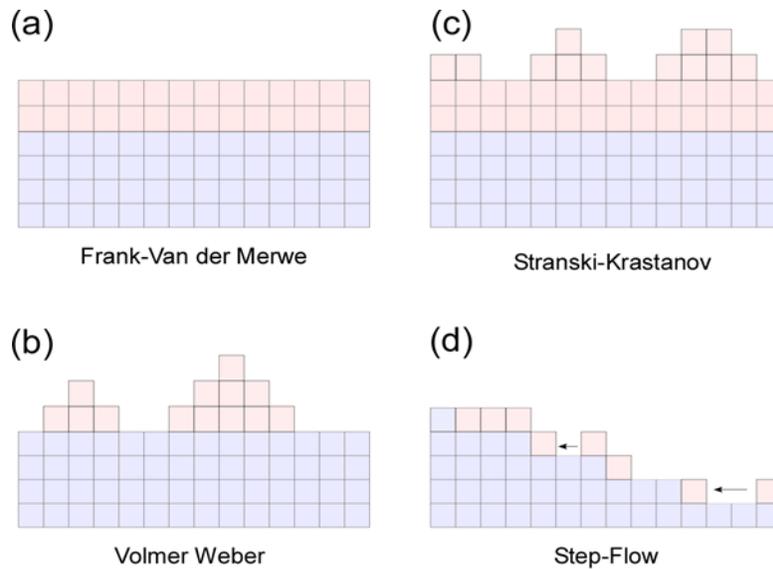


Figure II-6 : Représentation schématique des différents modes de croissance. (a) Frank-Van de Merwe, (b) Volmer Weber, (c) Stranski-Krastanov et (d) Step-flow.

Enfin, la figure II.6 (d) illustre le mode de croissance par propagation des marches (Step-flow). Lors de ce processus, les atomes atteignent rapidement les sites énergétiquement favorables en bordure des marches sans avoir le temps nécessaire pour interagir entre eux. La diffusion étant activée thermiquement, la croissance par propagation sera favorisée à température élevée et pour des taux de dépôt relativement faibles [58]. Généralement, les modes de croissance dépendent de la température du substrat, de la pression dans la chambre, de la densité de site de nucléation et de l'orientation du substrat. Pour la croissance

hétéroépitaxiale, le désaccord de maille entre la couche et le substrat est un autre facteur très important à considérer. Dans ce cas, les contraintes biaxiales engendrent une énergie élastique croissante avec l'augmentation de l'épaisseur.

II.3 Diffraction de rayons X

Des caractérisations structurales par diffraction de rayons X ($\theta - 2\theta, \phi$ -scan et carte du réseau réciproque) ont été réalisées pour déterminer la cristallinité de la couche mince, ses paramètres de maille et déterminer la relation d'épitaxie entre la couche mince et son substrat. La diffraction des rayons X (XRD, *X-Ray Diffraction*) est une technique non destructive permettant d'étudier des matériaux cristallisés. Elle est particulièrement utilisée pour l'analyse de couches minces épitaxiées. Lorsqu'un faisceau de rayons X est réfléchi par un cristal sous un angle θ (voir la figure II.7), des interférences constructives sont observées si la loi de Bragg est vérifiée :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{II} - 3)$$

Cette loi relie la distance interréticulaire (d_{hkl}) entre les plans diffractants, l'ordre de diffraction (n) et la longueur d'onde des rayons X incidents (λ).

Le diffractogramme $\theta - 2\theta$ d'une couche mince permet d'obtenir des informations sur la ou les phases cristallines présentes, leur orientation de même que sur la taille des cristallites. La position des pics permet de calculer la distance interréticulaire d_{hkl} de la phase cristalline à partir de la formule de Bragg.

Afin de vérifier la relation d'épitaxie entre le film et le substrat, nous avons réalisé des mesures ϕ -scan sur des plans non parallèles à l'interface. Pour le faire, le diffractomètre est positionné de façon à respecter les conditions de Bragg de la famille du plan cristallin étudiée et l'angle ϕ est balayé de 0° à 360° . De plus, des mesures ϕ -scan sur les plans équivalents du substrat permettent de connaître l'orientation des plans du film par rapport à ceux du substrat.

Par exemple pour une couche possédant une structure tétragonale déposée sur un substrat de type cubique, une croissance est dite “cube sur cube” si et seulement si les diffractogrammes $\theta - 2\theta$ du substrat et de la couche montrent tous les deux la même la famille de plan et si les pics sur les mesures ϕ -scan du film et du substrat se trouvent aux mêmes angles ϕ . Une épitaxie à 45° est également possible si tous les pics de la couche sont décalés de 45° par rapport à ceux du substrat.

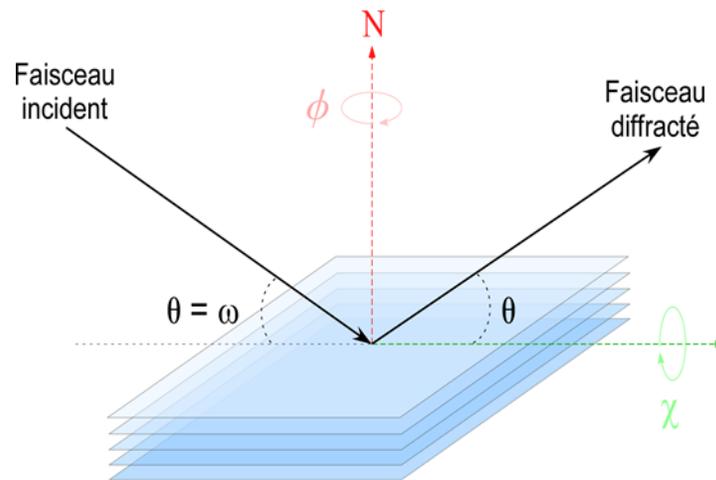


Figure II-7: Schéma représentatif d'un diffractomètre 4 cercles avec lequel des mesures $\theta - 2\theta$, des ϕ scans et des cartes de réseau réciproque peuvent être réalisées.

Dans le but de calculer les paramètres de maille hors plan et dans le plan pour des couches minces épitaxiées, nous avons balayé l'espace réciproque autour la réflexion voulue. La carte du réseau réciproque aussi nommée RSM (pour “*Reciprocal Space Mapping*”) est un ensemble de mesures $\theta - 2\theta$ pour différentes valeurs ω autour des réflexions symétriques $(00l)$ et asymétriques $(h0l)$ où (hkl) . Cette carte bidimensionnelle $(\omega, 2\theta)$ peut être représentée dans l'espace réciproque $(Q_{//}, Q_{\perp})$ selon les équations suivantes [59] :

$$Q_{//} = \sin \theta \sin(\omega - \theta) \quad (\text{II} - 4)$$

$$Q_{\perp} = \sin \theta \cos(\omega - \theta) \quad (\text{II} - 5)$$

Les paramètres de maille dans le plan ($a_{//}$) et hors plan (c_{\perp}) pour une réflexion ($h0l$) sont déterminés à partir des relations suivantes :

$$a_{//} = \frac{\lambda}{2} \frac{h}{Q_{//}} \quad (\text{II} - .6)$$

$$c_{\perp} = \frac{\lambda}{2} \frac{l}{Q_{\perp}} \quad (\text{II} - 7)$$

L'état de déformation d'une couche mince peut également être obtenu de façon très simple à partir des cartes de l'espace réciproque. Pour une couche sur un substrat, les réseaux cristallins de la couche et du substrat sont continus à travers l'interface dans l'espace direct, ceci donne lieu à un alignement des nœuds asymétriques de la couche et du substrat suivant la direction Q_{\perp} dans l'espace réciproque [voir la figure II.8 (a)] et l'interface est dite cohérente.

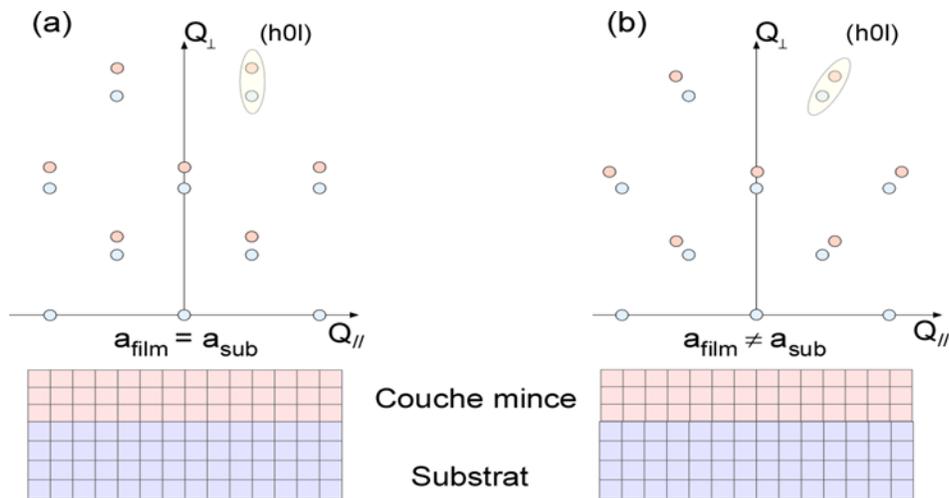


Figure II-8 : Représentation du réseau réciproque d'une couche et du substrat pour une réflexion [$h0l$] dans le cas d'une couche contrainte (a) et partiellement relaxée (b).

À partir d'une certaine épaisseur dite « critique », l'énergie élastique devient assez importante pour engendrer des dislocations à l'interface ou tout autre défaut capable de relaxer l'énergie élastique [60]. Par conséquent, les coordonnées ($Q_{//}$, Q_{\perp}) du nœud asymétrique de la couche

converge vers les positions du nœud d'une couche complètement relaxée [voir la figure II.8 (b)]. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un diffractomètre de type *X'Pert Pro MDR* de *PANalytical*. Ce système comprend une source à anticathode de Cuivre (la longueur d'onde principale est de l'ordre de 1,5406 Å) et un goniomètre 4-cercles dont les axes de rotation sont schématisés sur la figure II-7.

II.4 Mesures de résistivité électrique

Afin de caractériser la transition MI de nos échantillons, nous avons effectué des mesures de résistivité en fonction de la température. En premier lieu, nous avons utilisé la méthode de quatre pointes alignées. Cette dernière consiste à injecter du courant entre deux sondes et à mesurer la différence de potentiel entre deux autres sondes ce qui permet au final de mesurer la résistance surfacique de l'échantillon. La résistivité électrique d'une couche mince est calculée à partir de l'équation suivante [61] :

$$\rho = \frac{\pi}{\text{Ln}2} t \left(\frac{V}{I} \right) F \quad (\text{II} - 8)$$

où t est l'épaisseur de la couche, V est la différence de potentiel entre les sondes et I est le courant injecté. Le facteur de correction géométrique F dépend des dimensions de la couche et de la distance entre les sondes. La méthode des quatre pointes a été utilisée pour des échantillons de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ entre 233 K et 473 K.

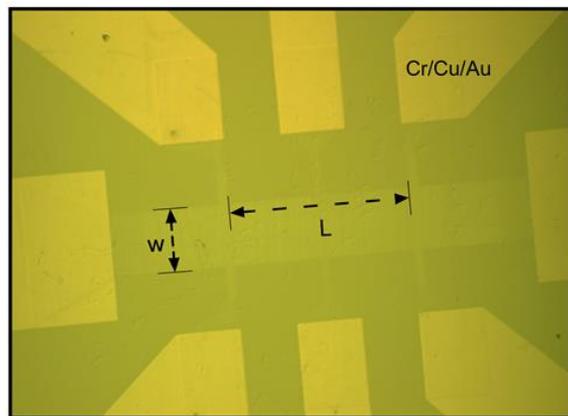


Figure II-9: Photographie d'un échantillon de SmNiO_3 illustrant la géométrie de barre de Hall.

Aux basses températures, nous avons utilisé la géométrie de barre de Hall. Pour ce faire, les films sont gravés dans un plasma d'Argon à 10 mTorr et une tension d'accélération ionique de 135 V. Le taux de gravure est de l'ordre 1 nm/min. Tel que présenté à la figure II.9, les contacts Cr (10 nm) / Cu (300 nm) /Au (30 nm) sont fabriqués par photolithographie. Les mesures électriques en fonction de la température ont été réalisées en utilisant un PPMS (*Physical Properties Measurement System*) de Quantum Design. Ce système intègre un cryostat et permet des mesures de transport électrique avec un contrôle bien précis de la température.

La résistance R de l'échantillon est obtenue en utilisant simplement la loi Ohm et la résistivité de la couche est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\rho = \frac{R \times A}{L} \quad (\text{II} - 9)$$

où A est la section de l'échantillon (l'épaisseur t multiplié par la largeur w) et L est la longueur de l'échantillon.

II.5 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de sonde locale permettant de visualiser la topographie d'une surface avec une résolution latérale de quelques nanomètres et verticale de quelques angströms. Le principe d'un microscope AFM, illustré à la figure II.10, consiste à approcher une pointe très fine (5-50 nm de rayon de courbure) à proximité de la surface de l'échantillon étudié et à mesurer la force d'interaction entre la pointe et la surface.

Les mouvements de la pointe dus à l'interaction entre la pointe et la surface sont mesurés en détectant la déflexion d'un faisceau laser par un miroir placé au dos de la pointe. Généralement, on peut distinguer deux types d'interactions :

- Les forces d'attractions de types Van der Waals qui présentent une interaction entre deux particules à des distances interatomiques.

- Les forces de répulsion qui expriment la répulsion électrostatique lorsqu'il y a recouvrement des nuages électroniques.

Les mouvements de la pointe peuvent être décrits à partir du modèle d'un ressort de masse m , de raideur k et de facteur de qualité Q tel que [62] :

$$m \frac{d^2z}{dt^2} + \frac{m\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + kz = \sum \text{Forces} \quad (\text{II} - 10)$$

où ω_0 représente la fréquence de résonance du cantilever.

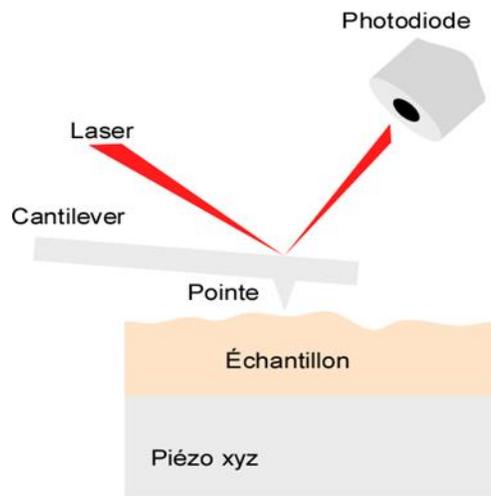


Figure II-10: Principe de fonctionnement d'un microscope AFM.

Il y a deux modes de fonctionnement avec un AFM : Le mode contact où l'on mesure la somme des forces d'interactions et le mode vibrant (mode *tapping*) dans lequel le cantilever vibre en restant dans le domaine attractif et la force appliquée est une fonction sinusoïdale au cours du temps. L'équation (II.10) devient :

$$m \frac{d^2z}{dt^2} + \frac{m\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + kz = F_{sp} + F_o \cos \omega t \quad (\text{II} - 11)$$

où F_{sp} est la somme des forces entre la pointe et la surface et F_o est l'amplitude de la force appliquée à la pointe. Le mode vibrant permet de travailler au voisinage de la résonance du

système cantilever/surface et donc d'être très sensible à toute anomalie à la surface. En effet, la présence d'une imperfection à la surface modifie la fréquence de résonance et par conséquent, l'amplitude du mouvement de la pointe est fortement affectée. Les déplacements de la pointe sont réalisés par des cristaux piézo-électriques qui se contractent où se dilatent lorsqu'une tension est appliquée. Des déformations relatives $\Delta l/l$ de 10^{-8} à 10^{-4} sont réalisables, ce qui correspond à des déplacements de 0,1 à 10^3 nm pour un barreau de 1 cm.

Le principal avantage de l'AFM vient du fait qu'il peut être utilisé pour caractériser avec une résolution atomique n'importe quel type de surface (isolant ou métallique) et dans n'importe quelle atmosphère (air ou liquide).

II.6 Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique non destructive basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'une onde électromagnétique incidente sur la surface à étudier [63]. Lorsqu'une onde plane rencontre une surface d'un échantillon à un angle incidence θ , deux phénomènes sont observés : une partie de l'onde est transmise ou absorbée et l'autre partie est réfléchi. La polarisation du champ électrique incident (E_i) peut être décrite par deux composantes, l'une parallèle au plan d'incidence (E_{pi}), et l'autre perpendiculaire (E_{si}).

Nous définissons, pour un matériau isotopique les coefficients de réflexion pour une polarisation parallèle (R_p) et pour une polarisation perpendiculaire (R_s) [64] :

$$R_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| e^{i\delta_p} \quad (\text{II} - 12)$$

$$R_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| e^{i\delta_s} \quad (\text{II} - 13)$$

Ces deux coefficients sont complexes, leur module ($|r|$) indique la variation de l'amplitude du champ électrique et leur phase (δ) représente le retard induit par la réflexion.

En pratique, nous mesurons le rapport de ces coefficients qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (\text{II} - 14)$$

où

- $\tan \psi = \left| \frac{R_p}{R_s} \right|$ représente le rapport des modules des coefficients de réflexion.
- $\Delta = \delta_p - \delta_s$ est la différence de phase entre les ondes p et s réfléchies.

Les deux grandeurs ψ et Δ sont directement liées à la fonction diélectrique $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ de l'échantillon en question selon la relation suivante [65] :

$$\varepsilon(\omega) = \sin^2(\varnothing) + \sin^2(\varnothing)\tan^2(\varnothing) \left(\frac{1 + \tan \psi(\omega)e^{i\Delta(\omega)}}{1 - \tan \psi(\omega)e^{i\Delta(\omega)}} \right)^2 \quad (\text{II} - 15)$$

où \varnothing est l'angle d'incidence.

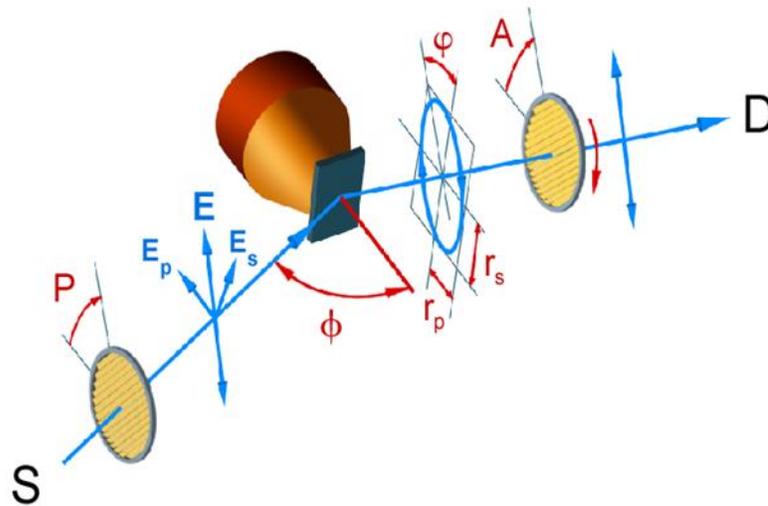


Figure II-11: Schéma du montage d'un ellipsomètre à modulation par analyseur

Dans ce travail, nous avons utilisé un ellipsomètre à modulation par analyseur tournant. Les différentes composantes du montage optique illustrées à la figure II.11 sont : la source S, le polariseur P qui permet d'avoir une onde linéairement polarisée et d'éliminer toute polarisation résiduelle de la source, un analyseur A qui détermine l'état de polarisation de la lumière réfléchie de la surface et finalement le détecteur D. Ce dernier enregistre au cours du temps les variations d'intensité induites par la variation périodique de l'analyseur.

La forme matricielle de l'amplitude du champ détecté est donnée par :

$$\begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos P & \sin P \\ \sin P & -\cos P \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_p & 0 \\ 0 & R_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \omega t & \sin \omega t \\ \sin \omega t & -\cos \omega t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_0 \\ E_0 \end{pmatrix} \quad (\text{II} - 16)$$

Comme l'intensité est égale au carré du module de l'amplitude, on trouve [66] :

$$I(t) = I_0 (1 + \alpha \sin 2\omega t + \beta \cos \omega t) \quad (\text{II} - 17)$$

avec

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{2R_e(\rho) \sin P \cos P}{|\rho|^2 \cos^2 P + \sin^2 P} \\ \beta &= \frac{|\rho|^2 \cos^2 P - \sin^2 P}{|\rho|^2 \cos^2 P + \sin^2 P} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II} - 18)$$

où P est l'angle du polariseur par rapport à l'axe parallèle au plan d'incidence, ρ est le paramètre ellipsométrique défini dans l'équation (II-14) et α et β représentent les coefficients de Fourier de l'intensité I(t). Ces derniers sont indépendants de l'intensité du faisceau incident, ce qui permet de s'affranchir de cette mesure. En combinant (II-14) et (II-18), on peut calculer les paramètres $\tan \psi$ et $\cos \Delta$ de l'échantillon selon les relations :

$$\tan \psi = \tan P \sqrt{\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}} \quad (\text{II} - 19)$$

$$\cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha}} \quad (\text{II} - 20)$$

L'ellipsométrie spectroscopique est un outil très puissant pour déterminer la fonction diélectrique complexe ($\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$) et l'index de réfraction complexe ($N = n + ik$) d'un

matériau massif, mais aussi pour caractériser des couches minces. Il est possible de calculer analytiquement la fonction diélectrique ϵ d'un matériau massif par partir des mesures ψ et Δ . En effet, l'équation II-15 indique que les paramètres ψ , Δ et l'angle d'incidence θ sont suffisants pour déterminer sa fonction diélectrique ϵ . Par exemple, à partir les angles ellipsométriques ψ et Δ d'un substrat de SrTiO₃ (500 μm) mesurés à un angle d'incidences de 75° [voir les figures II-12 (a) et (b)] nous avons déterminé la fonction diélectrique complexe de ce dernier [(voir les figures II-12 (c) et (d)].

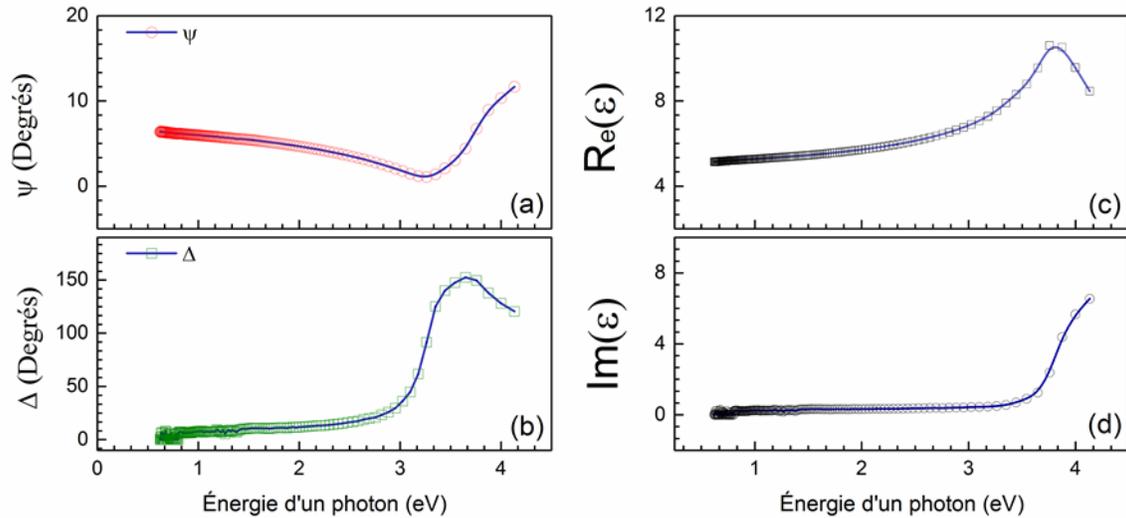


Figure II-12 : (a) et (b) représentent respectivement les angles ellipsométriques expérimentales ψ et Δ d'un substrat de SrTiO₃. Variation en fonction de l'énergie de la partie réelle de ϵ (a) et de la partie imaginaire de ϵ de STO.

Dans le cas d'une couche mince déposée sur un substrat, le faisceau lumineux est partiellement réfléchi et transmis à chaque interface, ce qui donne lieu à des interférences telles qu'illustrées à la figure II.13. À l'aide du produit matriciel, on peut obtenir les coefficients de réflexion pour la structure air- film- substrat [67] :

$$R_p = \frac{r_{01p} - r_{12p}e^{-i.2\beta_p}}{1 + r_{01p}r_{12p}e^{-i.2\beta_p}} \quad (\text{II} - 21)$$

$$R_s = \frac{r_{01s} - r_{12s}e^{-i.2\beta_s}}{1 + r_{01s}r_{12s}e^{-i.2\beta_s}} \quad (\text{II} - 22)$$

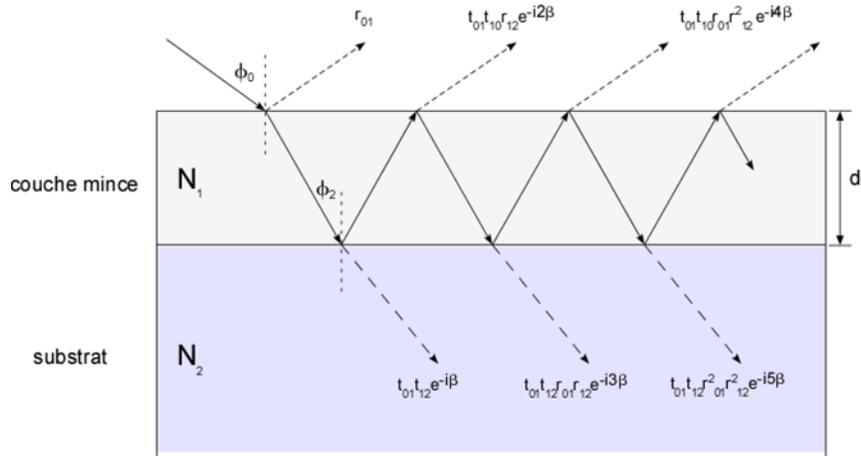


Figure II-13: Modélisation optique d'une couche mince déposée sur un substrat.

Ici, r_{01p} , r_{01s} , r_{12p} et r_{12s} désignent les coefficients de réflexion de Fresnel pour une onde polarisée p et s aux interfaces air-film (01) et film-substrat (12). Pour un système isotrope {couche-substrat}, ces coefficients de réflexion s'écrivent :

$$r_{01p} = \frac{N_1^2 \cos \phi_0 - (N_1^2 - \sin^2 \phi_0)^{\frac{1}{2}}}{N_1^2 \cos \phi_0 + (N_1^2 - \sin^2 \phi_0)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{II} - 23)$$

$$r_{01s} = \frac{\cos \phi_0 - (N_1^2 - \sin^2 \phi_0)^{\frac{1}{2}}}{\cos \phi_0 + (N_1^2 - \sin^2 \phi_0)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{II} - 24)$$

$$r_{12p} = \frac{-N_1^2 \cos \phi_2 + N_2(N_1^2 - N_2^2 \sin^2 \phi_2)^{\frac{1}{2}}}{N_1^2 \cos \phi_2 + N_2(N_1^2 - N_2^2 \sin^2 \phi_2)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{II} - 25)$$

$$r_{12s} = \frac{-N_2 \cos \varphi_2 + (N_1^2 - N_2^2 \sin^2 \varphi_2)^{\frac{1}{2}}}{N_2 \cos \varphi_2 + (N_1^2 - N_2^2 \sin^2 \varphi_2)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{II} - 26)$$

où N_1 , N_2 sont les indices de réfraction complexes de la couche et du substrat et φ_0 et φ_2 sont les angles correspondant respectivement à l'angle d'incidence et l'angle de réfraction à l'interface film-substrat.

La phase β est donnée par :

$$\beta = 2\pi \frac{d}{\lambda} (N_1^2 - \sin^2 \varphi_0)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II} - 27)$$

où d est l'épaisseur de la couche mince et λ est la longueur d'onde de la lumière incidence.

Les angles ellipsométriques ψ et Δ d'une couche mince peuvent être calculés à partir de l'équation (II.14) :

$$\rho = \tan \psi e^{i\Delta} = \frac{r_{01p} - r_{12p} e^{-i.2\beta_p}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{-i.2\beta_p}} \frac{1 + r_{01s} r_{12s} e^{-i.2\beta_s}}{r_{01s} - r_{12s} e^{-i.2\beta_s}} \quad (\text{II} - 28)$$

L'exploitation analytique des propriétés optiques (ε et N) n'étant pas envisageable dans le cas de la couche mince, des méthodes numériques itératives doivent être utilisées. La procédure consiste à minimiser l'écart entre les valeurs mesurées (m) et celles calculées (th) selon le modèle optique proposé. Cet écart est donné par la fonction erreur notée MSE (Mean Square Error) et est calculé par le logiciel de traitement des données WVASE selon :

$$\text{MSE} = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_i^N (\tan \psi_i^m - \tan \psi_i^{\text{th}})^2 + (\cos \Delta_i^m - \cos \Delta_i^{\text{th}})^2} \quad (\text{II} - 29)$$

où N est le nombre de points mesurés.

Pour clôturer cette section, nous aimerions rappeler les différentes relations entre les paramètres optiques d'un matériau. Le tableau II-1 résume les différentes relations entre la fonction diélectrique ϵ , la conductivité optique σ et l'indice de réfraction N .

Fonction diélectrique ϵ	Conductivité optique σ	Indice de réfraction N
$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$	$\epsilon_1 = 1 - \frac{4\pi\sigma_2}{\omega}$ $\epsilon_2 = \frac{4\pi\sigma_1}{\omega}$	$\epsilon_1 = \frac{n^2 - k^2}{\mu_1}$ $\epsilon_2 = \frac{2nk}{\mu_1}$
$\sigma_1 = \frac{\omega\epsilon_2}{4\pi}$ $\sigma_2 = (1 - \epsilon_1) \frac{\omega}{4\pi}$	$\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2$	$\sigma_1 = \frac{nk\omega}{2\pi\mu_1}$ $\sigma_2 = \left(1 - \frac{n^2 - k^2}{\mu_1}\right) \frac{4\pi}{\omega}$
$n = \left\{ \frac{\mu_1}{2} [\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2]^{\frac{1}{2}} + \frac{\epsilon_1\mu_1}{2} \right\}^{\frac{1}{2}}$ $k = \left\{ \frac{\mu_1}{2} [\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2]^{\frac{1}{2}} - \frac{\epsilon_1\mu_1}{2} \right\}^{\frac{1}{2}}$	$n = \left\{ \frac{\mu_1}{2} \left[\left(1 - \frac{4\pi\sigma_2}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{4\pi\sigma_1}{\omega}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{\mu_1}{2} - \frac{2\pi\sigma_2\mu_1}{2} \right\}^{\frac{1}{2}}$ $k = \left\{ \frac{\mu_1}{2} \left[\left(1 - \frac{4\pi\sigma_2}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{4\pi\sigma_1}{\omega}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{\mu_1}{2} + \frac{2\pi\sigma_2\mu_1}{2} \right\}^{\frac{1}{2}}$	$N = n + ik$

Tableau II-1 : Relations entre les paramètres optiques ϵ, σ et N [68].

II.7 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*FTIR*) est une technique capable de mesurer l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé. Elle est souvent utilisée pour détecter les vibrations caractéristiques et identifier les fonctions chimiques.

Dans ce travail, la spectroscopie *FTIR* en mode transmission a été utilisée pour caractériser la transition de phase MI des couches minces de SNO. Le principe de fonctionnement d'un spectromètre *FTIR* est basé sur l'interféromètre de Michelson pour lequel l'amplitude de l'onde incidente est divisée en deux par une lame semi-réfléchissante. La moitié du faisceau est transmise vers un miroir fixe M_2 où elle est réfléchie et l'autre moitié se réfléchit sur un miroir M_1 qui bouge au moyen d'une vis micrométrique (voir la figure II-14).

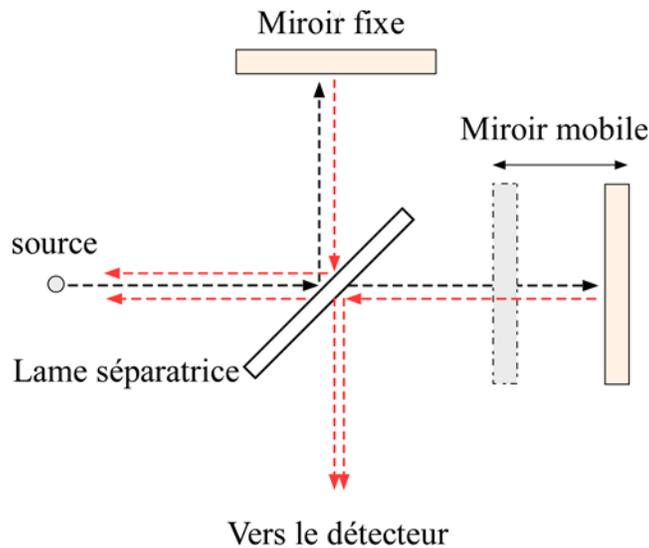


Figure II-14: Diagramme schématique de l'interféromètre de Michelson configuré pour la spectroscopie FTIR.

Lorsque le miroir M_1 se déplace, les deux faisceaux cohérents interfèrent de manière constructive ou destructive selon la différence de parcours optique. En effet, si la différence de parcours optique est un multiple de la longueur d'onde, les deux faisceaux sont en phase et interfèrent de façon constructive, l'intensité de l'onde détectée est donc élevée. Dans le cas où les deux faisceaux sont déphasés, ils interfèrent de façon destructive et l'intensité de l'onde détectée est faible. Le signal obtenu à la sortie du détecteur est de la forme d'un interférogramme. Ce dernier est converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique nommée transformée de Fourier.

II.8 Spectrométrie Photoélectronique X (XPS)

La composition des couches minces de SmNiO_3 a été analysée par la spectrométrie de photoélectrons X (XPS). Le principe de cette technique est basé sur l'effet photoélectrique. En effet, lorsque les atomes d'un échantillon sont irradiés par des rayons X monochromatiques, des photoélectrons sont émis avec une énergie cinétique de l'ordre de: $E_C = h\nu - E_L$, où h la constante de Planck, ν la fréquence des rayons X et E_L l'énergie de liaison de l'électron par rapport au vide. Cette énergie est caractéristique de l'élément chimique qui se trouve à l'intérieur de l'échantillon.

Les mesures XPS ont été réalisées en utilisant le spectromètre 220i XL d'Escalab équipé d'une source de rayons X a une énergie $h\nu = 1486.6$ eV et d'un analyseur hémisphérique capable de filtrer les énergies cinétiques. Un spectre XPS est obtenu à partir d'un balayage de l'énergie cinétique.

Ce type de spectre permet d'analyser principalement deux caractéristiques chimiques de l'échantillon :

- ✓ La composition chimique superficielle de l'échantillon.
- ✓ Nature et quantification des liaisons chimiques entre les éléments chimiques présents.

La profondeur analysée est de l'ordre de 10 nm, ce qui rend cette technique de caractérisation très sensible à la contamination de la surface (notamment par le carbone et l'oxygène).

II.9 Spectroscopie térahertz ultrarapide

II.9.1 Introduction

La gamme térahertz (THz) est une région du spectre électromagnétique située entre les fréquences infrarouges et micro-ondes. Cette région, qualifiée d'infrarouge lointain, varie entre 0,1 et 10 THz, ce qui correspond à des faibles énergies de photons entre 0,4 et 40 meV, des longueurs d'ondes entre 3 mm et 30 μm et des nombres d'ondes compris entre 3 et 900 cm^{-1} (voir la figure II-15) [69].

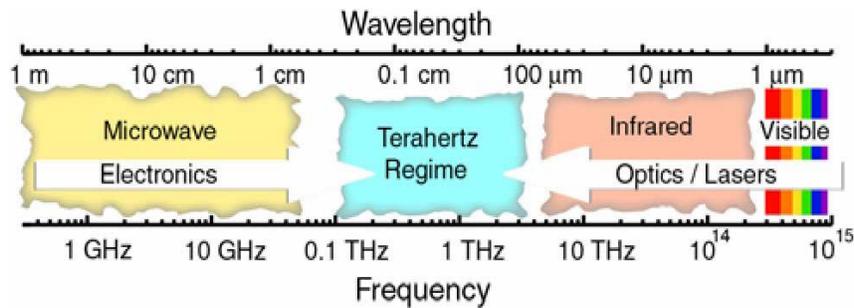


Figure II-15: Spectre de fréquences indiquant la position du gap THz.

La région THz est la zone la moins explorée du spectre électromagnétique autant dans le plan scientifique que technologique. Cela est dû aux difficultés rencontrées lors de la fabrication des sources et des détecteurs mais aussi en raison du manque de fiabilité et de compacité des systèmes actuellement proposés. En effet et jusqu'à présent, les dispositifs électroniques ne sont pas capables de générer et de traiter les informations à ces fréquences. L'émission et la réception des photons THz est en effet un défi de taille puisque l'énergie des transitions radiatives dans une diode laser par exemple, est de l'ordre de l'énergie thermique ($k_B T$).

L'absence de sources efficaces et l'absence de détecteurs suffisamment sensibles font que la gamme THz est communément considérée comme un fossé technologie THz ou "gap THz" [70]. Pourtant, un grand nombre d'applications à fort potentiel peuvent exploiter ce domaine de fréquence dans différents secteurs tels que la biomédecine [71], les communications [72], l'imagerie [73], la sécurité [74] et bien d'autres.

En physique de la matière condensée, la spectroscopie THz peut jouer un rôle crucial pour la compréhension de divers phénomènes physiques et particulièrement lorsqu'il s'agit de matériaux corrélés. En effet, des propriétés telles que la bande interdite des supraconducteurs [75], les excitations fondamentales (phonons, magnons, ondes de densité charge ou de spin) [76], le temps de relaxation des porteurs de charge dans les semi-conducteurs [77] ou encore les modes vibratoires de certaines molécules, sont liés à cette gamme d'énergie.

Le développement des lasers femto-secondes à modes bloqués, particulièrement les lasers Titane : Saphir (Ti : Sa) a grandement facilité l'utilisation des impulsions ultra-brèves dans

la génération et la détection des impulsions THz. Ces développements ont permis un essor fulgurant ces dernières années de plusieurs techniques de spectroscopie dans cette gamme de fréquences.

II.9.2 Génération et détection d'impulsions THz

II.9.2.a Génération d'impulsions THz

Deux techniques pour la génération d'impulsions THz sont majoritairement utilisées [78,79,80,81]:

1. Antennes photoconductrices : dans ce cas, les charges photo-générées par une impulsion optique très brève sont soumises à un champ électrique appliqué entre deux électrodes : cela génère un courant transitoire sur une durée de l'ordre de 1 ps. Ce photocourant agit comme une source lumineuse qui émet une impulsion THz où le champ électrique est proportionnel à :

$$E_{\text{THz}}(t) \propto \frac{\partial J}{\partial t} \propto E_b \frac{dn(t)}{dt} \quad (\text{II} - 30)$$

avec $E_{\text{THz}}(t)$ le champ électrique THz, J le photocourant, E_b le champ de polarisation de l'antenne et $n(t)$ la densité des porteurs de charges.

2. Rectification optique : lorsqu'une onde optique ultra-brève traverse un cristal non-centrosymétrique, la rectification des oscillations du champ électrique de l'onde électromagnétique fournit une impulsion THz. Les résultats présentés dans ce travail sont obtenus à partir d'une source THz basée sur la rectification optique.

II.9.3 Rectification Optique

La rectification optique est un processus lié à la polarisation non-linéaire d'ordre 2 induite par le champ électrique d'une onde électromagnétique traversant un milieu. Cette polarisation est donnée par l'équation :

$$P_{\text{NL}}(\Omega) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \int_0^\infty E_{\text{opt}}(\omega + \Omega) E_{\text{opt}}^*(\omega) d\omega \quad (\text{II} - 31)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, $\chi^{(2)}$ est le tenseur d'ordre 2 de la susceptibilité non-linéaire du cristal, ω et Ω sont respectivement les fréquences optique et THz.

Le champ E_{THz} généré est proportionnel à P_{NL} selon [82] :

$$P_{\text{NL}}(\Omega) \propto \frac{\partial^2 P_{\text{NL}}}{\partial t^2} \quad (\text{II} - 32)$$

La rectification optique est un phénomène issu de la différence de fréquence entre les différentes composantes fréquentielles de l'impulsion optique, où deux photons donnent lieu à un photon dans la gamme THz. Cette conversion dépend fortement de l'accord de phase et elle est efficace si et seulement si les deux relations (II-33) et (II-34) sont vérifiées :

$$\Delta\omega = \omega_{\text{THz}} = \omega_{\text{opt},1} - \omega_{\text{opt},2} \quad (\text{II} - 33)$$

$$\Delta k = k_{\text{THz}} = k_{\text{opt},1} - k_{\text{opt},2} \quad (\text{II} - 34)$$

où k_{THz} et k_{opt} sont respectivement les vecteurs d'ondes THz et optique.

Sur le plan expérimental, afin de respecter la condition décrite par les équations II-33 et II-34, la technique dite de rectification optique repose sur l'inclinaison du front d'onde de la pompe optique tout en ayant le front de phase perpendiculaire à la propagation de la pompe [83]. Nous sommes alors en présence d'une propagation non-colinéaire entre l'onde optique et l'onde THz. Pour respecter l'accord de phase, l'angle γ entre la direction de propagation de l'impulsion optique doit être égal à 63 degrés dans le cas où le cristal est le niobate de lithium. La condition de phase devient alors (voir la figure II-16):

$$v_{\text{THz}}^{\text{ph}}(\Omega) = v_{\text{opt}}^{\text{gr}}(\omega_0) \cos \gamma \quad (\text{II} - 35)$$

avec ω_0 la fréquence centrale de l'impulsion optique.

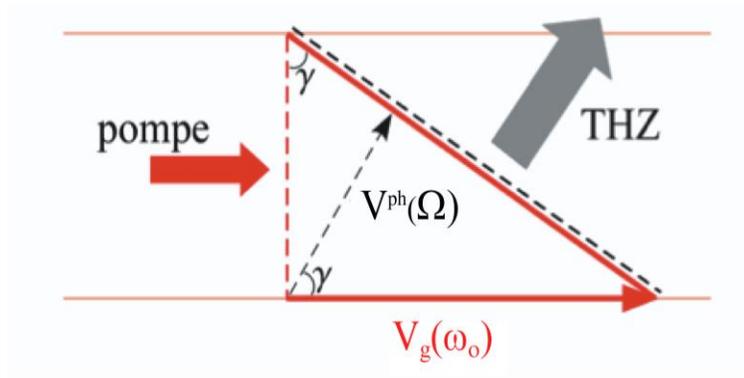


Figure II-16: Technique d'inclinaison du front d'onde.

II.9.4 Détection d'impulsions THz : échantillonnage électro-optique

L'échantillonnage électro-optique est une technique de mesure indirecte du champ électrique THz qui repose sur l'effet Pockels dans un cristal non-linéaire comme le Tellurure de Zinc (ZnTe). Quand le faisceau THz et l'impulsion optique se propagent simultanément dans le cristal de détection, la biréfringence induite par la présence du champ électrique THz introduit à son tour un déphasage des composantes de polarisation des impulsions optiques. Le déphasage $\Delta\phi$ peut être mesuré en détectant la différence d'intensité optique ΔI_{opt} entre les deux composantes de polarisation en utilisant une paire de photodiodes calibrées. L'amplitude du champ électrique THz est proportionnelle à la différence d'intensité selon la relation suivante [84]:

$$\Delta I_{\text{opt}} \propto I_{\text{opt}} \frac{\omega_{\text{opt}} r n_{\text{opt}}^3 L}{c} E_{\text{THz}} \quad (\text{II} - 36)$$

où I_{opt} est l'intensité du faisceau pompe, n_{opt} est l'indice de réfraction du cristal à la longueur d'onde principale du faisceau, r est le coefficient électro-optique du cristal et L son épaisseur.

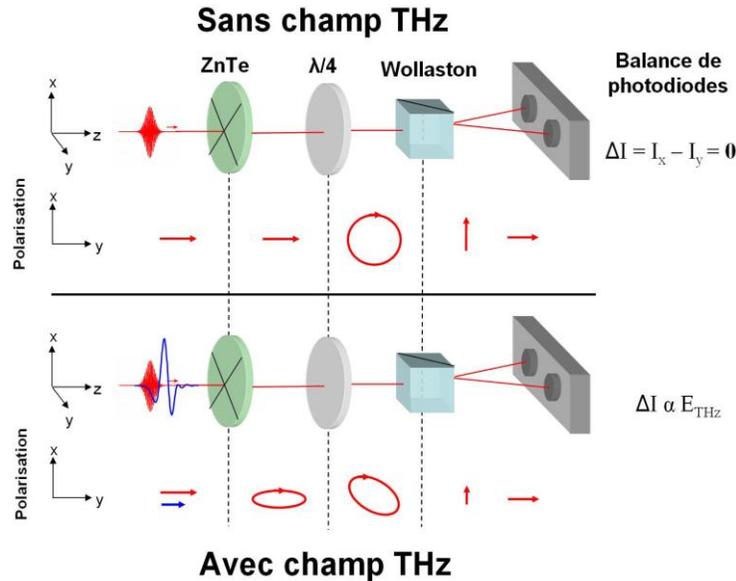


Figure II-17 : Principe de la détection électro-optique d'une impulsion THz [85].

La figure II-17 résume le principe de la détection électro-optique. Le montage de détection électro-optique est donc composé d'un cristal non-linéaire (e.g. ZnTe), d'une lame quarte d'onde ($\lambda/4$), d'un prisme de Wollaston et de deux photodiodes.

II.9.5 Spectroscopie pompe-sonde

La spectroscopie pompe optique-sonde THz est une technique qui permet de décrire avec précision la dynamique d'un système hors équilibre où il est possible de caractériser son état pendant le processus de relaxation. Le principe de cette technique consiste à exciter un système par une impulsion laser intense et ultracourte « impulsion pompe », ce qui ramène ce dernier à un état hors équilibre. Par la suite, les différents processus de relaxation sont sondés en mesurant la transmission (ou la réflexion) d'une seconde impulsion de faible intensité, dont le délai τ par rapport à l'impulsion de pompe est bien contrôlé. La variation du signal de la sonde en fonction du délai τ donne des informations sur la dynamique du système. La figure II-18 illustre le principe d'une expérience pompe (optique)-sonde (THz) en transmission.

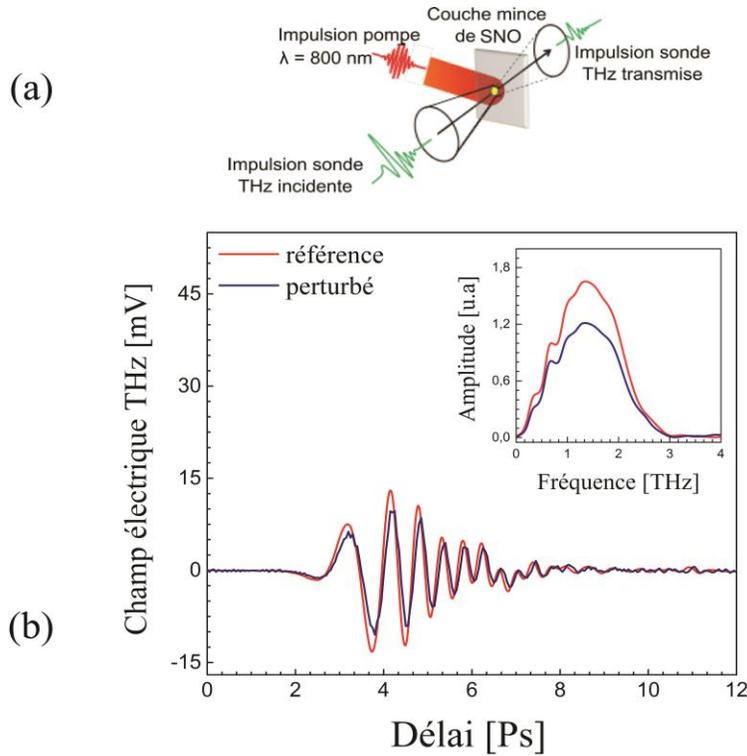


Figure II-18: Schéma d’une expérience pompe (optique)-sonde (THz) d’une couche mince de SNO déposée sur LAO. L’impulsion pompe 800 nm est non-colinéaire avec la sonde THz. (b) le signal THz transmis à travers l’échantillon à l’état isolant (référence dit T_0 , ligne rouge) et à l’état perturbé par le signal pompe (T_{pompe} ligne bleue). L’encadré dans le graphique montre la bande passante THz utilisée dans ce travail.

En pratique, l’expérience pompe (optique)-sonde (THz) en transmission consiste à mesurer la variation de transmission qui est donnée par :

$$-\frac{\Delta T(t)}{T_0} = \frac{T_0 - T_{pompe}}{T_0} = 1 - \frac{1 + n_{sub}}{1 + n_{sub} + Z_0 \Delta \sigma_{couche}(t)d} \quad (II - 37)$$

où T_{pompe} et T_0 sont respectivement les transmissions du signal THz à travers l’échantillon (substrat + couche) en présence ou en absence de la pompe. n_{sub} est l’indice de réfraction du substrat, $\Delta \sigma_{couche}$ la conductivité complexe de la couche, $Z_0 = 377 \Omega$ est l’impédance caractéristique du vide (ou de l’air) et d est la profondeur de pénétration optique à la longueur d’onde d’excitation. Le signal THz transmis à travers l’échantillon en absence et en présence de pompage est montré à la figure II-18. Dans cet exemple, la fluence est de l’ordre de $4,4 \text{ mJ/cm}^2$.

En résolvant l'équation précédente, la conductivité différentielle s'écrit sous la forme [86] :

$$\Delta\sigma(t) = \frac{N + 1}{Z_0 d} \left(-\frac{\Delta T}{T_0} \right) \left(\frac{1}{1 + \frac{\Delta T}{T_0}} \right) \quad (\text{II} - 38)$$

Le montage utilisé pour la spectroscopie pompe-sonde est présenté à la figure (II-19) [87].

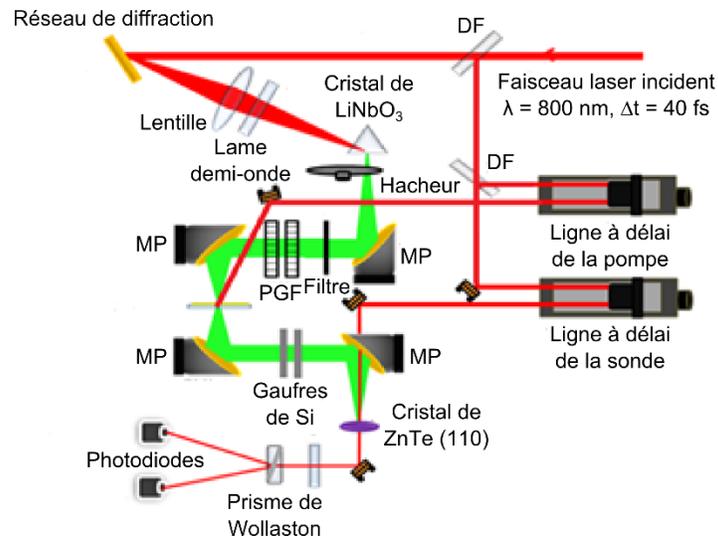


Figure II-19: Montage pompe (optique)–sonde (THz).

Chapitre III Propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques des films de SmNiO₃

Ce chapitre décrit les résultats concernant la croissance de couches minces de SNO par ablation laser sur deux types de substrats à savoir le LAO et le STO. Les paramètres de dépôt comme la pression d'oxygène et la température sont optimisés dans le but d'obtenir des couches minces épitaxiales sans la présence de phases parasites. Par la suite, l'effet des contraintes sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques (UV-Visible, Infrarouge) de SNO est présenté.

III.1 Optimisation des conditions de croissance

III.1.1 Effet de la pression et de la température sur la phase pérovskite SmNiO₃

Dans ce qui suit, nous allons utiliser la notation pseudo cubique (pc) pour décrire la maille SNO où la famille de plans {hh0} orthorhombique (orth) correspond à la famille de plans {00l} pseudo cubique (voir la figure I-8).

La croissance épitaxiale d'une couche mince sur un substrat implique la contribution de plusieurs paramètres. En effet, les propriétés cristallines et la composition chimique de celle-ci dépendent fortement et particulièrement des paramètres suivants dans le cas de dépôt par ablation laser : la pression d'oxygène et la température de croissance, l'objectif étant d'obtenir une phase pure de SNO sans la présence de phases parasites comme l'oxyde de nickel (NiO) ou des oxydes samarium (SmO et Sm₂O₃).

À partir d'une cible céramique stœchiométrique (Sm₂O₃ + NiO) commandée chez *Kurt J. Lesker*, nous avons déposé des films à une fluence de 2 J. cm⁻², à une fréquence d'ablation de 5 Hz et à une distance substrat-cible de 5,5 cm. La technique de diffraction des rayons X a été utilisée pour déterminer la nature des différents oxydes présents dans nos films.

Les figures III-1 (a) et (b) montrent respectivement des diagrammes de diffraction X pour des films de 120 nm déposés sur un substrat de LAO orienté (00l) déposés sous différentes pressions d'oxygène à T = 600 °C (voir la figure III-1 a) et pour différentes températures à P_{O₂} = 300 mTorr (voir la figure III-1 b). Les couches minces synthétisées à 300 mTorr et à

$600^{\circ}\text{C} \leq T \leq 630^{\circ}\text{C}$ ne montrent que des pics de diffraction (001) du substrat LAO, ceci est dû probablement à une superposition parfaite des pics de la famille du plan (001)_{pc} de la phase pérovskite du SNO avec ceux du substrat vu que le désaccord de maille entre le SNO_{pc} et le LAO est très faible (-0,26%).

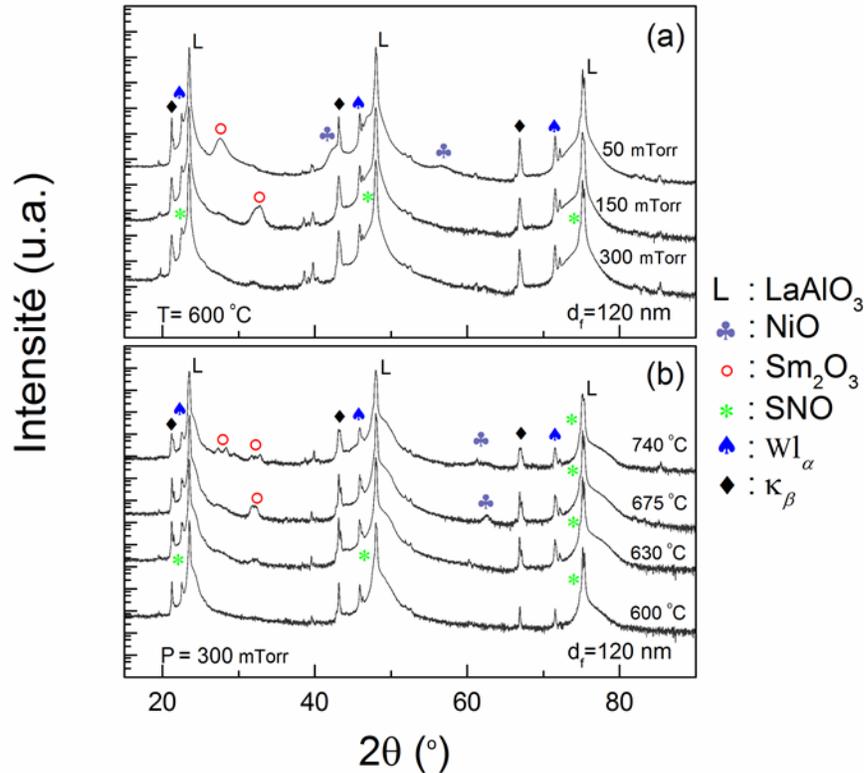


Figure III-1: Diffractogramme de films de 120 nm déposés sur un substrat de LAO (a) à $T = 600^{\circ}\text{C}$ pour différentes pressions d’oxygène et (b) à $P_{\text{O}_2} = 300 \text{ mTorr}$ d’oxygène et à différentes températures.

Lorsque la température augmente ou que la pression diminue, les réflexions (222), (002), (321) et (112) liées à la phase Sm₂O₃ sont clairement visibles respectivement à $2\theta = 27^{\circ}, 28^{\circ}, 31^{\circ}$ et 32° . D’autres pics sont également présents sur ces diagrammes, ils correspondent aux réflexions (200) et (220) de la phase NiO.

Afin de confirmer la présence de la phase SNO, des mesures “ ϕ -scan” ont été effectuées pour une famille de plans non-parallèles à l’interface. La figure III-2 présente les mesures ϕ -scan

autour du pic $(111)_{\text{orth}}$ des couches minces déposées à des pressions d'oxygène de 50, 150 et 300 mTorr et à une température de 600°C .

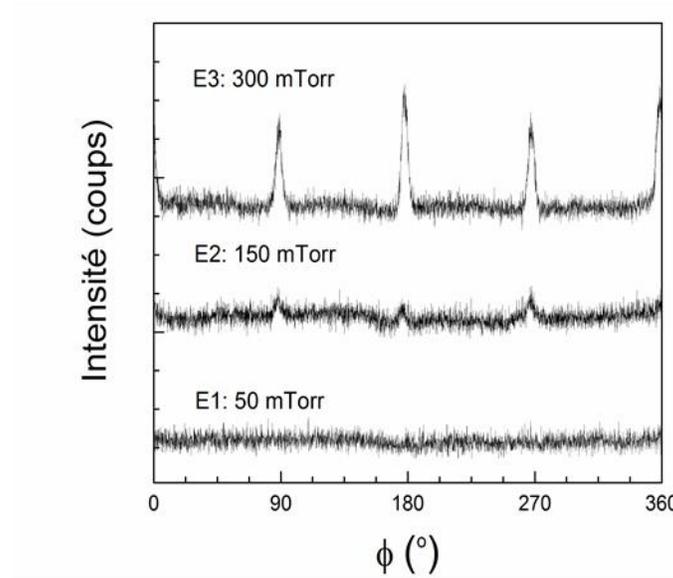
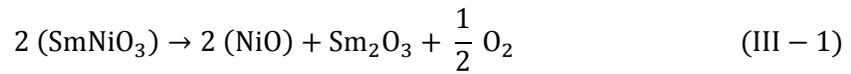


Figure III-2: ϕ -scans autour la réflexion (111) orthorhombique de la phase SNO.

Le ϕ -scan de l'échantillon E_1 (50 mTorr), illustré dans la figure III-2, n'exhibe aucun pic du plan (111) de la phase SNO et par conséquent, celle-ci n'existe donc pas dans la couche. Dans le cas de l'échantillon E_2 (150 mTorr), quatre pics du plan (111) de très faible intensité sont observés. Ces pics de réflexion sont également visibles et bien plus intenses pour l'échantillon E_3 (300 mTorr), indiquant ainsi une très bonne orientation du film selon la direction $[001]_{\text{pc}}$. D'après les différents diffractogrammes et les mesures ϕ -scan, la phase SNO texturée selon la direction $[001]_{\text{pc}}$ est donc obtenue à haute pression d'oxygène (300 mTorr) et à une température de 600 °C.

Par ailleurs, nous avons trouvé que la phase SNO coexiste avec des phases de Sm_2O_3 et NiO pour les films déposés à plus haute température (675 à 740 °C). Il est probable que les températures plus élevées favorisent la formation de lacunes d'oxygène dans la couche et promeuvent l'apparition de l'oxydation Ni^{2+} , de sorte que la structure pérovskite du SNO

devienne instable. Par conséquent, la décomposition de SNO en oxydes est induite selon la réaction suivante [45,46] :



En revanche, les films déposés à plus basse pression d'oxygène (< 150 mTorr) sont composés des oxydes Sm_2O_3 et NiO . Dans ce cas, la réduction de la pression d'oxygène favorise l'oxydation du nickel, de Ni^{3+} vers Ni^{2+} . Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Sieu et al [88]. Ces derniers ont étudié l'effet de la pression sur les propriétés structurales et électriques lors de la croissance de couches de SNO déposées sur LAO par pulvérisation cathodique. Cette étude suggère que l'état de valence du nickel change de Ni^{3+} en Ni^{2+} avec la diminution de la pression, ce qui implique que la phase SNO ne peut être déposée qu'en utilisant une pression de dépôt relativement élevée (> 200 mTorr).

III.1.1.a Analyse chimique-stoechiométrie des films par XPS

Afin d'analyser de manière plus approfondie l'effet de la pression d'oxygène sur la composition chimique des couches et l'état d'oxydation du nickel dans celles-ci, une étude systématique par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a été réalisée.

Un spectre XPS global de l'échantillon déposé à 300 mTorr est présenté à la figure III-3 (a). Les énergies 531, 855, et 1082 eV peuvent être attribuées respectivement aux pics de cœur O 1s, Ni 2p et Sm 3d alors que le pic de C 1s est présent à 286 eV.

La figure III-3 (b) illustre l'évolution du rapport Ni/Sm en fonction de la pression d'oxygène. Ce rapport est de l'ordre de 1, ce qui démontre que la stoechiométrie des couches est indépendante de la pression d'oxygène entre 50 et 300 mTorr. En revanche, cette pression joue un rôle très important dans l'oxydation du nickel, et particulièrement celle du Ni^{3+} .

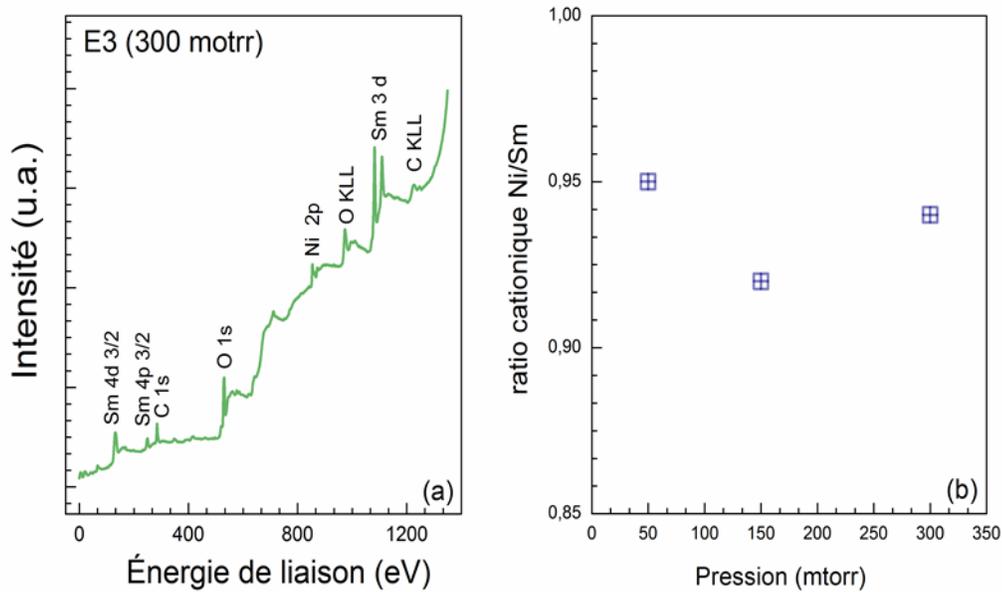


Figure III-3: (a) Spectre XPS d'une couche mince déposée sous une pression de 300 mTorr d'oxygène. (b) variation du rapport Ni/Sm en fonction de la pression d'oxygène.

Pour mieux comprendre l'évolution du degré d'oxydation du nickel avec la pression d'oxygène, l'analyse XPS en détail des couches déposées à 150 et 300 mTorr pour lesquelles la phase SNO est présente a été effectuée. La déconvolution des pics Ni ($2p_{3/2}$) a été réalisée pour identifier les composantes correspondant au niveau de cœur. Tel que présenté à la figure III-4 (a) pour l'échantillon déposé à 150 mTorr, ces composantes sont : (i) un premier pic à 853,53 eV associé aux états de surface du Ni (identifié en tant que Ni), (ii) un second pic à 854,15 eV attribué au monoxyde de nickel (NiO) [89] (identifié en tant que Ni^{2+}) et (iii) un troisième pic à 855,6 eV caractéristique de l'état Ni^{3+} [90] (identifié en tant que Ni^{3+}). Le quatrième pic en vert est associé à l'oxydation $Ni^{3+\delta}$. La concentration relative de l'état Ni^{3+} ($Ni^{3+} / \sum Ni^{\alpha+}$) est de l'ordre 26% pour cet échantillon. La figure III-4 (b) montre la composante du nickel de l'échantillon déposé à 300 mTorr. Dans ce cas d'après les composantes associées aux pics Ni^{2+} (853,9 eV) et Ni^{3+} (855,3 eV) la concentration relative de l'état Ni^{3+} est de l'ordre 52%. L'augmentation de la pression d'oxygène favorise donc l'état d'oxydation Ni^{3+} .

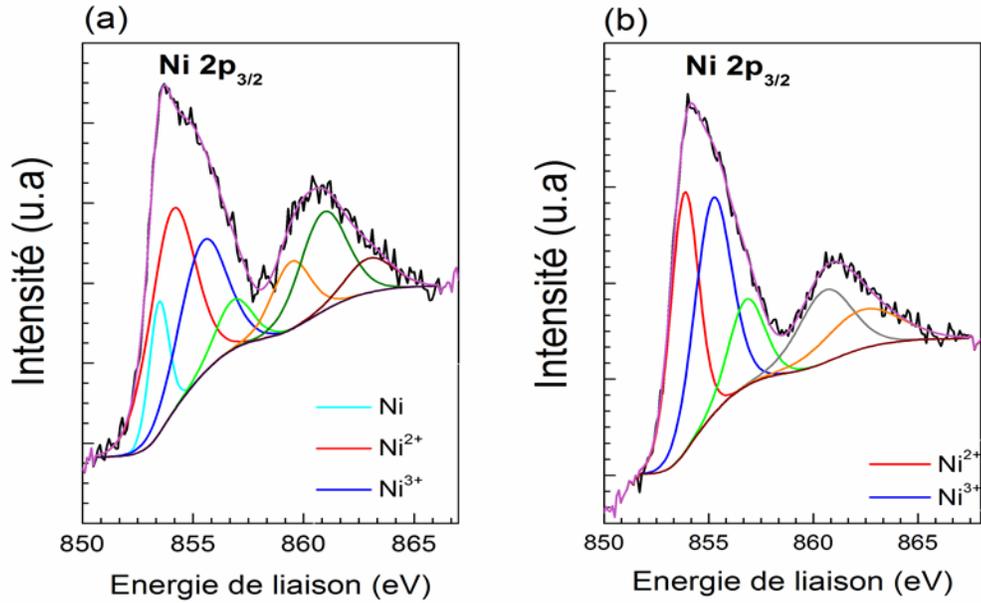


Figure III-4: Spectres XPS et déconvolution du pic correspond au niveau de cœur Ni $2p_{3/2}$ enregistré sur des échantillons déposés sous 150 mTorr (figure a) et 300 mTorr d'oxygène (figure b).

III.1.2 Propriétés infrarouges : transmittance

Des mesures de spectroscopie infrarouge en transmission (FTIR) à différentes températures sont présentées sur la figure III-5. Aucune transition MI n'est observée pour la couche E1 (50 mTorr) quelle que soit la température entre 300 et 423 K. Ce résultat est en accord avec les analyses XRD qui démontrent que la phase pérovskite de SNO n'est pas présente à cette pression. Par ailleurs, on observe une transition MI dans la région spectrale comprise entre 2,5 et 9 μm pour l'échantillon E3 (300 mTorr). Pour les températures inférieures où égale à 383 K, la transmittance infrarouge diminue quand la température augmente. Cette décroissance est attribuée à la transition de l'état isolant (transmittance IR élevée) vers l'état métallique (transmittance IR plus faible). Par la suite, pour les températures supérieures à 383 K, la transmittance IR est quasi constante ; ce qui correspond l'état métallique.

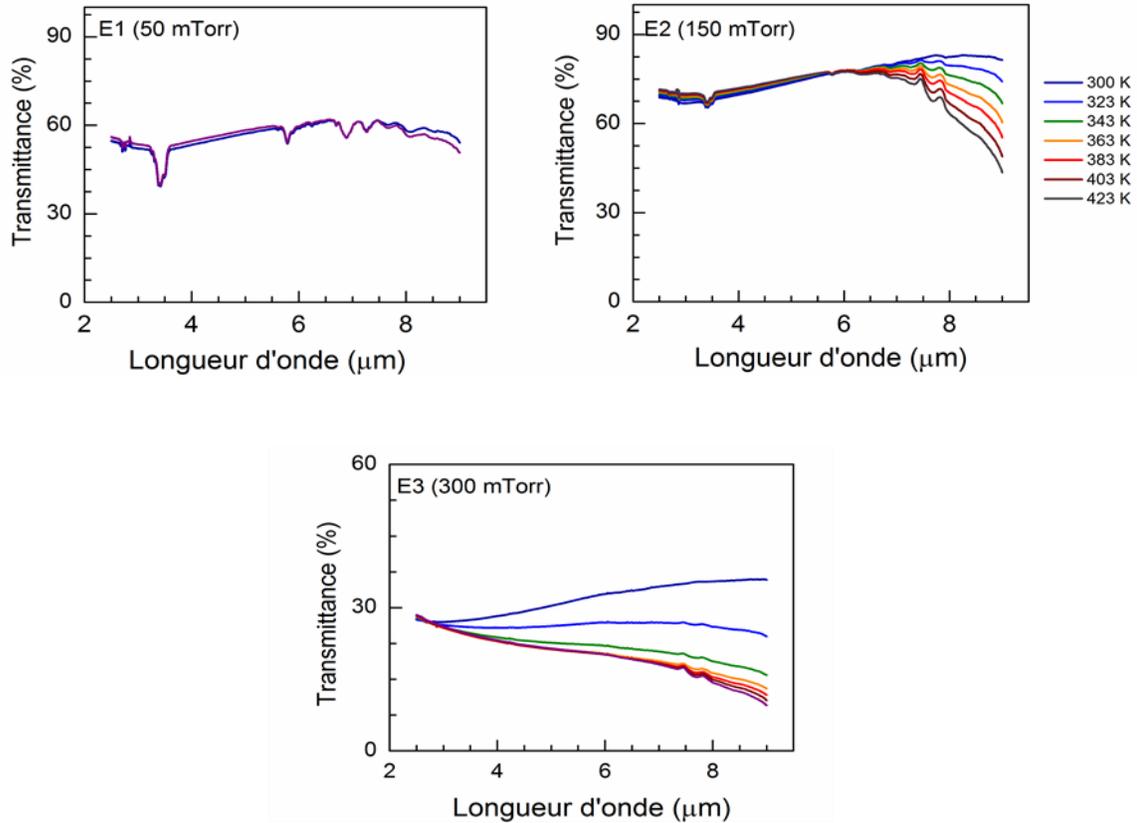


Figure III-5: Transmittance infrarouge des couches minces de SNO déposées sous différente pression d'oxygène.

Enfin, pour la couche E2 (150 mTorr), la transmittance ne varie pas avec l'augmentation de la température dans la région spectrale comprise entre 2,5 et 6 μm , tandis que pour des longueurs d'onde supérieures à 7 μm , la transmittance est une fonction décroissante de la température. Ces résultats confirment le fait que seules les couches SNO parfaitement stœchiométriques obtenues à 300 mTorr et 600 °C montrent une transition de phase métal-isolant.

III.2 Effet des contraintes sur la structure des films de SmNiO_3

Dans cette section, l'effet des contraintes sur la structure cristalline des couches SNO est présenté pour des films de SNO déposés sur deux types de substrats soit le LAO (001) et le STO (001). Le désaccord de maille entre le SNO_{pc} et le LAO étant de l'ordre de -0,26%, le film est sous contraintes légèrement compressives à l'interface. Par contre, pour le SNO_{pc} sur

STO, le désaccord de maille positif (+2,7%) indique que les contraintes inter-faciales sont tensives.

III.2.1 SmNiO₃ sur un substrat de LaAlO₃

III.2.1.a Propriétés cristallines : diffraction de rayons X

Des couches de SNO de différentes épaisseurs (8.5, 16, 63 nm) ont été déposées en utilisant les conditions présentées dans la section précédente (fluence de 2 J.cm⁻², fréquence d'ablation de 5 Hz, distance substrat-cible de 5,5 cm, température de 600 °C et pression d'oxygène de 300 mTorr). La figure III-6 (a) présente les diagrammes de diffraction de rayons X de ces films qui sont nommés respectivement SNO^{1L} (8.5 nm), SNO^{2L} (16 nm) et SNO^{3L} (63 nm).

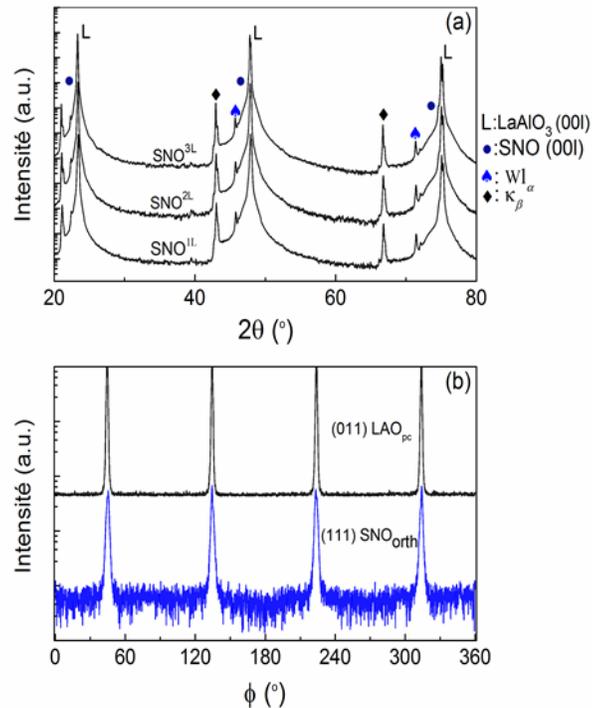


Figure III-6: (a) Diagramme de diffraction de films de SNO de différentes épaisseurs déposés sur LAO (001). (b) ϕ -scan du pic (111)_{orth} pour l'échantillon SNO^{2L} et du pic (011)_{pc} LAO.

Ces diagrammes $\theta - 2\theta$ ne montrent que les pics du substrat de LAO. En se basant sur la démonstration présentée au paragraphe III-1, il est possible de conclure qu'il s'agit de

couches minces monophasées et texturées dans la direction $[001]_{pc}$. La figure III-6 (b) montre des balayages en ϕ des nœuds $(011)_{pc}$ du substrat de LAO et $(111)_{orth}$ de la couche SNO^{2L} . Les pics de la couche apparaissent aux mêmes angles que ceux correspondant au substrat, démontrant ainsi que les plans (001) de la couche de SNO_{pc} sont parallèles aux plans (001) du substrat de LAO. Il s'agit donc d'une croissance épitaxiale de SNO en concordance avec le réseau cristallin du substrat. Malheureusement, il est impossible de calculer les paramètres de maille et d'analyser l'état des contraintes de ces échantillons en raison du faible désaccord de maille entre le SNO_{pc} et le LAO (-0,26%). Toutefois, en utilisant le rayonnement synchrotron des groupes de recherches ont mesuré le paramètre de maille hors du plan a_{\perp} , de couches minces de SNO déposées sur LAO. Ils ont trouvé que ce paramètre varie entre 3,81 et 3,849 Å [91,92,42], ce qui indique que les couches subissent une déformation compressive dans la direction normale à la surface.

III.2.1.b Propriétés morphologiques de la surface : AFM

La caractérisation de la topographie et de la rugosité des couches minces a été réalisée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). Les figures III-7 (a), (b) et (c) montrent les images AFM des couches minces de SNO de différentes épaisseurs.

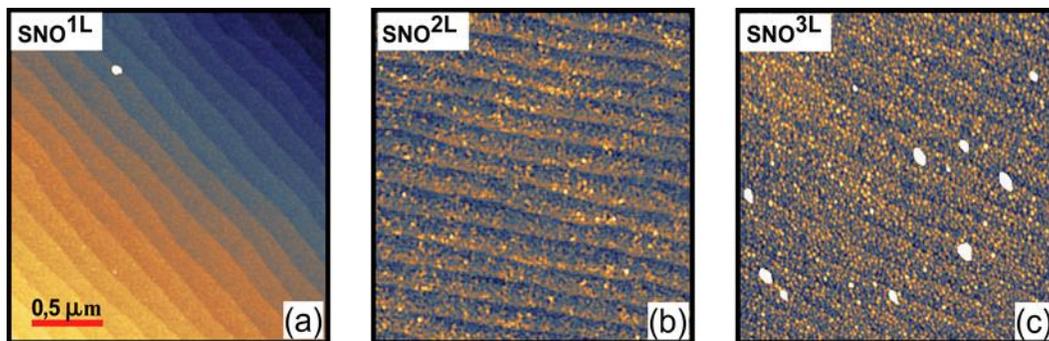


Figure III-7: Images AFM SNO en fonction de l'épaisseur (a) SNO^{1L} (8.5 nm), (b) SNO^{2L} (16 nm) et (c) SNO^{3L} (63 nm).

L'analyse des images des couches SNO^{1L} (8.5 nm) et SNO^{2L} (16 nm), révèle la présence de terrasses avec une hauteur de marche de l'ordre de 2 Å et une rugosité de surface, RSM (*Root*

Mean Square), de 0,2 nm. Pour l'échantillon SNO^{3L} (63 nm), des grosses particules provenant de la plume d'ablation laser sont présentes sur des terrasses séparées par des marches de hauteur ≤ 1 Å et la rugosité RSM du film est de 0,4 nm.

III.2.2 SmNiO₃ sur un substrat SrTiO₃

III.2.2.a Propriétés cristallines : diffraction des rayons X

Afin de caractériser l'influence de l'état des contraintes tensives sur les propriétés structurales de SNO, nous avons déposé sur des substrats STO (001) des films de différentes épaisseurs à savoir 8.5 nm (SNO^{1S}), 16 nm (SNO^{2S}) et 63 nm (SNO^{3S}) en utilisant les conditions de croissance optimisées sur LAO (001). La figure III-8 (a) présente les diagrammes de diffraction pour les films de SNO sur STO.

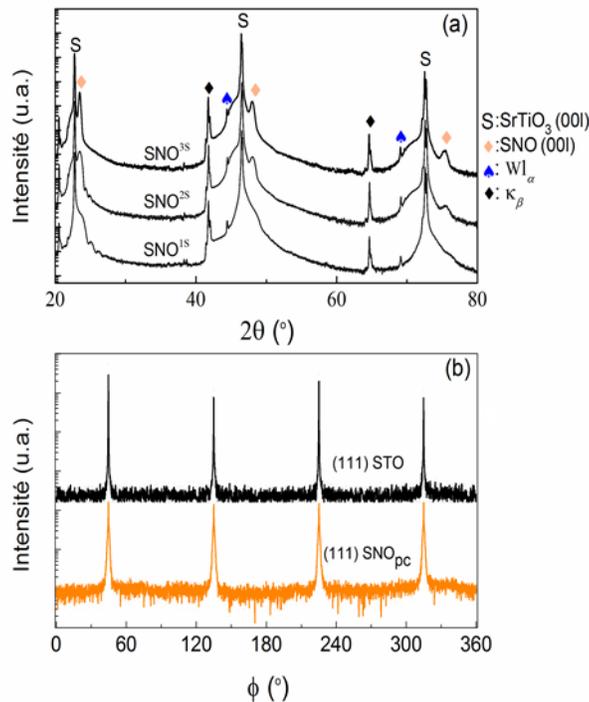


Figure III-8: (a) Diffractogramme $\theta - 2\theta$ de films de SNO déposés sur STO (001) pour différentes épaisseurs. (b) ϕ -scan du pic (111) pour l'échantillon SNO^{2S}//STO (001).

La présence exclusive des réflexions de type (00l) indique que ces couches sont texturées selon la direction perpendiculaire à la surface. De plus, les ϕ scans présentés sur la figure III-8 (b) montrent que les pics (111) du film sont alignés avec ceux du substrat, indiquant qu'il s'agit là d'une croissance épitaxiale cube sur cube des films de SNO sur STO (001). Dans le

but de caractériser l'effet des contraintes interfaciales sur les paramètres de maille dans le plan ($a_{//}$) et hors plan (c_{\perp}), des cartes du réseau réciproque autour du pic (103) de la couche et du substrat ont été mesurées et sont présentées sur les figures III-9 (a-c). L'analyse de ces cartes révèle un élargissement transversal du nœud du film en fonction de l'épaisseur. Ceci est dû à la relaxation des contraintes dans la couche à mesure que l'épaisseur augmente.

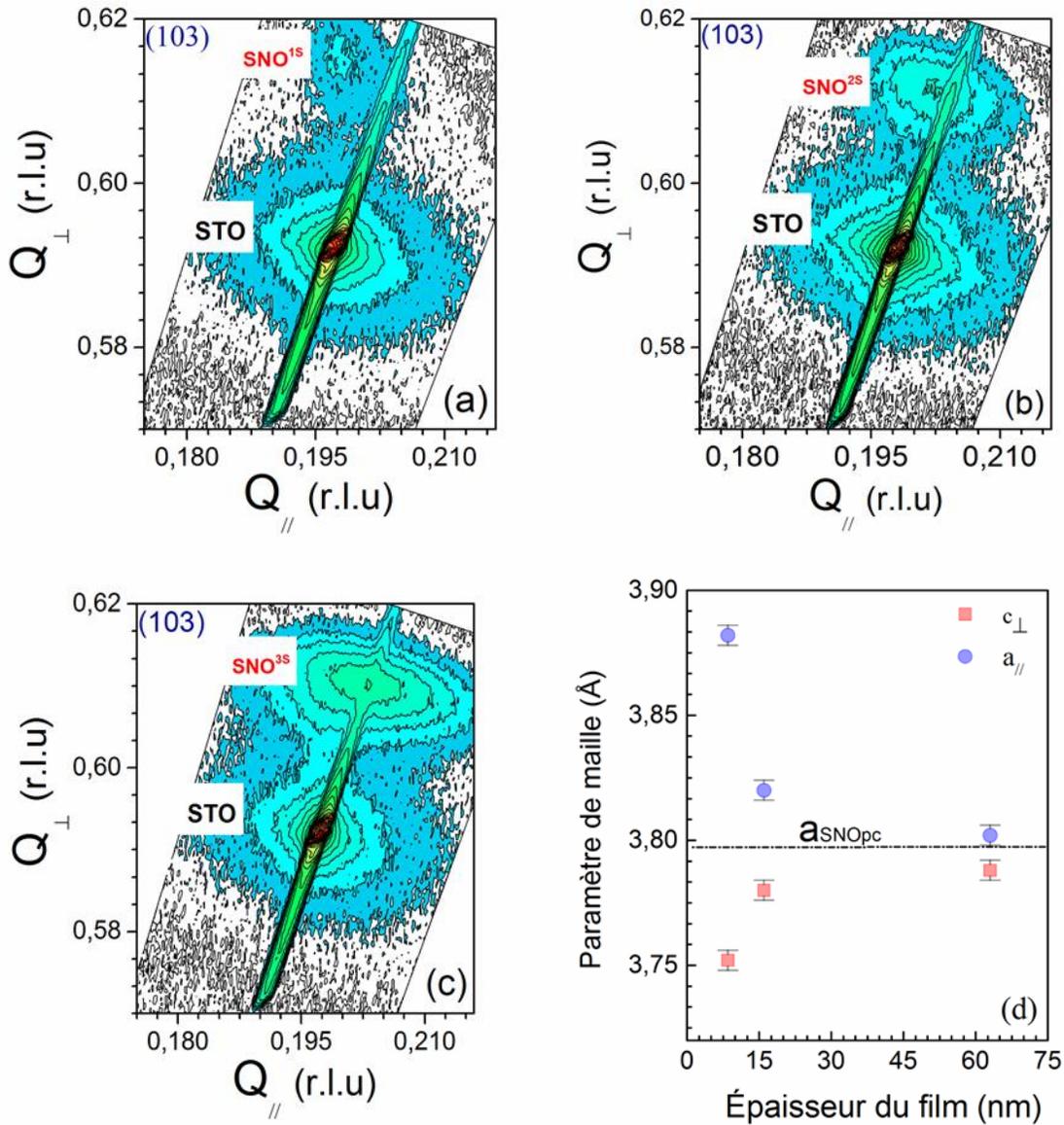


Figure III-9: Cartes du réseau réciproque autour du pic (103) de films (a) SNO¹⁵, (b) SNO²⁵ et (c) SNO³⁵. (d) Évolution du paramètre de maille dans le plan ($a_{//}$) et hors plan (c_{\perp}) du SNO en fonction de l'épaisseur.

À partir des diagrammes $\theta - 2\theta$ et des cartes du réseau réciproque autour du pic (103), les paramètres de maille $a_{//}$ et c_{\perp} ont été calculés. L'évolution de ces paramètres en fonction de l'épaisseur de la couche SNO est présentée à la figure III-9 (d) et montre clairement que lorsque l'épaisseur augmente, les paramètres de maille évoluent vers des valeurs proches du SNO massif. En effet, la diminution du paramètre de maille $a_{//}$ s'accompagne d'une augmentation du paramètre de maille c_{\perp} , ce qui correspond à une relaxation des contraintes.

III.2.2.b Propriétés morphologiques de la surface : AFM

Les figures III-10 (a), (b) et (c) présentent la topographie de la surface des échantillons de SNO sur STO. La surface de l'échantillon SNO^{1S} (8.5 nm) exhibe des terrasses atomiques avec une rugosité de l'ordre de 0,33 nm. Pour les couches plus épaisses, de nombreuses petites particules sont observées à la surface. De plus la rugosité de la couche SNO^{2S} augmente jusqu'à 0,67 nm [voir la figure III-10 (b)], ce qui indique qu'un nouveau processus de croissance est à l'œuvre.

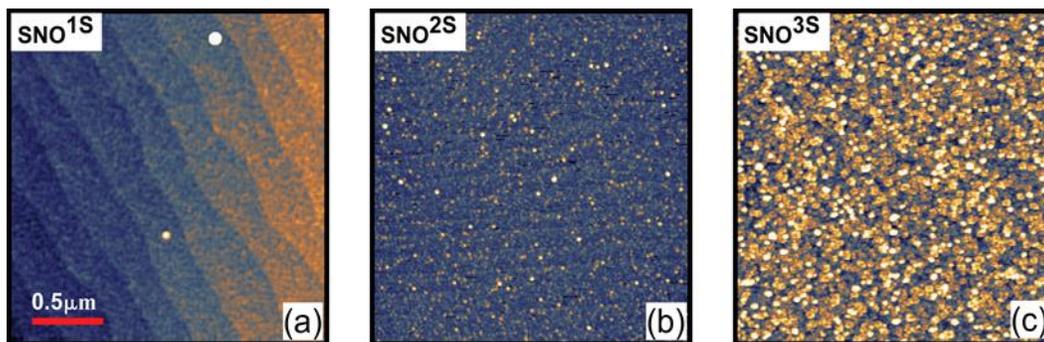


Figure III-10: Évolution de la morphologie des couches de SNO en fonction de l'épaisseur (a) SNO^{1S} (8.5 nm), (b) SNO^{2S} (16 nm) et (c) SNO^{3S} (63 nm).

Dans le cas de l'échantillon SNO^{3S} (63 nm), l'image de la surface montre une morphologie tridimensionnelle (3D) où de grosses particules sont présentes à la surface et une rugosité de l'ordre de 2,54 nm est obtenue. Cette morphologie due à une croissance de type Stranski

Krastanov permet la relaxation des contraintes à la surface. Par conséquent, les mailles cristallines peuvent se déformer à la surface des îlots [93].

III.3 Effet des contraintes sur la résistivité électrique des couches minces de SmNiO₃

Dans cette section, les propriétés électriques des couches minces de SNO déposées sur LAO et STO ont été étudiées en fonction de l'épaisseur. Les mesures de résistivité ont été réalisées par la méthode de quatre pointes. Le principe de la mesure est présenté au paragraphe II.4.

III.3.1 Résistivité électrique des films de SmNiO₃ sur LaAlO₃

La figure III-11 (a) illustre l'évolution de la résistivité en fonction de la température des couches minces de SNO déposées sur LAO. On note tout d'abord qu'une transition métal-isolant de premier ordre est observée pour les trois échantillons. Dans l'état isolant, la résistivité électrique diminue rapidement lorsque la température croît ($\frac{d\rho}{dT} < 0$). Pour les hautes températures, la résistivité augmente légèrement avec la température ($\frac{d\rho}{dT} > 0$), ce qui est typiquement le comportement d'un matériau métallique. La température de transition de phase (T_{MI}) est ici définie comme la température à laquelle la dérivée de la résistivité est nulle ($\frac{d\rho}{dT} = 0$). Les températures de transition MI des échantillons SNO^{1L} (8.5 nm), SNO^{2L} (16 nm) et SNO^{3L} (63 nm) sont respectivement de 381 K, 383 K et 370 K. Celles-ci sont en accord avec les valeurs rapportées dans des études antérieures [94,95,96] mais sont inférieures à la valeur mesurée pour le SNO massif (400 K).

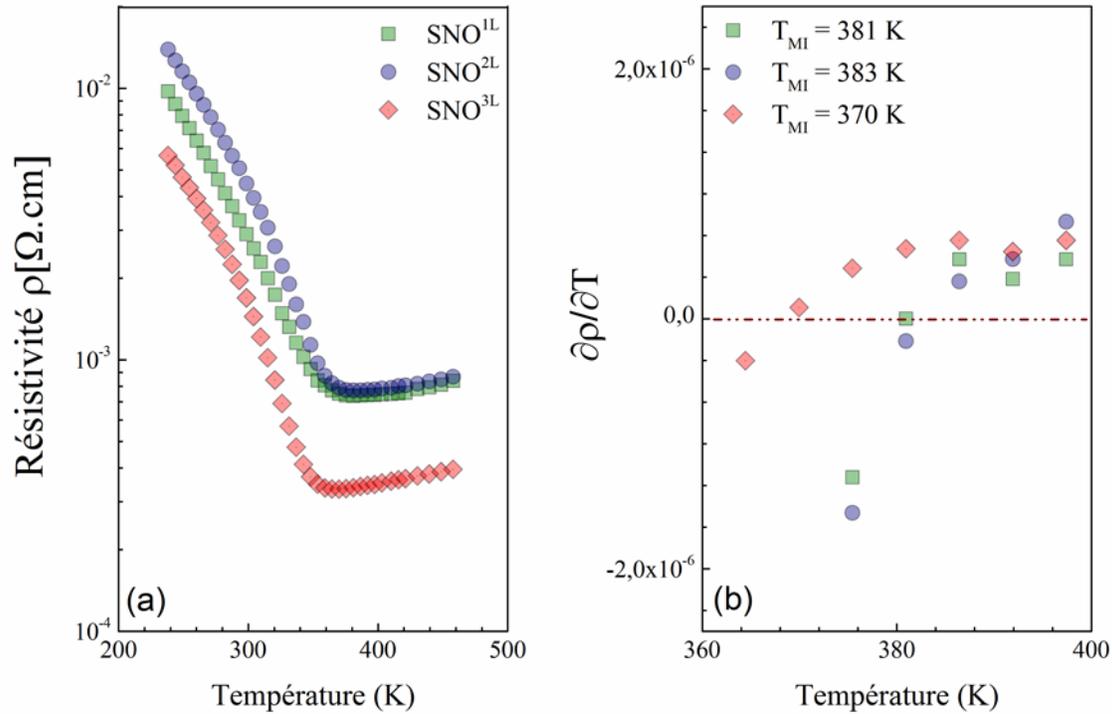


Figure III-11: (a) Résistivité électrique en fonction de la température pour différentes épaisseurs de SNO à savoir SNO^{1L} (8.5 nm), SNO^{2L} (16 nm) et SNO^{3L} (63 nm). (b) La dérivée de la résistivité en fonction de la température.

Ces résultats sont en accord avec les travaux théoriques récents de Catalano et al qui montrent que les contraintes compressives sont réduites *via* l'augmentation de l'angle d'inclinaison Ni-O-Ni, ce qui résulte à une croissance du chevauchement des orbitales et modifie la largeur de bande [94]. Une telle augmentation de l'angle d'inclinaison s'accompagne d'une variation de la température T_{MI} de 400 K à 0 K [96].

III.3.2 Résistivité électrique des films de SmNiO₃ sur SrTiO₃

Les mesures de résistivité électrique en fonction de la température des couches minces de SNO sur STO présentées à la figure III-12 (a) montrent une transition MI à des températures voisines de celle du SNO massif ($T_{MI} = 400$ K). En effet, les températures de transition des échantillons SNO^{1S} (8.5 nm), SNO^{2S} (16 nm) et SNO^{3S} (63 nm) sont respectivement de 396 K, 406 K et 404 K.

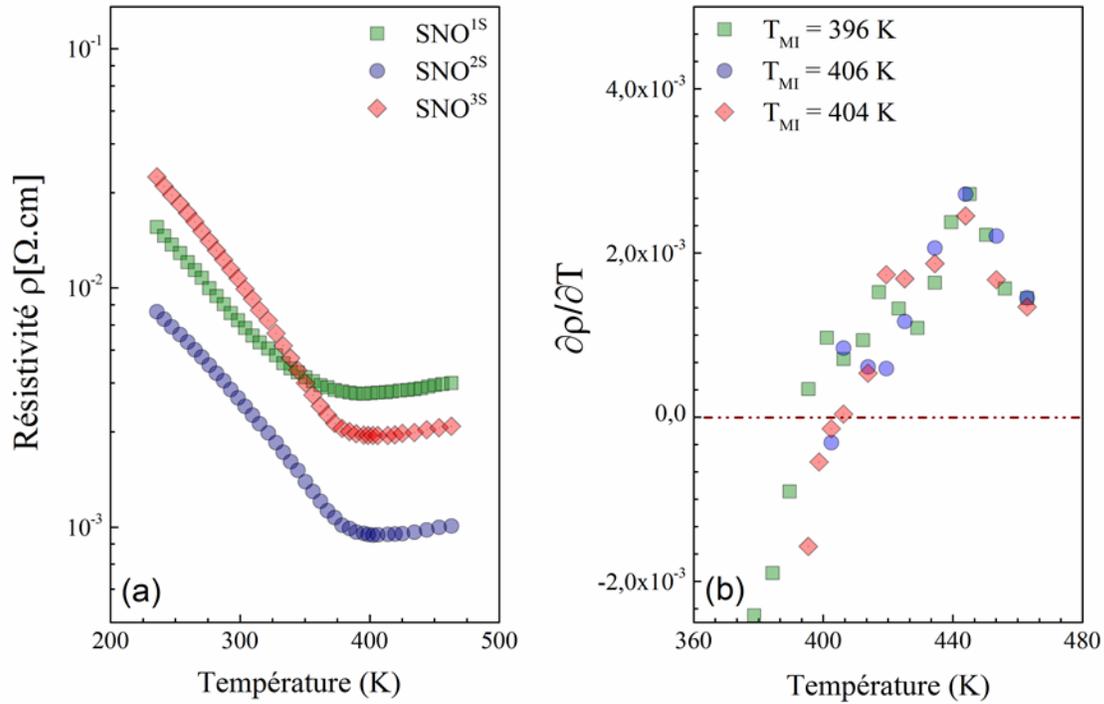


Figure III-12: (a) Résistivité électrique en fonction de la température pour différentes épaisseurs de SNO à savoir SNO^{1S} (8.5 nm), SNO^{2S} (16 nm) et SNO^{3S} (63 nm). (b) La dérivée de la résistivité en fonction de la température.

Pour les films SNO sur STO, la transition MI est moins abrupte tandis que la résistivité de la phase métallique est plus élevée, en particulier pour le film SNO^{1S}. Il a été démontré que la présence de lacunes d'oxygène dans une structure de type $\text{RNiO}_{3-\delta}$ ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Sm}$) augmente le volume de la maille de cette dernière et la suppression de la transition de phase MI [97]. En comparaison avec la maille élémentaire de SNO massif ($V = 54,8 \text{ \AA}^3$), la couche SNO^{1S} présente un volume de maille plus élevé ($V = 56,54 \text{ \AA}^3$), ce qui suggère que la formation de lacunes d'oxygène est le mécanisme prépondérant pour relaxer les contraintes de tension à l'interface. Lorsque l'épaisseur augmente, le volume de la maille élémentaire de SNO^{2S} et SNO^{3S} diminue respectivement à 55,1 et 54,75 \AA^3 . Ces valeurs sont proches de celle du SNO massif stœchiométrique, ce qui suggère que la quantité de lacunes d'oxygène dans la couche est négligeable et que la relaxation mécanique plutôt que la relaxation chimique est le processus dominant pour minimiser l'effet des contraintes dans la couche. En résumé, les contraintes tensives à l'interface réduisent les angles Ni-O-Ni et augmentent le degré

d'inclinaison des octaèdres NiO₆ ce qui réduit le chevauchement entre les orbitales et par conséquent la largeur de la bande.

III.4 Effet des contraintes sur les propriétés optiques des couches minces de SmNiO₃

Cette section est principalement consacrée à la description des propriétés optiques des couches minces de SNO déposées sur LAO et STO. Le calcul de la conductivité optique a été effectué pour chaque échantillon dans le but de mettre en évidence l'effet des contraintes sur les propriétés optiques du SNO.

III.4.1 Conductivité optique des films de SmNiO₃ sur LaAlO₃ et SrTiO₃

La partie réelle de la conductivité optique $\sigma_1(\omega)$ est définie par $\sigma(\omega) = i \frac{\omega}{4\pi} [1 - \epsilon(\omega)]$ où $\epsilon(\omega)$ est la fonction diélectrique complexe. La conductivité optique peut être interprétée en utilisant à la fois le modèle de Drude et les transitions optiques (A, B, C, D, E) qui correspondent à des transitions intra et inter-bandes illustrées à la figure III-13[98].

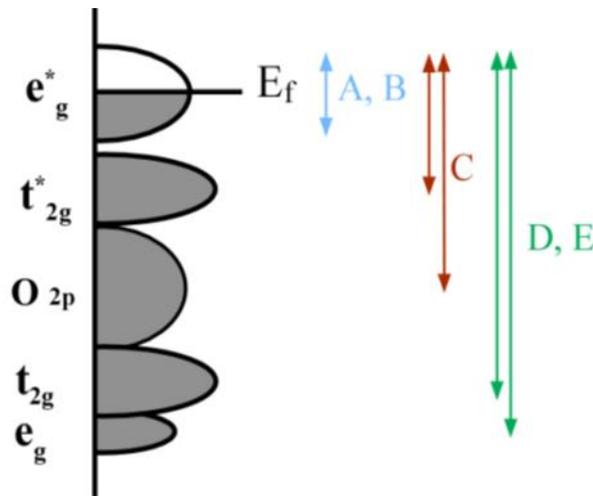


Figure III-13: Différentes transitions optiques possible pour un SNO massif.

Les transitions A et B sont dues aux transitions entre les orbitales occupées et non occupées e_g^* , l'excitation des électrons entre les orbitales O_{2p} et t_{2g}^* vers l'orbitale e_g^* est nommée C et les absorptions D et E correspondent respectivement aux transitions inter-bandes $t_{2g} \rightarrow e_g^*$ et $e_g \rightarrow e_g^*$.

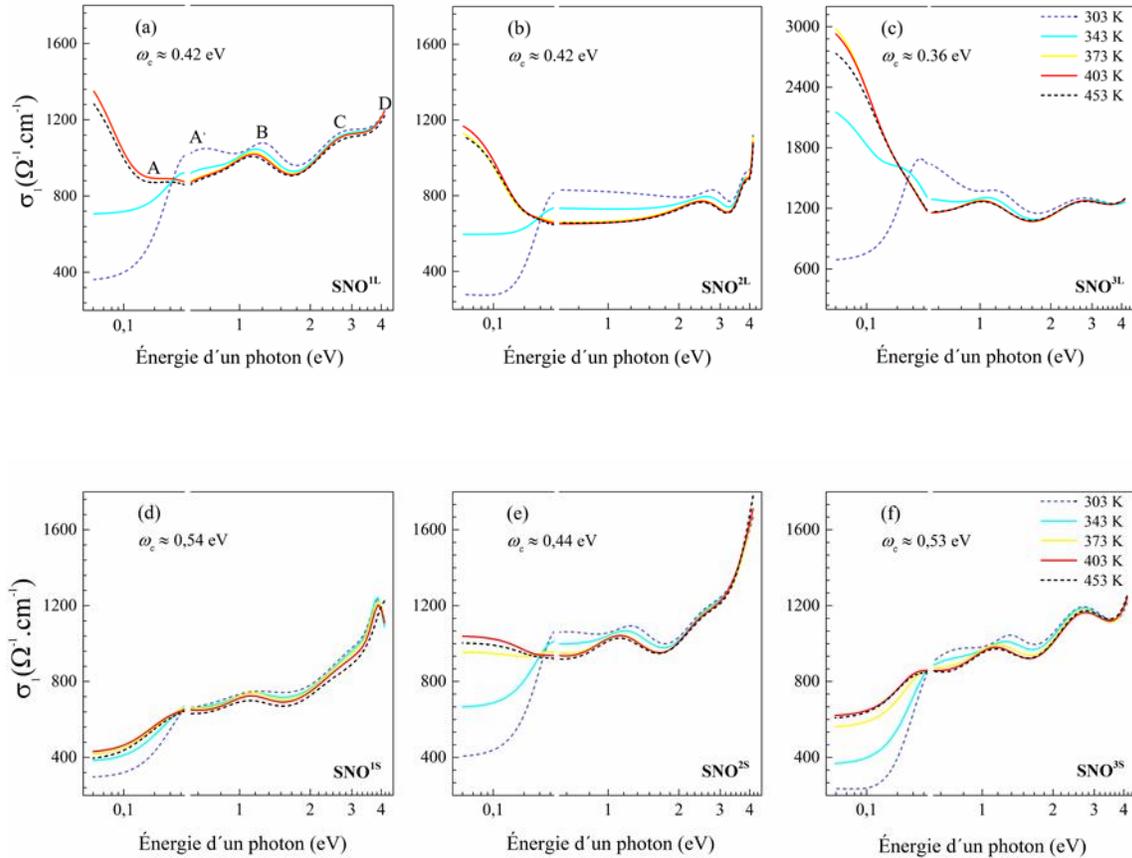


Figure III-14: Conductivités optiques calculées à différentes températures de films de SNO à des épaisseurs différentes sur LAO (a-c) et sur STO (d-f).

En mesurant les angles ellipsométriques (ψ, Δ) , on peut alors déterminer la fonction diélectrique complexe et par conséquent la conductivité optique complexe en se basant sur le modèle décrit dans le chapitre II. Les conductivités optiques de SNO sur des substrats de LAO et STO peuvent être interprétées en utilisant à la fois le modèle de Drude et les quatre transitions optiques (A, B, C, D). La figure III-14 montre la variation de la conductivité

optique de couches minces de SNO ayant trois différentes épaisseurs et déposées sur LAO et [voir les figures III-14 (a-c)] et STO [voir les figures III-15 (d-f)]. En utilisant ces valeurs de conductivité, on peut déterminer le nombre effectif de porteurs de charge libres (N_{eff}) défini par :

$$N_{\text{eff}} = \frac{2m_0}{\pi e^2 N} \int_0^{\omega_c} \sigma_1(\omega) d\omega \quad (\text{III} - 2)$$

où m_0 la masse d'un électron libre, N nombre d'atomes Ni par unité de volume et ω_c la fréquence de coupure.

Les figures III-15 (a) et (b) montrent respectivement l'évolution du nombre effectif porteurs de charge libres (N_{eff}) en fonction de la température pour les couches déposées sur LAO et STO.

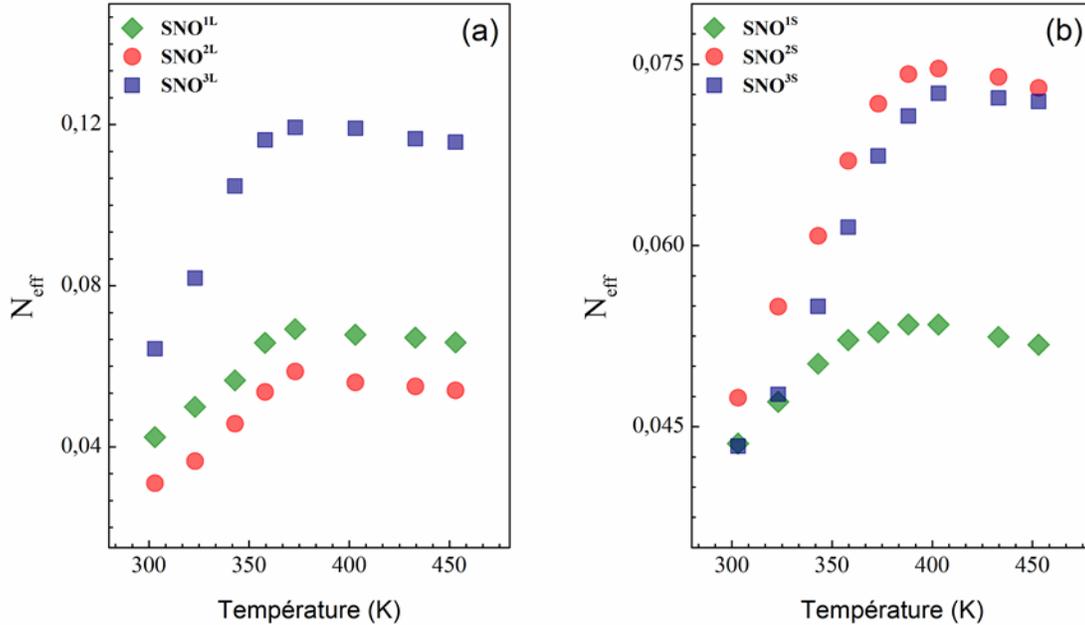


Figure III-15 : Nombre effectif des électrons en fonction de la température (a) pour SNO/LAO (b) pour SNO/STO.

Dans les deux figures, le nombre N_{eff} atteint une valeur de saturation à partir de 388 K. En dessous de cette température, N_{eff} est une fonction décroissante lorsque la température diminue en raison de la formation d'une bande interdite [99]. Le nombre d'électrons localisé à la transition MI peut être calculé comme $\Delta N_{\text{eff}} = N_{\text{eff}}(T_{\text{MI}}) - N_{\text{eff}}(T = 303\text{K})$. Pour les films déposés sur LAO, les valeurs de ΔN_{eff} sont 0,026; 0,027 et 0,054 pour respectivement $\text{SNO}^{1\text{L}}$ (8.5 nm), $\text{SNO}^{2\text{L}}$ (16 nm) and $\text{SNO}^{3\text{L}}$ (63 nm). Pour les films qui sont déposés sur STO, on obtient des valeurs de 0,009; 0,027 and 0,028 pour respectivement $\text{SNO}^{1\text{S}}$ (8.5 nm), $\text{SNO}^{2\text{S}}$ (16 nm) et $\text{SNO}^{3\text{S}}$ (63 nm).

Les propriétés de conduction de la phase métallique sont fortement corrélées au nombre ΔN_{eff} qui représente le poids spectral ($\sim \frac{4\pi N_{\text{eff}} e^2}{m^*}$). En supposant que la conduction électrique est assurée par un seul électron par site de Ni, on peut calculer la masse effective $m^*/m_0 = \frac{1}{\Delta N_{\text{eff}}}$ où m^* est la masse effective des porteurs de charge. Une faible valeur de ΔN_{eff} correspond donc à une grande valeur du rapport m^*/m_0 qui est une caractéristique d'une bande de conduction étroite composée des niveaux Ni_{3d} et O_{2p} et une augmentation de la masse effective en raison de la forte corrélation électronique. L'augmentation de la masse effective est plus grande dans le cas de SNO sur STO (contraintes tensives) comparativement aux films déposés sur LAO (contraintes compressives).

III.5 Discussion

La relaxation des contraintes dans la couche SNO modifie les paramètres de maille, ce qui fait varier la longueur de liaison Ni-O et Sm-O et/ou l'angle Ni-O-Ni. Une telle variation de la maille élémentaire de SNO conduit à des modifications de la largeur de bande de sorte que les propriétés électriques et optiques s'en trouvent fortement influencées. Les contraintes compressives (LAO) dans le plan préservent l'état d'oxydation Ni^{3+} et les couches présentent alors une abrupte transition MI. La diminution de la température T_{MI} avec l'accroissement de l'épaisseur de la couche indique que ces contraintes compressives relaxent en augmentant l'angle Ni-O-Ni, ce qui accroît le chevauchement des orbitales et modifie la largeur de bande du système. En ce qui concerne les films de SNO déposés sur STO, la relaxation des contraintes tensives est accompagnée par la formation de lacunes d'oxygène à l'interface.

L'évolution de la résistivité en fonction de la température montre une transition de phase MI proche de 400 K mais moins abrupte comparativement à celle de SNO sur LAO.

Chapitre IV. Propriétés structurales, morphologiques et électriques des films de $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$

Dans ce chapitre, les propriétés structurales, morphologiques et électriques des couches minces de $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$ (SNNO) déposées sur des substrats de SrLaAlO_4 (SLAO), de LAO et de STO orientés (001) sont présentées. Dans un premier temps, l'influence de l'épaisseur sur les propriétés structurales, morphologiques et électriques des films est discutée. Par la suite, une section est consacrée à décrire le modèle de Mott pour expliquer l'évolution aux basses températures de la conductivité électrique des couches minces de SNNO déposées sur différents substrats.

IV.1.1 Propriétés structurales et morphologiques des couches minces de $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$ déposées sur SrLaAlO_4

La structure cristalline de la solution solide SNNO est orthorhombique. Elle appartient au groupe d'espace Pnma et possède les paramètres de maille $a=5,35 \text{ \AA}$, $b=5,41 \text{ \AA}$ et $c=7,583 \text{ \AA}$ [100], ce qui correspond au paramètre d'une maille pseudo-cubique ($a_{pc}=3,802 \text{ \AA}$). Puisque le substrat SLAO (001) possède une structure cristalline tétragonale où $a=b=3,755 \text{ \AA}$ et $c=12,62 \text{ \AA}$, le désaccord de maille entre le SNNO massif et le SLAO est de -1,24%. Les contraintes sont donc compressives à l'interface film/substrat.

La figure IV-1 (a) montre les diffractogrammes $\theta - 2\theta$ des films de SNNO déposés sur SLAO (001) pour des épaisseurs de 8.5 nm ($\text{SNNO}^{1\text{SL}}$), 16 nm ($\text{SNNO}^{2\text{SL}}$) et 63 nm ($\text{SNNO}^{3\text{SL}}$). Sur ces diagrammes, on observe les réflexions (001) du substrat et des films de SNNO : la croissance des films de SNNO est donc privilégiée selon l'axe c. Les mesures ϕ -scan illustrées sur la figure IV-1 (b) montrent clairement les quatre pôles $(101)_{pc}$ de SNNO séparés de 90° et alignés avec ceux du substrat SLAO. Les films de SNNO sont donc synthétisés selon la relation d'épitaxie suivante : $(001)_{\text{SNNOpc}} // (001)_{\text{SLAO}}$.

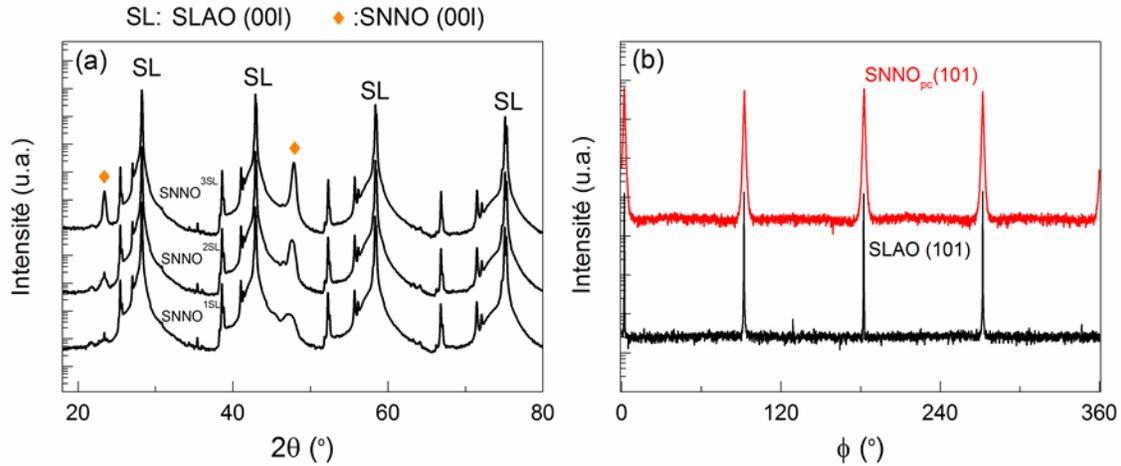


Figure IV-1: (a) Diffractogramme de films de SNNO déposés sur SLAO (001) pour différentes épaisseurs 8.5 nm (SNNO^{1SL}), 16 nm (SNNO^{2SL}) et 63 nm (SNNO^{3SL}). (b) ϕ -scan du pic (101) pour l'échantillon SNNO^{3SL}//SLAO (001).

Les figures IV-2 (a), (b) et (c) montrent respectivement les cartes du réseau réciproque des films SNNO^{1SL}, SNNO^{2SL} et SNNO^{3SL} réalisées autour du pic (103)_{pc}. Ces figures montrent que les nœuds de la couche de SNNO^{1SL} (8.5 nm) et du substrat de SLAO sont alignés, ce qui indique que la couche de SNNO est dans ce cas totalement contrainte dans le plan. Le paramètre de maille dans le plan $a_{//}$ est dans ce cas 3,755 Å, alors que celui hors plan c_{\perp} est de 3,847 Å. Lorsque l'épaisseur augmente, les cartes du réseau réciproque du SNNO^{2SL} (16 nm) et du SNNO^{3SL} (63 nm) montrent un élargissement transversal du nœud du film et un déplacement de celui-ci dans les directions x et z, traduisant ainsi une relaxation des contraintes. Le paramètre hors plan c_{\perp} diminue avec l'augmentation de l'épaisseur (de 3,809 à 3,799 Å). Il converge donc vers la valeur de SNNO massif (3,802 Å). Par contre, les paramètres de maille dans le plan ($a_{//}$) des films de SNNO^{2SL} (16 nm) et de SNNO^{3SL} (63 nm) sont respectivement de 3,813 Å et 3,85 Å [voir la figure IV-3 (a)]. Ces valeurs de $a_{//}$ sont plus grandes que celle du SNNO massif. Ces résultats sont inattendus car les couches de SNNO sont soumises à des contraintes compressives à l'interface film/substrat. Ceci est probablement dû à la relaxation des contraintes d'origine chimique (formation de lacunes d'oxygène).

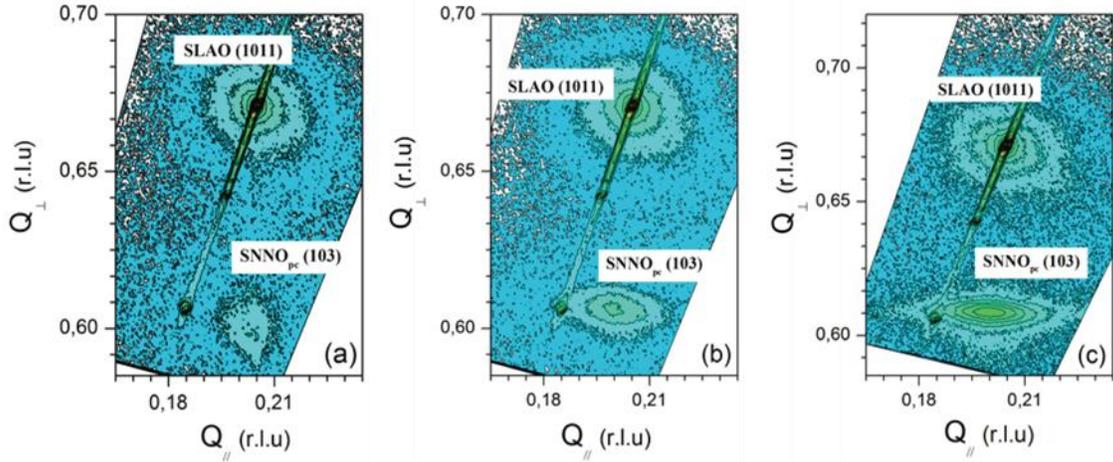


Figure IV-2: Cartes du réseau réciproque autour du pic (103) de films (a) SNNO^{1SL} (8.5 nm), (b) SNNO^{2SL} (16 nm) et (c) SNNO^{3SL} (63 nm).

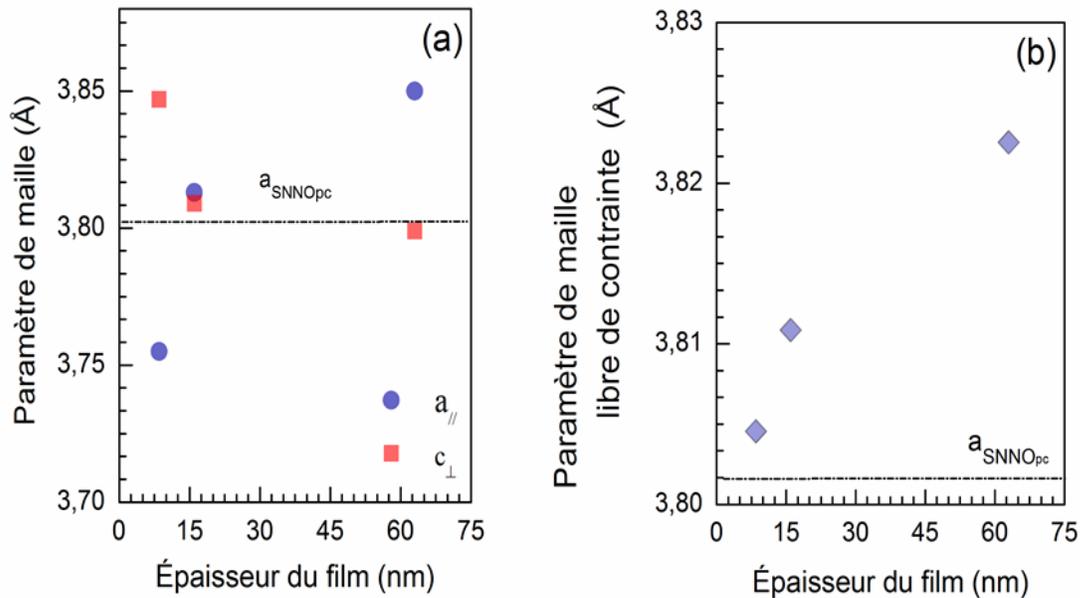


Figure IV-3: Évolution des paramètres de maille de SNNO (a) hors et dans le plan (b) paramètre de maille libre de contrainte en fonction de l'épaisseur.

À partir des paramètres maille $a_{//}$ et c_{\perp} , le paramètre de maille libre de contrainte a été déterminé conformément à l'équation suivante [101] :

$$a_0 = \frac{2va_{//} + (1 - v)c_{\perp}}{1 + v} \quad (\text{IV} - 1)$$

où ν est le rapport de Poisson, estimé à $\nu = 0,3$ [101].

Tel que présenté à la figure IV-3 (b), la valeur du paramètre de maille libre de contrainte a_0 croît lorsque que l'épaisseur déposée augmente. Cette valeur est nettement supérieure à celle de SNNO massif pour les échantillons SNNO^{2SL} et SNNO^{3SL}. L'expansion de la maille cristalline est certainement due à l'existence de lacunes d'oxygène dans la structure de ces nickelâtes.

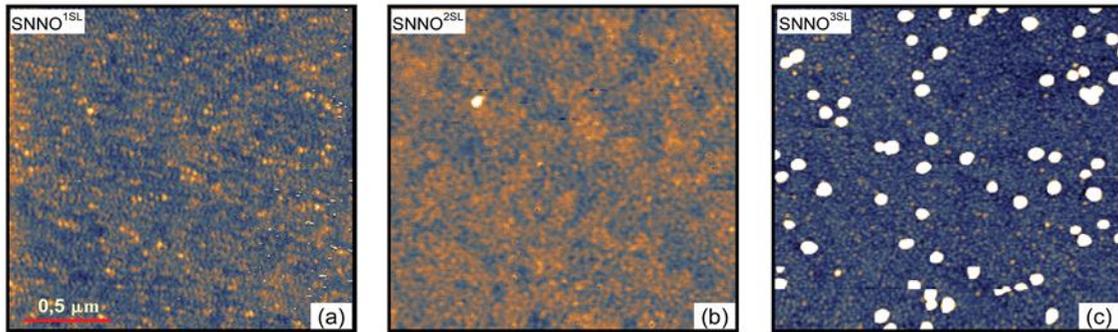


Figure IV-4: Images AFM des couches de SNNO déposées sur SLAO en fonction de l'épaisseur (a) SNNO^{1SL} (8.5 nm), (b) SNNO^{2SL} (16 nm) et (c) SNNO^{3SL} (63 nm).

La figure IV-4 illustre l'évolution de la morphologie des films de SNNO sur SLAO en fonction de l'épaisseur. En analysant les images AFM des couches SNNO^{1SL} (a) et SNNO^{2SL} (b), une surface très uniforme et sans défaut est observée avec une rugosité de 0,3 nm. En revanche, l'analyse de la surface du film SNNO^{3SL} révèle la présence d'ilots arrondis de taille latérale de l'ordre de 100 nm, menant à une augmentation de la rugosité de la couche avec une valeur de 3,2 nm.

IV.1.2 Résistivité électrique des couches minces de Sm_{0.6}Nd_{0.4}NiO₃ déposées sur SrLaAlO₄

La figure IV-5 (a) illustre l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la température des couches de SNNO déposées sur SLAO. On note que la résistivité est une fonction décroissante de la température entre 4 K et 400 K. Ces courbes montrent que ces films

n'exhibent aucune transition MI comme le confirme le fait que la courbe $[-\partial\text{Log}(\rho)/\partial T]$ demeure toujours positive. En comparant ces résultats à ceux obtenus dans le cas des films SNO déposés sur LAO, on pourrait s'attendre dans le cas des films de SNNO sur SLAO à ce que les contraintes compressives stabilisent le degré d'oxydation Ni^{3+} , permettant l'apparition d'une abrupte transition MI. Ainsi, le fait de ne pas observer de transition MI dans les films SNNO sur SLAO malgré la présence de contraintes compressives est certainement dû à un autre phénomène. Nous pensons que cette absence de transition est due aux lacunes d'oxygène présentes dans les films comme l'indiquent les mesures du paramètre maille libre de contrainte.

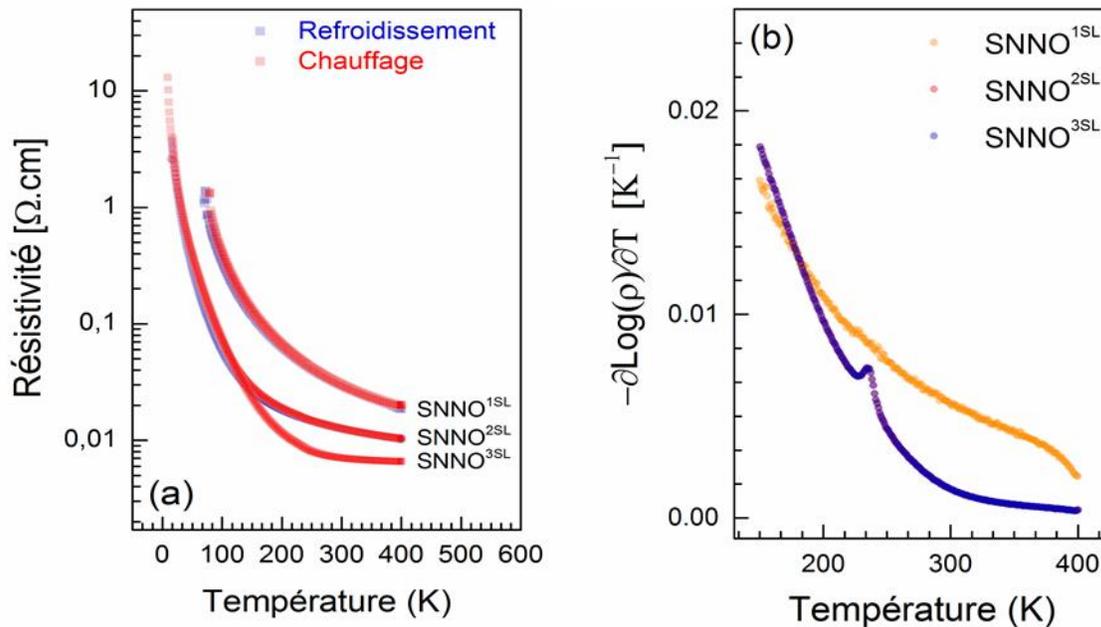


Figure IV-5: Résistivité en fonction de la température des couches de SNNO^{1SL} (8.5 nm), SNNO^{2SL} (16 nm) et SNNO^{3SL} (63 nm) sur SLAO. (b) Dérivée logarithmique de la résistivité ρ .

IV.1.3 Propriétés structurales et morphologiques des couches minces de $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$ déposées sur LaAlO_3

La figure IV-6 (a) montre des diffractogrammes de rayons X des films de SNNO^{1L} (8.5 nm), SNNO^{2L} (16 nm) et SNNO^{3L} (63 nm) déposés sur LAO. Seules les réflexions de type (001)

du substrat sont observées étant donné la faible valeur du désaccord de paramètres de maille entre le LAO et le SNNO_{pc} (-0,5%).

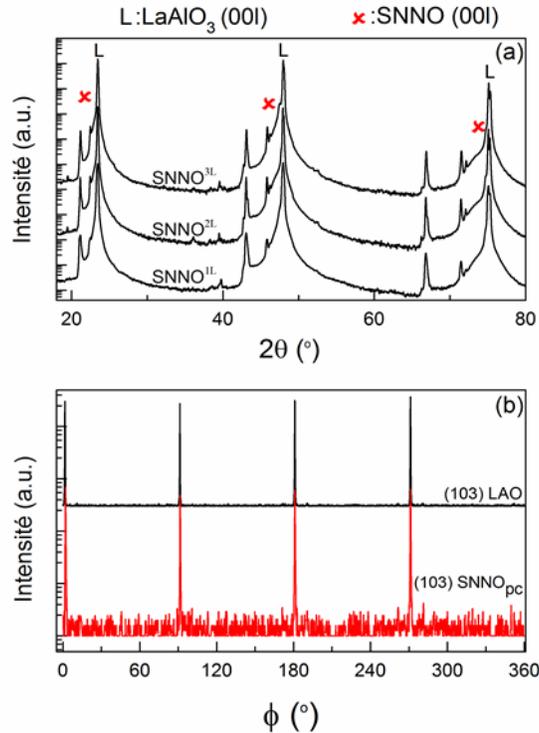


Figure IV-6: (a) Diagramme de diffraction X de films $\text{SNNO}^{1\text{L}}$ (8.5 nm), $\text{SNNO}^{2\text{L}}$ (16 nm) et $\text{SNNO}^{3\text{L}}$ (63 nm) déposés sur LAO (001). (b) ϕ -scans du pic (103) pour la couche $\text{SNNO}^{2\text{L}}$ épitaxiée sur LAO.

Tel qu'illustré sur la figure IV-6 (b), les mesures en ϕ -scan des pôles (103) de la couche de $\text{SNNO}^{2\text{L}}$ et du substrat LAO montrent que les pics de la couche apparaissent aux mêmes angles que ceux correspondant au substrat. Les plans (001) du film SNNO_{pc} sont ainsi parallèles aux plans (001) du LAO. Il s'agit donc d'une croissance épitaxiale de SNNO en concordance avec le réseau cristallin du substrat LAO.

Des mesures AFM ont été effectuées sur les différents films de SNNO sur LAO afin de caractériser la morphologie de la surface. La surface des couches de $\text{SNNO}^{1\text{L}}$ (8.5 nm) [voir la figure IV-7 (a)] et de $\text{SNNO}^{2\text{L}}$ (16 nm) [voir la figure IV-7 (b)] est plane dans les deux cas avec des terrasses séparées par des marches atomiques de hauteur $\sim 1,98 \text{ \AA}$, ce qui correspond à l'épaisseur d'une demi-monocouche de SNNO_{pc} . La rugosité des deux surfaces est de l'ordre de 0,22 nm. Dans le cas du film $\text{SNNO}^{3\text{L}}$ (63 nm) (voir la figure IV-7 (c)), l'image AFM montre une morphologie 2D/3D où des nano-grains s'agglomèrent pour former des

terrasses. Celles-ci sont donc moins visibles, ce qui entraîne une légère augmentation de la rugosité de la surface jusqu'à 0,33 nm.

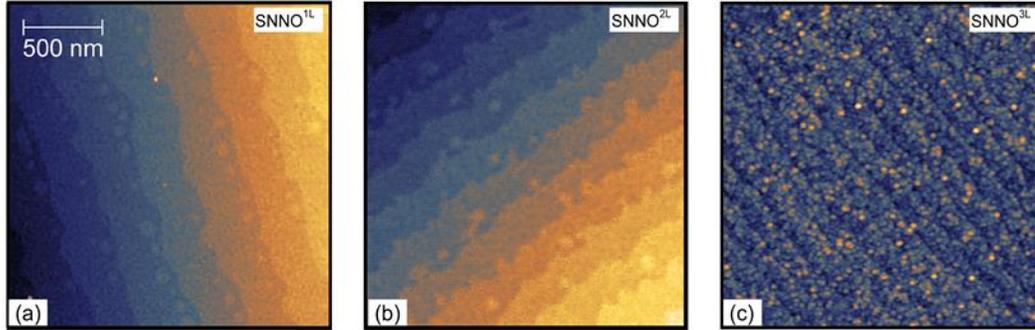


Figure IV-7: Images AFM des couches de SNNO déposées sur LAO en fonction de l'épaisseur (a) SNNO^{1L} (8.5 nm), (b) SNNO^{2L} (16 nm) et (c) SNNO^{3L} (63 nm).

IV.1.4 Résistivité électrique des couches minces de Sm_{0.6}Nd_{0.4}NiO₃ déposées sur LaAlO₃

Les mesures de résistivité électrique des couches minces de SNNO déposées sur LAO sont présentées à la figure IV-8 (a). Tous les échantillons de SNNO exhibent clairement une transition MI de premier ordre. Cette transition est également confirmée par le changement de signe du $[-\partial \text{Log}(\rho)/\partial T]$ en fonction de la température [voir la figure IV-8 (b)].

La température de transition MI pour la couche la plus mince SNNO^{1L} (8.5 nm) est de 314 K, ce qui est inférieure à celle du SNNO massif (322 K) [81]. Lorsque l'épaisseur de SNNO augmente, les transitions MI ont lieu à des températures inférieures. En effet, pour les films SNNO^{2L} (16 nm) et SNNO^{3L} (63 nm) les températures de transition MI sont respectivement de l'ordre de 225 K et 185 K. Zhang L. et al ont également observé que la température de transition MI des couches minces de Sm_{0.5}Nd_{0.5}NiO₃ déposées sur LAO diminue avec l'augmentation de l'épaisseur [102]. Contrairement aux films de SNNO sur SLAO, la relaxation de contraintes compressives avec l'augmentation de l'épaisseur change probablement la distorsion de la maille de SNNO de telle manière que les températures de transitions électriques diminuent.

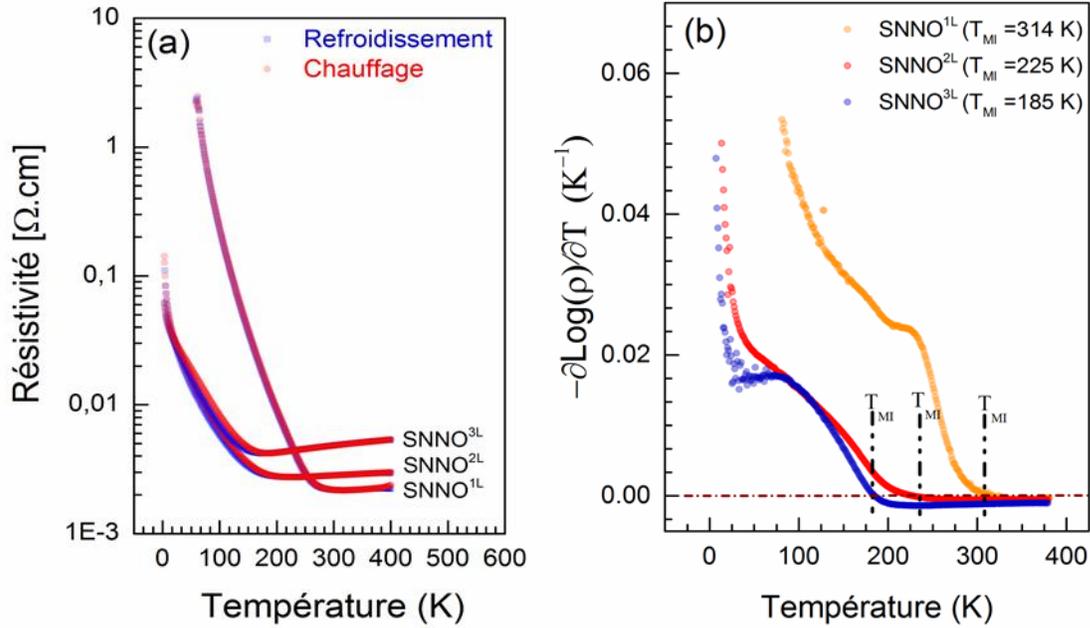


Figure IV-8: Résistivité en fonction de la température des couches de SNNO^{1L} (8.5 nm), SNNO^{2L} (16 nm) et SNNO^{3L} (63 nm) sur LAO. (b) Dérivée logarithmique de la résistivité ρ .

IV.1.5 Propriétés structurales et morphologiques des couches minces de Sm_{0.6}Nd_{0.4}NiO₃ déposées sur SrTiO₃

La figure IV-9 (a) montre les diagrammes de diffraction de rayon X des films de SNNO déposés sur STO de différentes épaisseurs SNNO^{1S} (8.5 nm), SNNO^{2S} (16 nm) et SNNO^{3S} (63 nm). Puisque le désaccord de maille entre le SNNO et le STO est +2,6%, les couches de SNNO sont sous contraintes tensives à l'interface film/substrat.

Sur les diffractogrammes $\theta - 2\theta$ de la figure IV-9 (a), seules les réflexions de type 00l du substrat de STO et des films SNNO sont observées, suggérant que les couches de SNNO sont orientées selon la direction (00l). Les ϕ -scans présentés sur la figure IV-9 (b) montrent que les pics (111) de la couche de SNNO se superposent à ceux du substrat de STO, indiquant qu'il s'agit d'une épitaxie de type cube sur cube.

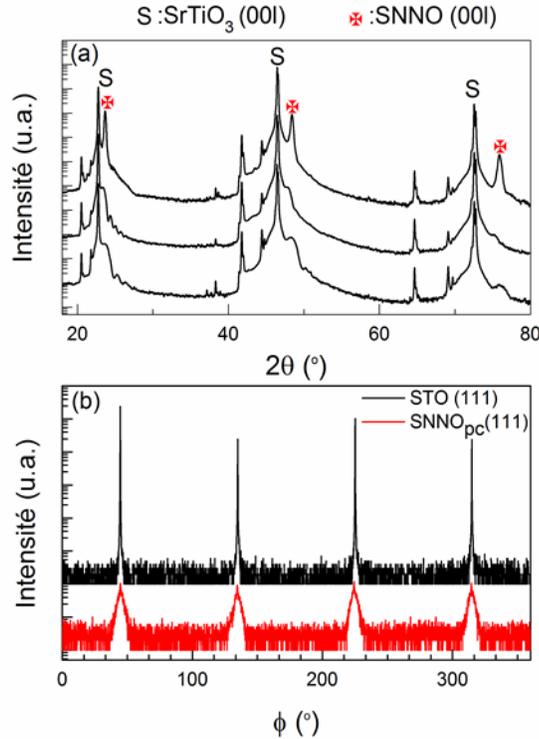


Figure IV-9 : (a) Diagrammes de $\theta - 2\theta$ de films SNNO^{1S} (8.5 nm), SNNO^{2S} (16 nm) et SNNO^{3S} (63 nm) déposés sur STO (00l). (b) ϕ -scans sur les pôles {111} de SNNO et de STO.

Les figures IV-10 (a), (b) et (c) montrent les cartes du réseau réciproques aux tours du pic (103) pour des films SNNO déposés sur STO de différentes épaisseurs. D'après la figure IV-10 (a), la valeur de $Q_{//}$ (la composante tangentielle du vecteur de réseau réciproque) pour la couche la plus mince SNNO^{1S} est la même que celle du substrat, ce qui confirme que le film est totalement contraint dans le plan. La valeur de Q_{\perp} (la composante normale du vecteur de réseau réciproque) de son côté, est de l'ordre de 0,615 r.l.u, ce qui correspond à un paramètre de maille hors plan $c_{\perp} = 3,753 \text{ \AA}$. Lorsque l'épaisseur augmente, la réflexion (103) est déplacée vers un $Q_{//}$ plus grand, ce qui implique que le paramètre de maille dans le plan est plus petit que celui du substrat de STO.

La figure IV-10 (d) illustre l'évolution des paramètres de maille dans le plan et hors plan en fonction de l'épaisseur. Le paramètre dans le plan $a_{//}$ décroît progressivement avec l'épaisseur de la couche (3,905 à 3,85 Å) alors que le paramètre hors plan c_{\perp} varie entre 3,753 Å pour le film dont l'épaisseur est 8.5 nm à 3,77 Å pour les épaisseurs 16 et 63 nm.

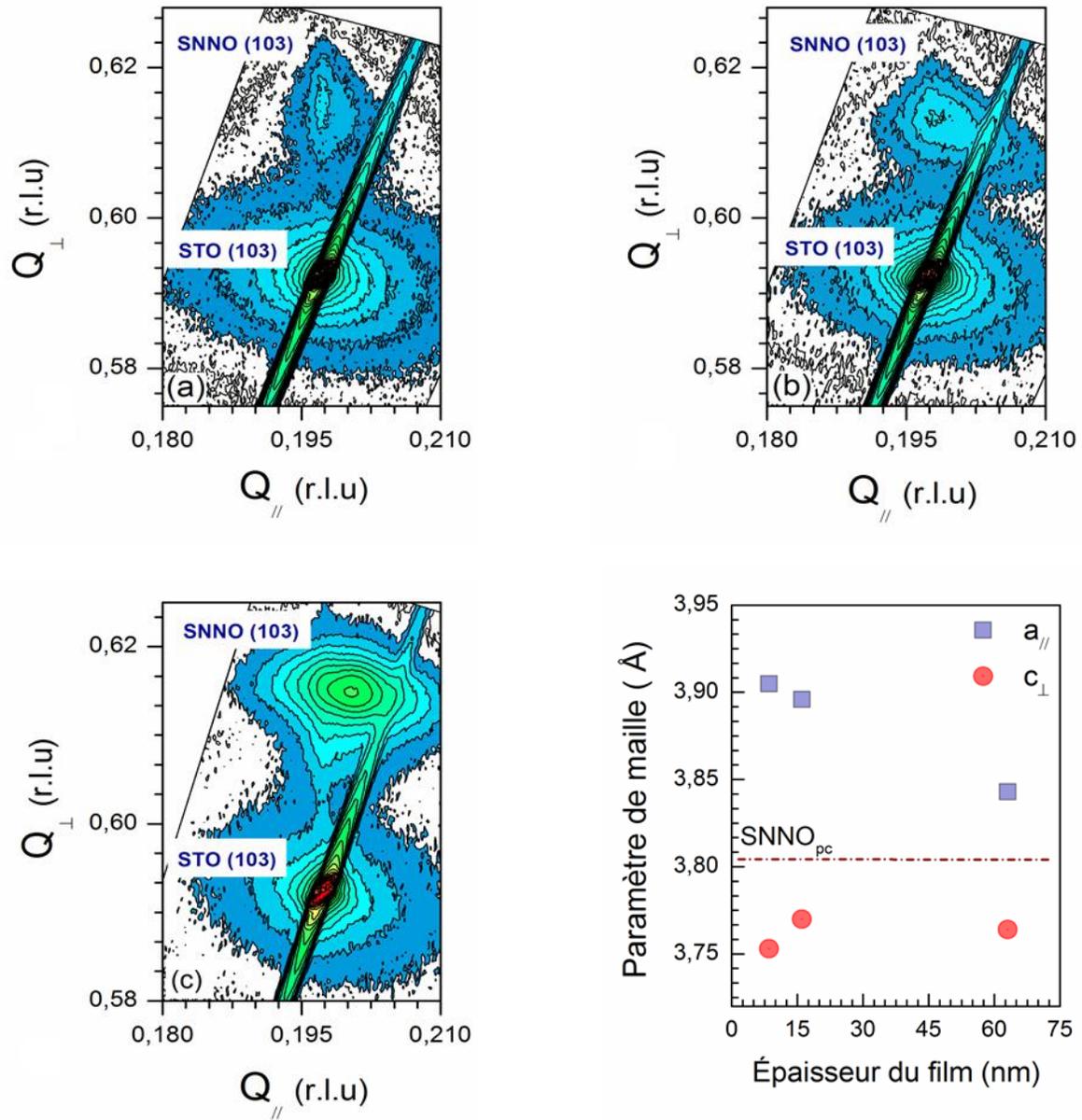


Figure IV-10 : Cartes du réseau réciproque autour du pic (103) des couches minces SNNO déposées sur un substrat de STO (a) SNNO^{1S} (8.5 nm), (b) SNNO^{2S} (16 nm) et (c) SNNO^{3S} (63 nm). (d) Évolution des paramètres de maille dans le plan et hors plan en fonction de l'épaisseur du film de SNNO.

La figure IV-11 illustre l'évolution de la morphologie des couches de SNNO sur STO en fonction de l'épaisseur. Les images AFM des échantillons SNNO^{1S} et SNNO^{2S} montrent la présence de marches atomiques et la rugosité moyenne de ces derniers est de 0,2 nm.

L'épitaxie pour ces deux films se fait selon une croissance par propagation des marches (*Step-flow*). En revanche, les marches atomiques sont moins visibles à la surface de la couche SNNO^{3S}. Quelques particules sont présentes à la surface. La rugosité de la couche est de 0,5 nm indiquant une croissance de la couche selon le mode tridimensionnel Volmer-Weber.

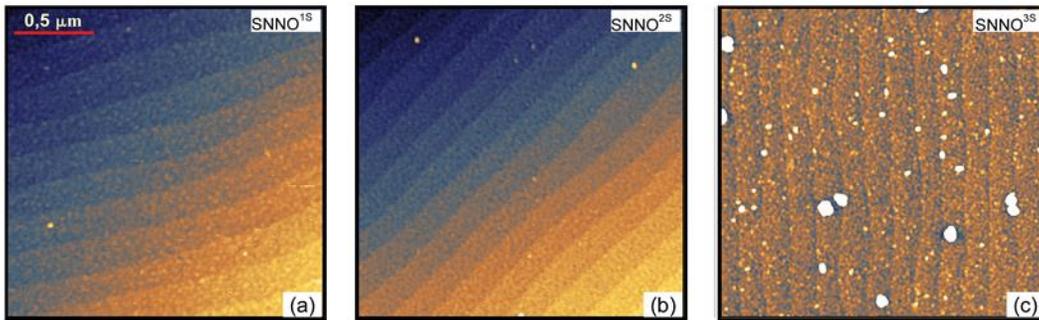


Figure IV-11: Images AFM des couches de SNNO déposées sur STO en fonction de l'épaisseur (a) SNNO^{1S} (8.5 nm), (b) SNNO^{2S} (16 nm) et (c) SNNO^{3S} (63 nm).

IV.1.6 Résistivité électrique des couches minces de Sm_{0.6}Nd_{0.4}NiO₃ déposées sur SrTiO₃

Les mesures de résistivité électrique en fonction de la température présentées à la figure IV-12 (a) indiquent l'absence de transition MI pour l'échantillon SNNO^{1S} (8.5 nm) comme le confirme le fait que la courbe $[-\partial \text{Log}(\rho)/\partial T]$ reste toujours positive [voir la figure IV-12-b]. Cependant, les deux films SNNO^{2S} (16 nm) et SNNO^{3S} (63 nm) présentent une transition MI de premier ordre où les températures de transition sont respectivement 337 et 325 K [voir la figure IV-12-b]. Il est important de noter que la température T_{MI} et la résistivité à haute température ($T > 300$ K) des films diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche, suggérant que la relaxation des contraintes tensives affectent fortement les propriétés électriques des couche minces de SNNO.

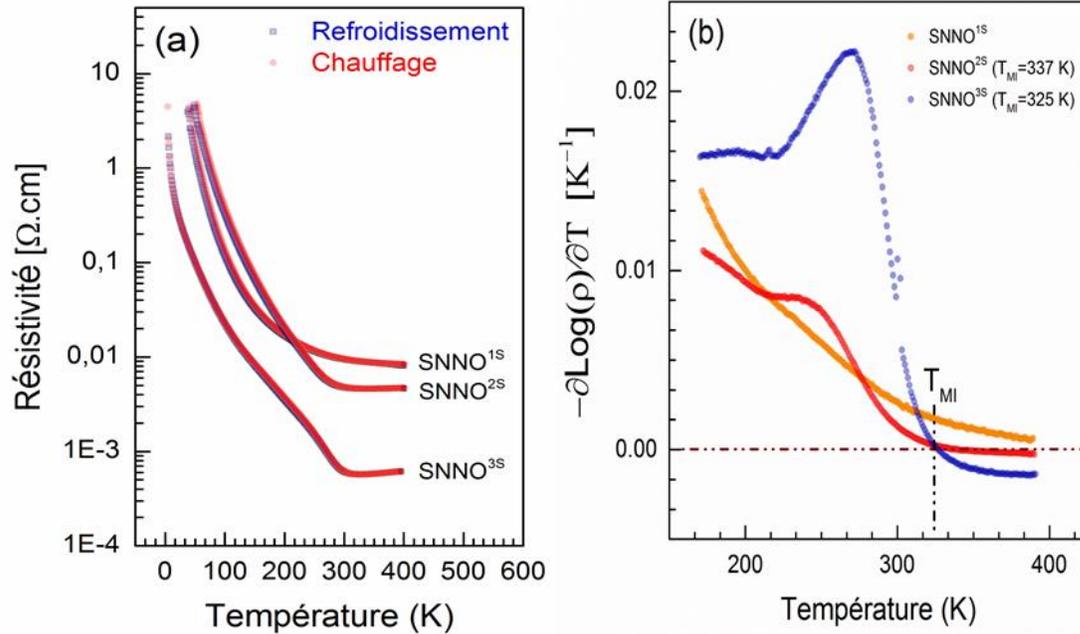


Figure IV-12: (a) Évolution de la résistivité en fonction de la température de films de SNNO^{1S} (8.5 nm), SNNO^{2S} (16 nm), et SNNO^{3S} (63 nm) déposés sur STO. (b) Dérivée logarithmique de la résistivité ρ .

Afin de tenter de comprendre la présence ou non d'une transition MI pour différentes épaisseurs de SNNO sur STO, nous avons étudié en fonction de l'épaisseur de la couche, l'évolution du rapport entre d'une part le volume de maille de la couche et celui du massif et d'autre part la déformation dans le plan ϵ_{xx} définie comme étant $\frac{a// - a_0}{a_0}$ (voir la figure IV-13). Le film SNNO^{3S} (63 nm) présente le volume de maille le plus petit et proche de celui du matériau massif, ce qui suggère que la quantité de lacunes d'oxygène est relativement faible. Dans ce cas la transition MI est bien présente. Pour la plus faible épaisseur de SNNO (8.5 nm), on note d'une part que le volume de maille est plus grand que celui du massif et d'autre part que la couche est très déformée. Ceci peut amener à une diminution de l'angle Ni-O-Ni et donc à une réduction de chevauchement entre les orbitales entraînant la disparition de la transition MI. Pour l'épaisseur intermédiaire (16 nm) le volume de maille est le même que celui du film SNNO^{1S} (8.5 nm) mais la déformation est moindre permettant d'observer une transition.

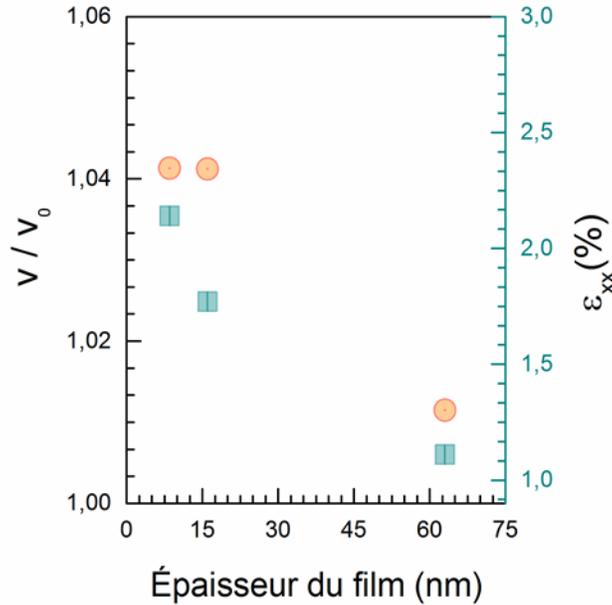


Figure IV-13 : Évolution du rapport volumique de la maille de la couche et celui du SNNO massif et la déformation dans le plan en fonction de l'épaisseur.

IV.1.7 Étude expérimentale de la conduction de la solution solide de $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$ aux basses températures

Cette section est consacrée à décrire le modèle de Mott pour expliquer l'évolution aux basses températures de la conductivité électrique des couches minces de SNNO déposées sur différents substrats.

IV.1.7.a Comparaison de comportement de la résistivité des couches minces de $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$ pour différents substrats

Dans ce paragraphe, nous allons tout d'abord comparer l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la température des couches minces de SNNO (63 nm) déposées sur les trois différents substrats, à savoir le STO, le LAO et le SLAO [voir la figure IV-14 (a)]. La figure IV-14 (b) montre la variation de $[-\partial \text{Log}(\rho)/\partial T]$ en fonction de la température pour les mêmes échantillons. Nous rappelons que la température de transition de phase (T_{MI}) est définie comme la température à laquelle la fonction $[-\partial \text{Log}(\rho)/\partial T]$ est nulle.

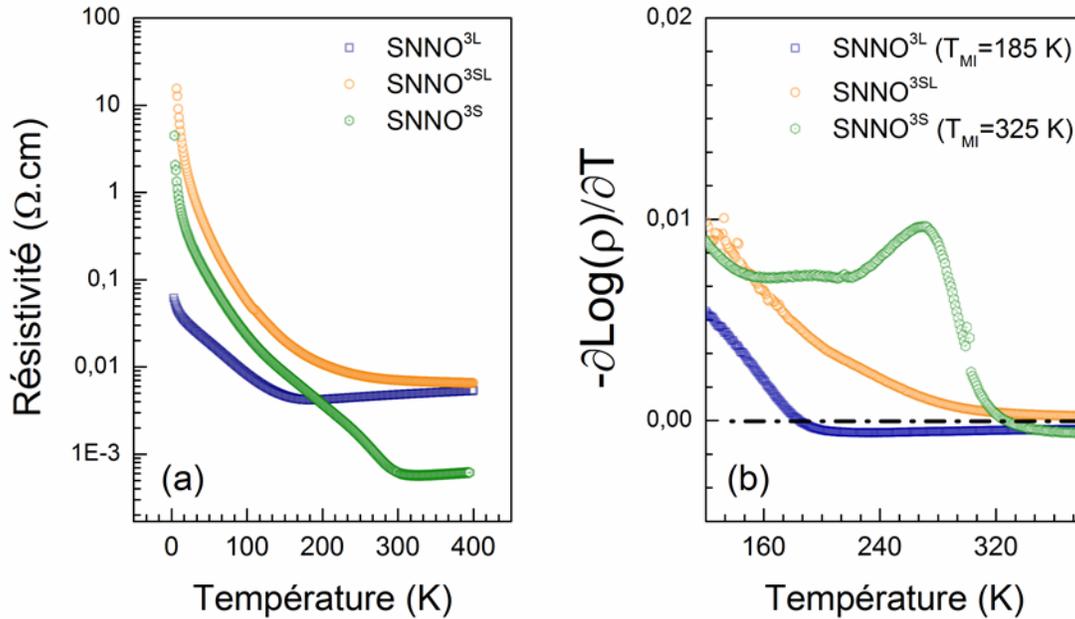


Figure IV-14: (a) Résistivité électrique en fonction de la température de films de SNNO (63 nm) déposés sur différents substrats. (b) Dérivée logarithmique de la résistivité en fonction de la température.

Le film SNNO^{3S} déposé sur STO (contraintes tensives) exhibe clairement une transition MI où la température de transition est de l'ordre de 325 K, ce qui est très proche de celle du SNNO massif (322 K). Pour le film déposé sur LAO où les contraintes sont légèrement compressives à l'interface, on observe une diminution importante de la valeur T_{MI} et la transition MI a lieu à 185 K. Cette température de transition est inférieure à celle du SNNO massif et à celle des films minces précédemment rapportés dans la littérature *i.e.* SNNO/LAO (282 K, 320 K et 318 K) [103,104,105]. Par ailleurs, la couche SNNO^{3SL} déposée sur SLAO ne présente aucune transition MI et la variation de la résistivité a un comportement d'un semi-conducteur en fonction de la température entre 4 et 400 K.

Comme le montrent les valeurs du volume de la maille élémentaire déduites des spectres de diffraction X, le film SNNO^{3S} sur STO a un volume de l'ordre de **55,58 Å³**, ce qui est très proche du volume de la maille de SNNO (**54,95 Å³**) massif. Ce résultat suggère que la quantité de lacunes d'oxygène dans la couche est faible. Par contre, la couche SNNO^{3SL} déposée sur SLAO présente un volume de maille plus grand (**56,31 Å³**), ce qui indique que la formation de lacunes d'oxygène est le mécanisme dominant qui permet de relaxer les

contraintes de compression à l'interface. Cette expansion de volume de la maille peut modifier la longueur de la liaison Ni-O et le degré d'inclinaison des octaèdres NiO₆, ce qui peut réduire le recouvrement entre les orbitales et par conséquent la largeur de la bande supprimant ainsi la transition de phase MI.

IV.1.7.b Conduction dans les états localisés au niveau de Fermi : Modèle de Mott

Le désordre dans des matériaux cristallins engendre des états électroniques localisés dans le gap [106]. Ces états sont caractérisés par une fonction d'onde dont l'amplitude décroît rapidement avec la distance. Lorsque la densité de ces états est importante, la conduction électronique à très basse température est assurée par les sauts répétés de porteurs de charge vers des sites énergétiquement favorables. En effet, dans ces conditions l'énergie et la densité des phonons diminuent considérablement, résultant d'une diminution de la fréquence de déplacement des porteurs de charge par effet tunnel assisté par les phonons et d'un mode de conduction à distance variable qui devient alors le mécanisme dominant (voir la figure IV-15).

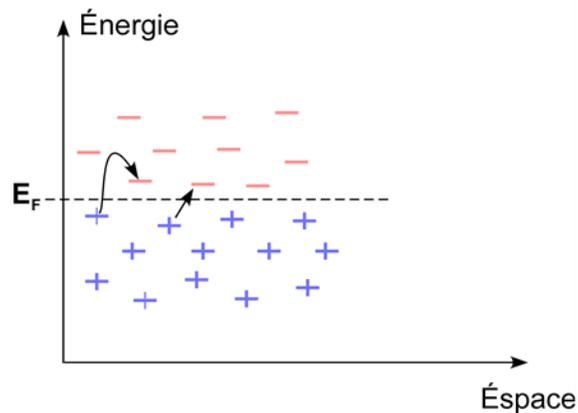


Figure IV-15: Représentation schématique du saut à distance variable

Dans les systèmes tridimensionnels, Mott a supposé que la densité des états localisés reste constante au voisinage du niveau de Fermi. Il a ensuite démontré que le modèle de conduction à distance variable (*VHP*, *Mott's Variable range Hopping*) est décrit par l'équation suivante :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_M}{T} \right)^{1/4} \right] \quad (\text{IV} - 2)$$

où T_M est la température caractéristique de Mott.

Dans le but de vérifier si la variation de la conductivité à basse température est conforme à celle prédite par le modèle de Mott, nous avons représenté $\text{Log}(\sigma\sqrt{T})$ en fonction de la température ($T^{-1/4}$) sur la figure IV-16 où $\sigma = \frac{1}{\rho}$ est la conductivité électrique.

On note d'après la figure IV-16 que $\text{Log}(\sigma\sqrt{T})$ suit une loi linéaire en fonction $T^{-1/4}$ entre 4 K et 50 K, suggérant ainsi que le modèle de Mott pourrait s'appliquer pour expliquer la variation de la conductivité électrique. Cependant, pour que la théorie de Mott soit valide, les deux conditions $\xi * R > 1$ et $W > k_B T$ doivent être satisfaites où ξ^{-1} est l'extension spatiale des fonctions d'ondes localisées et k_B est la constante de Boltzmann. La distance de saut la plus probable R et l'énergie moyenne du saut W sont calculées respectivement à partir des équations suivantes :

$$R = \left[\frac{9}{8\pi\xi k_B T N(E_F)} \right] \quad (\text{IV} - 3)$$

$$W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)} \quad (\text{IV} - 4)$$

où $N(E_F)$ est la densité d'états localisés au niveau Fermi définie par l'expression :

$$N(E_F) = \frac{18.1 \xi^3}{k_B T_M} \quad (\text{IV} - 5)$$

En calculant ξ conformément aux équations décrites dans la référence [107] et en utilisant les équations (IV-3), (IV-4), (IV-5), nous avons déterminé le produit $\xi * R$ et l'énergie moyenne W en fonction de la température entre 4 et 50 K pour les trois couches de SNNO pour les températures (voir la figure IV-17).

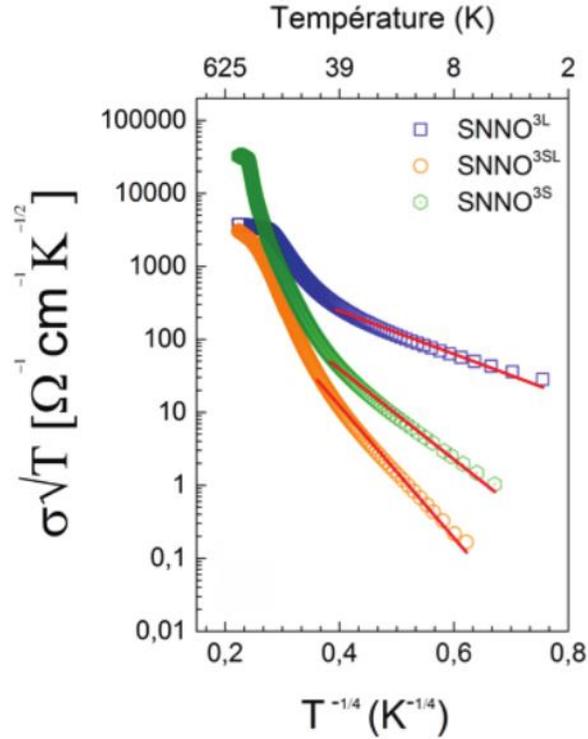


Figure IV-16: Variation en $T^{-\frac{1}{4}}$ de $\text{Log}(\sigma\sqrt{T})$ des couches minces de SNNO déposées sur différents substrats.

Les figures IV-17 (a) et (b) montrent clairement qu'entre 4 et 50 K les valeurs $\xi * R$ et W pour les deux films SNNO^{3SL} et SNNO^{3S} sont respectivement supérieures à 1 et à l'énergie thermique $k_B T$. Et par conséquent, nous concluons que les conditions de Mott sont vérifiées pour ces deux couches et le modèle de Mott *VHP* peut expliquer le comportement de conductivité des films SNNO^{3SL} et SNNO^{3S} pour les températures entre 4 et 50 K. Il faut noter que ce résultat est en accord avec les résultats de Xiang et al [40]. Ces derniers ont conclu que le mode de conduction de Mott *VHP* est le modèle approprié pour décrire le comportement de la résistivité en fonction de la température pour des couches minces de NdNiO₃ déposées sur différents substrats comme LAO, STO, SLAO, YAlO₃ (YAO) et (LaAlO₃)_{0,3}(SrAlTaO₆)_{0,7} (LSAT). Dans le cas de SNNO^{3L} sur LAO, comme l'énergie de saut W obtenue est inférieure à l'énergie thermique $k_B T$, il est évident que le modèle de Mott ne s'applique pas.

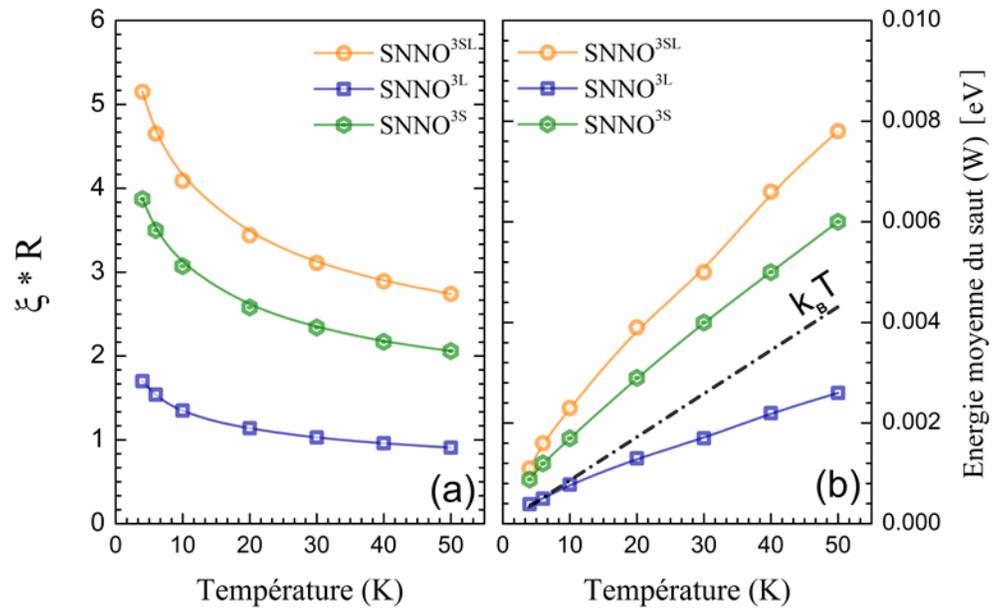


Figure IV-17: (a) et (b) montrent respectivement l'évolution des conditions de Mott $\xi * R$ et W en fonction de la température pour les trois échantillons de SNNO.

Chapitre V. Spectroscopie térahertz ultrarapide du nickelât de samarium

Ce paragraphe décrit les résultats de la spectroscopie pompe (optique) sonde (THz) d'une couche mince de SNO d'épaisseur 63 nm déposée sur LAO. Dans un premier temps, nous avons mesuré et analysé la transmission différentielle $\frac{\Delta T}{T_0}$ du champ THz crête pour différentes fluences optiques dans le but de déterminer les temps de relaxation. Nous avons caractérisé par la suite l'effet de température sur les différents mécanismes de la relaxation. Et pour terminer, nous avons calculé la photoconductivité complexe pour différents délais pompe-sonde et nous l'avons comparé au modèle de Drude-Smith.

V.1 Résultats et Analyse

V.1.1 Effet de la fluence optique sur la transmission différentielle du signal THz

La figure V-1 présente la transmission différentielle $\frac{\Delta T}{T_0}$ du signal THz crête en fonction du délai entre la pompe et la sonde, pour différentes fluences de la pompe optique à 300 K.

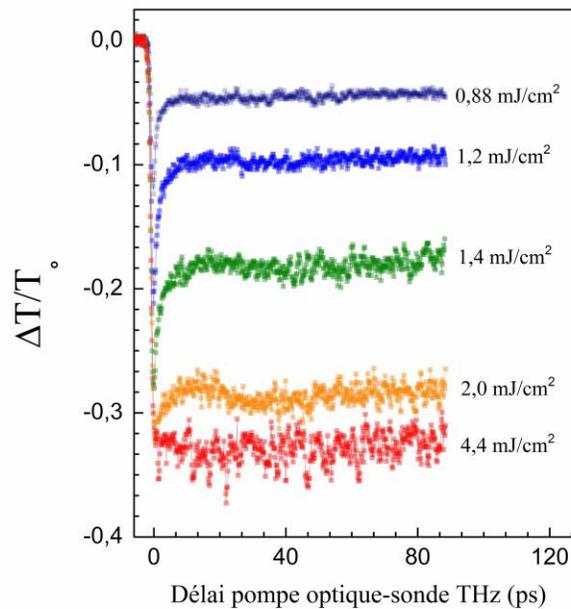


Figure V-1: Évolution temporelle de la transmission différentielle $\frac{\Delta T}{T_0}$ du signal THz crête pour différentes fluences optiques à 300 K.

D'après la figure V-1, pour les fluences comprises entre 0,88 et 2 mJ/cm², nous observons une décroissance rapide de la transmission différentielle $\frac{\Delta T}{T_0}$ suivie par une montée exponentielle sur quelques picosecondes pour atteindre un état quasi-stationnaire. En revanche, pour la fluence la plus élevée (4,4 mJ/cm²), nous constatons qu'après la diminution abrupte du signal $\frac{\Delta T}{T_0}$, le système a atteint un état stationnaire généralement associé à l'état métallique photo-induit [108].

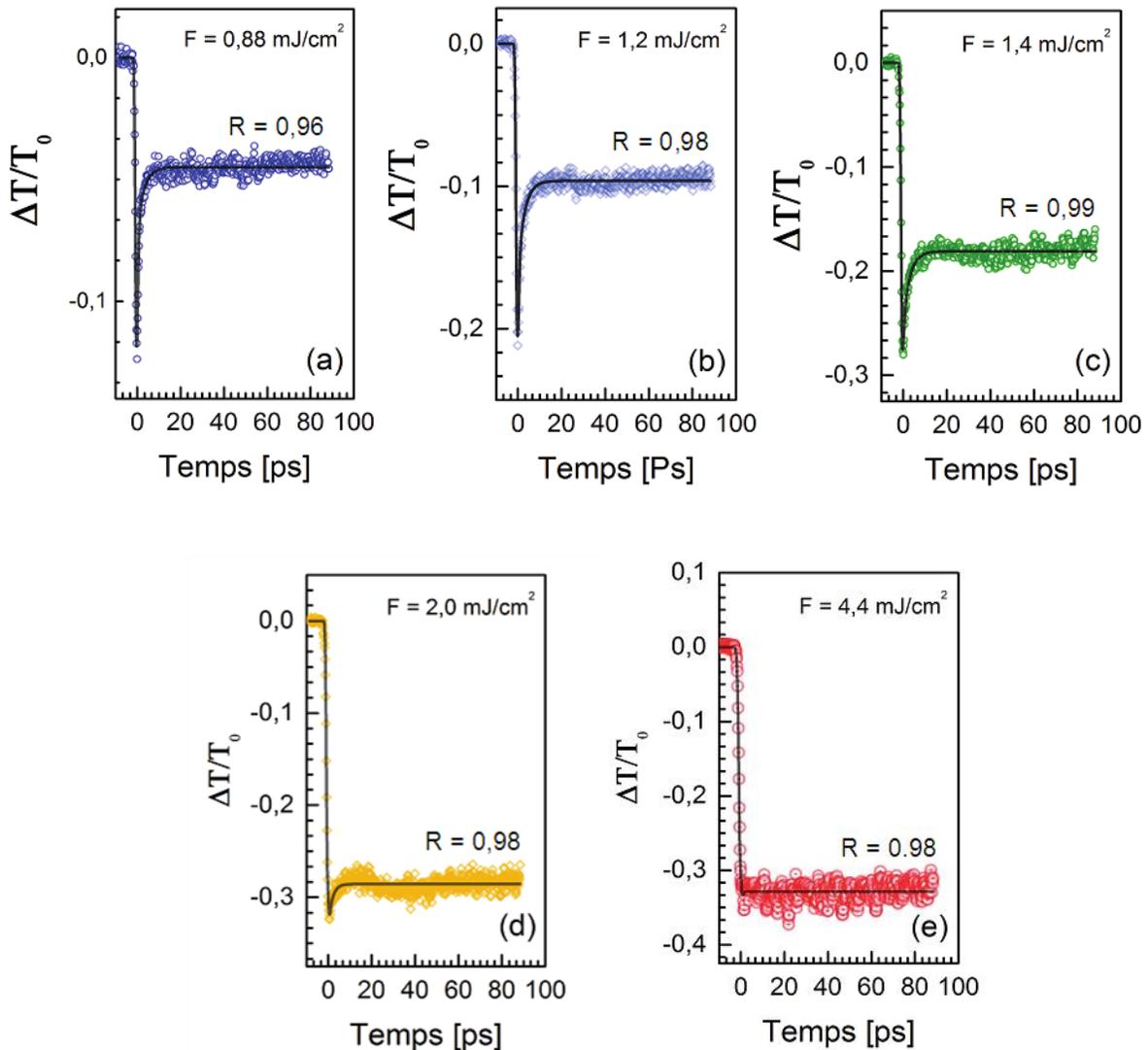


Figure V-2 : (a-e) Ajustement paramétrique de la transmission différentielle $\frac{\Delta T}{T_0}$ pour différentes fluences optiques à 300 K (lignes noires pleines). R est le coefficient de corrélation.

Dans le but de déterminer les temps de relaxation, nous avons utilisé l'ajustement paramétrique de la transmission différentielle $\frac{\Delta T}{T_0}$ avec une fonction de la forme suivante [109] (voir la figure V-2) :

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \Theta(t) \left[A e^{\left(\frac{-t}{\tau_1}\right)} + B e^{\left(\frac{-t}{\tau_2}\right)} + C \right] \quad (V - 1)$$

où $\Theta(t)$ est la fonction d'erreur définie par la relation $\frac{1}{2} [1 + \text{erf}(\frac{t}{\tau_c})]$. Le terme τ_c correspond au temps de la décroissance du signal tandis que les paramètres τ_1 et τ_2 correspondent aux deux temps caractéristiques de montée du signal. Les amplitudes A et B représentent les contributions de chaque terme de montée. La constante C correspond à un état quasi-constant qui devrait relaxer vers l'état initial après un délai beaucoup plus long (des centaines de picosecondes vers plusieurs nanosecondes).

Les évolutions des temps de relaxation τ_1 et τ_2 en fonction de la fluence du faisceau pompe sont présentées respectivement sur les figures V-3 (a) et (b). Le temps de relaxation τ_1 décroît légèrement pour les fluences entre 0,88 et 1,4 mJ/cm², puis il devient quasi-constant pour les fluences supérieures, tandis que le temps de la relaxation lente τ_2 correspond une fonction décroissante de la fluence [voir la figure V-3 (b)].

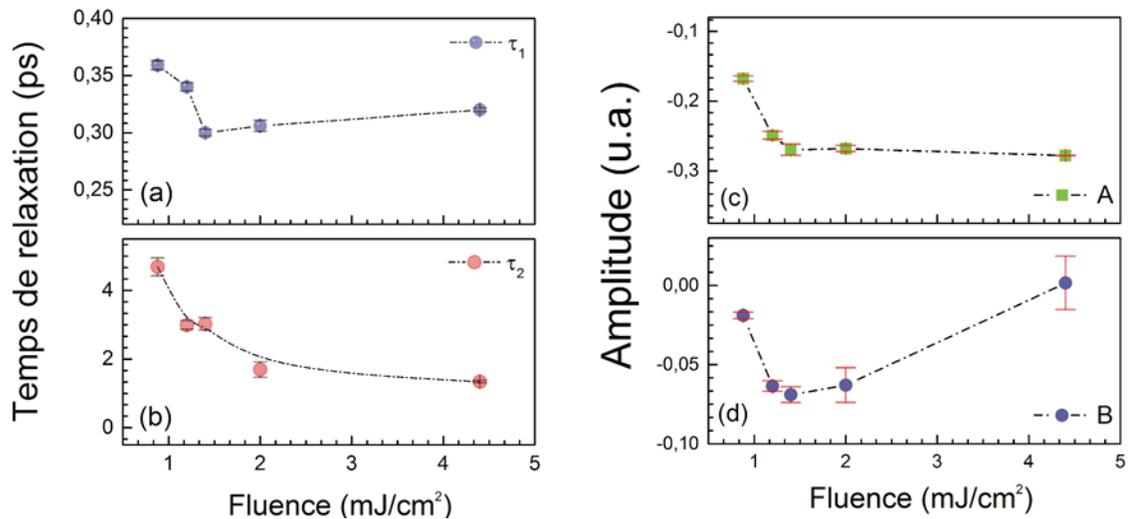


Figure V-3: (a) et (b) illustrent respectivement les variations des temps relaxation τ_1 et τ_2 en fonction de la fluence du faisceau pompe. (c) et (d) présentent respectivement les évolutions des amplitudes A et B.

L'amplitude de la relaxation ultrarapide A est non nulle quelle que soit la fluence utilisée [voir la figure V-3 (c)]. Il augmente jusqu'à la fluence 1,4 mJ/cm² puis il diminue légèrement pour les fluences les plus élevées. Cependant, la contribution de la relaxation lente B [voir la figure V-3 (d)] existe seulement pour les fluences inférieures ou égales à 2.0 mJ/cm². En effet, pour la fluence la plus élevée 4,4 mJ/cm², la transmission différentielle $\frac{\Delta T}{T_0}$ peut être décrite par une seule exponentielle de sorte que l'équation (V-1) s'écrit sous la forme suivante : $\Theta(t) \left[A e^{\left(\frac{-t}{\tau_1}\right)} + C \right]$.

L'existence de deux constantes de temps, une ultrarapide (quelques centaines de femto secondes) et une lente (quelques picosecondes) a été rapportée dans les systèmes à une onde de densité de charge (*charge density wave-CDW*) comme K_{0,3}MoO₃ [110,111]. Des mesures spectroscopiques pompe-sonde optique réalisées par Ruello et al [112] sur une couche mince de NdNiO₃ déposée sur Silicium révèlent que la dynamique temporelle des porteurs de charges est caractérisée aussi par deux constantes de temps due à la coexistence dans la phase isolante de deux sites non équivalents du nickel qui alternent dans les trois directions de l'espace. Ce résultat est donc en accord avec d'autres résultats reportés dans la littérature [29].

Des mesures d'ellipsométrie et des calculs basés sur la théorie du champ moyen dynamique (*Dynamique Mean-Field Theory DMFT*) sur une couche mince de SNO déposée sur LAO démontrent que l'état isolant résulte d'une combinaison d'un mécanisme de Mott et d'une dismutation de charge sur le site du nickel [113]. La présence de deux sites du nickel non équivalents dans la phase isolante de SNO peut donc expliquer la coexistence de deux temps de relaxation, comparativement au NdNiO₃.

V.1.2 Effet de la température sur la transmission différentielle du signal THz

La figure V-4 illustre l'évolution de la transmission différentielle $\frac{\Delta T}{T_0}$ en fonction de la température d'une couche mince de SNO excitée par un faisceau pompe dont la fluence est de l'ordre de 1,4 mJ/cm². À température ambiante, la dynamique des porteurs de charges est caractérisée à la fois par une relaxation rapide et une relaxation très lente (quasi-constante).

En revanche, lorsque la température augmente jusqu'à 353 K, la relaxation est dominée par un état quasi-constant dont la valeur absolue de la transmission différentielle $\left(\frac{\Delta T}{T_0}\right)_{t=0}$ à $t=0$ ps diminue avec la température.

La transmission différentielle $\left(\frac{\Delta T}{T_0}\right)_{t=0}$ est proportionnelle à la densité de porteurs de charge photo-excités dans la bande de conduction. L'augmentation de la température diminue le gap [99] et augmente la densité électronique dans la bande de conduction (voir la figure III-16) ce qui réduit la densité des états accessibles dans la bande de conduction ainsi la transmission différentielle $\left(\frac{\Delta T}{T_0}\right)_{t=0}$.

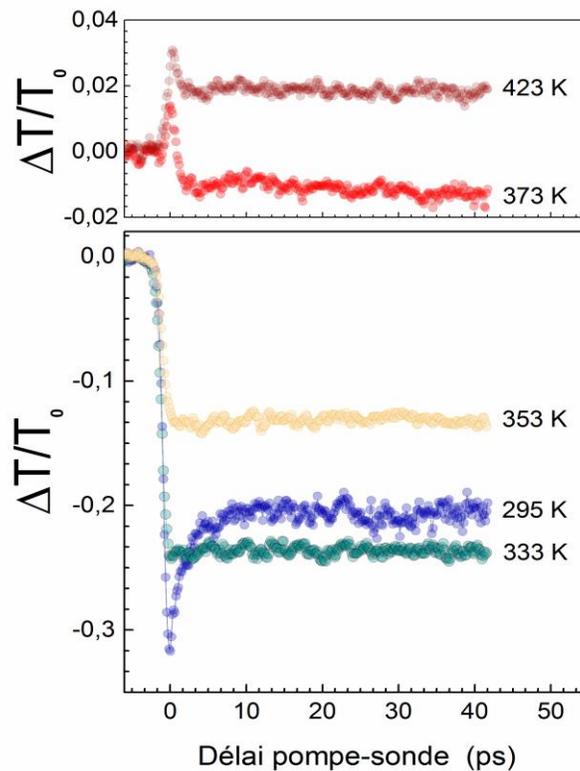


Figure V-4: Évolution temporelle de la transmission différentielle $\frac{\Delta T}{T_0}$ du champ THz crête pour différentes températures.

À haute température ($T > 373\text{K}$), la transmission différentielle $\frac{\Delta T}{T_0}$ du champ THz crête est positive, ce qui indique une augmentation du signal THz transmis. Lorsque l'impulsion optique interagit avec la phase métallique de SNO, les électrons absorbent les photons et se

thématisent à une température T_e via les interactions électrons-électrons. Ensuite, cette énergie absorbée est transférée vers le réseau cristallin via des interactions électrons-phonons provoquant une augmentation de la fréquence totale de collisions et par conséquent, la couche de SNO devient de plus en plus transparente.

V.1.3 Photoconductivité de la couche SmNiO_3

La photoconductivité complexe à différentes températures peut offrir une excellente compréhension des mécanismes intervenants lors de la transition phase MI dans la couche de SNO. Afin de calculer la photoconductivité $\Delta\sigma(\omega)$, deux scans du faisceau sonde THz sont nécessaires. Le premier scan consiste à mesurer le faisceau sonde transmis par l'échantillon non-excité tandis que le deuxième scan du faisceau sonde est enregistré après l'arrivée de faisceau pompe avec un certain délai. La conductivité complexe $\Delta\sigma(\omega)$ peut être calculée en utilisant les équations suivantes [114] :

$$\text{Re}[\Delta\sigma(\omega)] = \frac{n+1}{Z_0 d} \left[\frac{1}{|T(\omega)|} \cos(\varnothing) - 1 \right] \quad (\text{V} - 2)$$

$$\text{Im}[\Delta\sigma(\omega)] = -\frac{n+1}{Z_0 d} \left[\frac{1}{|T(\omega)|} \sin(\varnothing) \right] \quad (\text{V} - 3)$$

où $|T(\omega)| = \left| \frac{E_{pompe}(\omega)}{E_{réf}(\omega)} \right|$ est l'amplitude et $\varnothing = \varnothing_{pompe} - \varnothing_{réf}$ est le déphasage entre les faisceaux pompe et référence. $Z_0 = 377 \Omega$ est l'impédance caractéristique du vide (ou de l'air), d est la profondeur de pénétration optique à la longueur d'onde d'excitation de SNO (i.e $\lambda = 800 \text{ nm}$). Cette profondeur correspond l'inverse du coefficient d'absorption ($\frac{1}{\alpha} = 45 \text{ nm}$). L'indice de réfraction $n(\approx 4,85)$ du substrat de LAO est mesurée *via* la spectroscopie THz dans le domaine temporel [115].

La photoconductivité complexe de la couche SNO pour différents délais est présentée à la figure V-5. La conductivité réelle calculée est positive et augmente légèrement avec la fréquence alors que la conductivité imaginaire est négative dans la région THz, ce qui signifie que les porteurs de charge sont localisés dans le matériau. La photoconductivité complexe

$\Delta\sigma(\omega)$ peut être décrite en utilisant le modèle de Drude-Smith, exprimée par la relation suivante :

$$\Delta\sigma(\omega) = \frac{\varepsilon_0 \omega_p^2 \tau_{DS}}{1 - i\omega\tau_{DS}} \left(1 + \frac{C}{i\omega\tau_{DS}} \right) \quad (V - 4)$$

Dans cette expression, ε_0 est la permittivité du vide, ω_p est la fréquence de plasma, τ_{DS} présente le temps de relaxation modifié incluant à la fois la diffusion intrinsèque et la diffusion aux limites du matériau (*boundary scattering*) tandis que le paramètre C, variant entre -1 et 0, présente la localisation des porteurs de charge ou/et leur rétrodiffusion dans la couche. Lorsque C=0, le modèle de Drude-Smith correspond au modèle de Drude. Lorsque C = -1, les porteurs sont entièrement rétrodiffusés ou/et ils sont localisés.

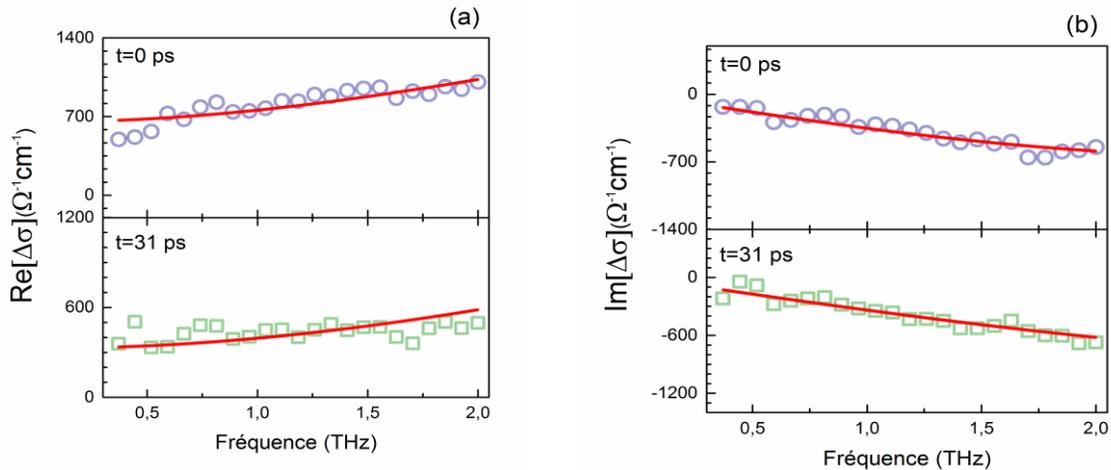


Figure V-5: photoconductivité complexe de la couche SNO pour différents délais.

La conductivité statique $\sigma_0 = \varepsilon_0 \tau_{DS} \omega_p^2 (1 + c)$ et la concentration des porteurs de charge $N = \varepsilon_0 m^* \omega_p^2 / e^2$ sont présentées au tableau V-1.

Après la photo-excitation, à $t = 0$ ps, le faisceau pompe optique induit des domaines métalliques dans la phase isolante. Et par conséquent, les porteurs de charge sont localisés dans les domaines métalliques et la rétrodiffusion des électrons libres peut se produire à l'interface isolant-métal. Après un délai de 31 ps, le paramètre C est de l'ordre -0,924. Cette augmentation de C peut s'expliquer par le processus inverse de la transition métal-isolant dans la couche mince de SNO. Les domaines isolants émergent entre les domaines

métalliques ce qui augmente la probabilité de la rétrodiffusion des électrons libres aux interfaces métal/isolant.

Couche	Délai (ps)	ω_p (THz)	τ_{DS} (fs)	C	$N(\times 10^{21} \text{ cm}^3)$	$\sigma_0(\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$
SNO	0	238,7	20,8	-0,842	4,94	654,92
	31	284,8	15,18	-0,924	7,04	327,07

Tableau V-1 : Paramètres physiques du modèle Drude-Smith pour différents délais.

En conclusion, les mesures pompe optique-sonde THz d'une couche SNO déposée sur LAO pour différentes fluences optiques montrent la coexistence de deux constantes de relaxation, une ultrarapide et une lente due à la présence dans la phase isolante de deux sites non-équivalents dans du nickel qui alternent dans les trois directions de l'espace. Les mesures pompe optique-sonde THz à différentes températures indiquent une fermeture de la bande interdite avec l'augmentation de la température. La photoconductivité complexe peut être décrite par le modèle de *Drude-Smith* dont l'évolution temporelle du paramètre C montre que les domaines isolants émergent entre les domaines métalliques avec le temps.

Chapitre VI. Conclusion générale et perspectives

Ces travaux de thèse présentent l'ensemble des résultats obtenus pour le dépôt, la caractérisation et la compréhension des phénomènes physicochimiques, associées à la synthèse par ablation laser de couches minces du composé SmNiO_3 et de la solution solide $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$ sur différents substrats. Une optimisation des paramètres de dépôt a permis d'obtenir des films épitaxiés de SmNiO_3 sur substrats de LaAlO_3 orientés selon (001). En effet, en dehors des conditions optimales de croissance (300 mTorr et 600 °C) l'état de valence du nickel change de Ni^{3+} vers Ni^{2+} , favorisant ainsi la formation d'oxydes parasites qu'affectent fortement les propriétés thermo-chromiques des couches déposées.

Le premier objectif de cette thèse a consisté d'abord à étudier l'influence des contraintes (compressive et extensive) sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques (UV-Visible, Infrarouge) de SmNiO_3 . Dans un premier temps, des couches minces de SmNiO_3 ont été déposées sur deux types de substrats monocristallins orientés selon la direction (001). En substance, sur substrat LaAlO_3 la couche de SmNiO_3 subit des contraintes compressives dans le plan. En revanche, sur SrTiO_3 la couche est sous l'effet des contraintes tensives.

La relaxation des contraintes (en augmentant l'épaisseur) modifie les paramètres de maille de SmNiO_3 , ce qui fait varier la longueur de liaisons Ni-O et Sm-O et/ou le degré d'inclinaison des octaèdres NiO_6 . Une telle variation de la maille élémentaire conduit à des modifications de la largeur de bande de sorte que les propriétés électriques, optiques s'en trouvent fortement influencées. Les contraintes compressives dans le plan préservent l'état d'oxydation Ni^{3+} et les films montrent une transition MI de premier ordre. La diminution de la température T_{MI} avec l'accroissement de l'épaisseur de la couche révèle que ces contraintes se relaxent en augmentant l'angle Ni-O-Ni ce qui accroît le chevauchement des orbitales et modifie la largeur de bande.

Quant aux films de SmNiO_3 déposées sur SrTiO_3 , la relaxation des contraintes tensives est accompagnée par la formation de lacunes d'oxygène à l'interface. Lorsque l'épaisseur de la couche de SmNiO_3 augmente, la quantité de lacunes devient négligeable ce qui suggère que la relaxation mécanique est le processus dominant pour minimiser l'effet des contraintes dans

la couche. Les mesures de la résistivité en fonction de la température montrent une transition MI au voisinage de celle obtenue pour le SmNiO_3 massif. En outre, la résistivité globale des films de SmNiO_3 sur SrTiO_3 est plus importante comparativement aux films de SmNiO_3 sur LaAlO_3 .

Le deuxième défi était de caractériser l'effet des contraintes sur les propriétés structurales, morphologiques et électriques des films de $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$ déposés sur différents types de substrats : SrLaAlO_4 , LaAlO_3 et SrTiO_3 . La relaxation des contraintes compressives à l'interface de $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3/\text{SrLaAlO}_4$ induit progressivement des lacunes d'oxygène. En effet, la valeur du paramètre de maille libre de contrainte est nettement supérieure à celle de $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$ massif et elle croît avec l'épaisseur. L'expansion de la maille cristalline observée due à l'existence de lacunes d'oxygène perturbe la structure électronique de manière à ce que la transition MI soit annihilée entre 4 et 400K. Dans le cas de films de $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$ déposés sur LaAlO_3 , tous les échantillons présentent une transition MI de premier ordre. De plus, la température de transition électrique diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. Il est donc possible que la relaxation des contraintes compressives à l'interface $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3/\text{LaAlO}_3$ augmente l'angle Ni-O-Ni ce qui accroît le chevauchement des orbitales et modifie la largeur de bande d'une manière que la transition MI aura lieu aux basses températures. Concernant les couches de $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$ sur SrTiO_3 , la relaxation des contraintes tensives à l'interface $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3/\text{SrTiO}_3$ induit des lacunes d'oxygène dans la structure ce qui peut annihiler la transition MI ou augmenter la température de cette dernière. En revanche, pour la couche la plus épaisse, les lacunes d'oxygène deviennent négligeables de sorte que la température T_{MI} devienne proche de celle obtenue pour le $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$ massif. Il serait judicieux d'effectuer des simulations numériques *ab initio* en tenant compte des contraintes à l'interface couche/substrat.

Finalement, la variation de la conductivité électrique en fonction de la température des couches de $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$ de 63 nm d'épaisseur déposées sur les substrats de SrLaAlO_4 et de SrTiO_3 suit celle prédite par le modèle de Mott pour les températures variantes entre 4 et 50 K. Dans le cas de la couche déposée du substrat LaAlO_3 , le modèle de Mott n'arrive pas d'expliquer l'évolution de la conductivité en fonction de la température.

La spectroscopie pompe optique-sonde THz a été utilisée pour caractériser la dynamique des porteurs de charge d'une couche mince de SmNiO_3 d'épaisseur 63 nm déposé sur LaAlO_3 . La relaxation photo-induite est caractérisée par la coexistence de deux constantes de temps, une constante ultrarapide et une lente. Ces temps de relaxation sont les signatures de deux sites distincts du nickel dans la phase isolante. Les mesures pompe optique-sonde THz à différentes températures indiquent une fermeture de la bande interdite avec l'augmentation de la température (de 300 K à 423 K). La photoconductivité complexe peut être décrite par le modèle de *Drude-Smith*. Ce modèle révèle que le processus de relaxation est caractérisé par l'apparition des domaines isolants entre les domaines métalliques ce qui augmente la probabilité de la rétrodiffusion des électrons libres aux interfaces métal/isolant.

D'un point de vue fondamental, Il serait très intéressant d'effectuer des mesures par spectroscopie d'absorption de rayon X du Ni pour caractériser les changements dans l'environnement du Ni dans des films SmNiO_3 et $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$ déposés sur différents substrats. Et ce en fonction de la température.

Une étude par spectroscopie Raman des films de $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$ déposés sur LaAlO_3 , SrTiO_3 et SrLaAlO_4 serait aussi la bienvenue afin de mieux appréhender les différents mécanismes à l'origine de la transition métal-isolant.

De plus, on peut envisager une étude pour caractériser les propriétés optiques des couches de SmNiO_3 et $\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_3$ dans la région THz en utilisant la méthode de *Transmission Terahertz Time Domain Spectroscopy*. Grâce à cette technique, nous serions capables de calculer la fonction diélectrique, l'index de réfraction complexe et la conductivité optique des couches minces. La dynamique des porteurs de charge pourrait alors être analysée par plusieurs modèles théoriques comme le modèle de Drude, Drude-Lorentz ou encore de Drude-Smith.

Épilogue

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet des contraintes sur les propriétés physicochimiques de couches mince d'oxydes de SmNiO_3 et de la solution solide $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$, un sujet éminemment important pour la recherche fondamentale et appliquée. Il s'agit d'un travail novateur apportant beaucoup à la compréhension des effets de contraintes sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques de SmNiO_3 et $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$.

Les résultats de cette thèse ont ouvert une voie nouvelle et prometteuse dans la recherche sur les nickelâtes de terres rares ainsi que leurs développements. Dans un premier temps, nous avons obtenu des couches minces de SmNiO_3 et $\text{Sm}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_3$ d'excellentes qualités en employant la technique d'ablation laser, une technique de dépôt capable de produire des couches multiéléments dans les mêmes proportions stœchiométriques que la cible. Par la suite, Nous avons proposé un scénario capable d'expliquer les effets de la relaxation des contraintes interraciales sur la transition MI. En dernier lieu, à l'aide de la spectroscopie pompe (optique) sonde (THz), nous avons mesuré pour la première fois les temps de relaxations de l'ordre de charge dans une couche mince de SmNiO_3 , ces résultats sont d'une importance majeure car ils permettent de mieux comprendre le processus de transition phase MI dans les nickelâtes de terres rares.

Référence :

Introduction générale :

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Müller, [Zeitschrift für Physik B Condensed Matter Volume 64, Issue 2, \(1986\)](#).
- [2] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara and Y. Tokura, [Nature 380, 141 \(1996\)](#).
- [3] Z. Yang, C. Ko, and S. Ramanathan, [Annual Review of Materials Research Volume 41, 337 \(2011\)](#).
- [4] C. H. Ahn, J. M. Triscone, J. Mannhart, [Nature 424, 1015 \(2003\)](#).
- [5] M. Seo, J. Kyoung, H. Park, S Koo, HS Kim, [Nano Letter 10, 2064 \(2010\)](#).
- [6] G. Frand, O. Bohnke, P. Lacorre, J. L. Fourquet, A. Carré, B. Eid, J. G. Théobald, and A. Gire, [Journal of Solid State Chemistry 120, 157 \(1995\)](#).
- [7] E. Strelcov, Y. Lilach and A. Kolmakov. [Nano Letters 9 \(6\), 2322 \(2009\)](#).
- [8] M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R. Kruzelecky, and J. Margot, [Journal of Vacuum Science & Technology A 25, 971 \(2007\)](#).
- [9] News DM, Misewich JA, Tsuei CC, Gupta A, Scott BA and Schrott A, [Applied Physics Letters 73\(6\), 780 \(1998\)](#).
- [10] Umesh Mishra, Jasprit Singh, [Semiconductor Device Physics and Design \(Springer, 2007\)](#).

Chapitre I :

- [11] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, [Solid-state physics \(Saunders College, 1976\)](#).
- [12] U. Mizutani, [Introduction to the electron theory of metals \(Cambridge University Press, 2003\)](#).
- [13] C. Kittel, [Introduction to solid state physics, 8th Edition \(Wiley, 2004\)](#).
- [14] R. Newman and R. M. Chrenko, [Physical Review 114, 1507 \(1959\)](#).
- [15] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, [Reviews of modern physics, volume 70, No. 4 \(1998\)](#).
- [16] D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika, W. F. Brinkman and T. M. Rice, [Physical Review B 7, 1920 \(1973\)](#).
- [17] J. Zaanen, G.A. Sawatzky, J.W. Allen, [Physical Review Letters 55, 418 \(1985\)](#).
- [18] M. L. Medarde, [Journal of Physics: Condensed Matter 9, 1680 \(1997\)](#).
- [19] G. Catalan, [Phase Transitions 81, 729 \(2008\)](#).
- [20] S. Ramanathan, [Thin film metal-oxides \(Springer 2004\)](#).
- [21] H. Sawada, Y. Morikawa, K. Terakura, and N. Hamada, [Physical Review B 56, 12154 \(1997\)](#).
- [22] J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzal, E. J. Ansaldo, et Ch. Niedermayer, [Physical Review B 45, 8209, \(1992\)](#).

- [23] P.C. Canfield, J.D. Thompson, S.W. Cheong, and L.W. Rupp, [Physical Review B 47, 12357, \(1993\)](#).
- [24] J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, M. A. G. Aranda, and M. T. Fernandez-Diaz, [Journal of the American Chemical Society 121, 4754 \(1999\)](#).
- [25] J. A. Alonso, J. L. Garcia-Munoz, M. T. Fernandez-Diaz, M. A. G. Aranda, M. J. Martinez-Lope, and M.T. Casais, [Physical Review Letter 82, 3871 \(1999\)](#).
- [26] U. Staub, G. I. Meijer, F. Fauth, R. Allenspach, J. G. Bednorz, J. Karpinski, S. M. Kazakov, L. Paolasini, and F. d'acapito, [Physical Review Letter 88,126402 \(2002\)](#).
- [27] M. Zaghrioui, A. Bulou, P. Laffez, and Lacorre P, [Journal of Magnetism and Magnetic Materials 211, 238, \(2000\)](#).
- [28] J. L. García-Muñoz, M. A. G. Aranda, J. A. Alonso and M. J. Martínez-Lope, [Physical Review B 79, 134432 \(2009\)](#).
- [29] M. Zaghrioui, A. Bulou, P. Lacorre, and P. Laffez, [Physical Review B 64, 081102 \(2001\)](#).
- [30] G. Demazeau, A. Marbeuf, M. Pouchard, et P. Hagenmuller, [Journal of Solid State Chemistry, 3, 582 \(1971\)](#).
- [31] P. Lacorre, J.B. Torrance, J. Pannetier, A.I. Nazzal, P.W. Wang, and T.C. Huang, [Journal Solid State chemistry, 91, 225 \(1991\)](#).
- [32] J.F. DeNatale and P.H. Kobrin, [Journal of Materials Research 10, 2992 \(1995\)](#).
- [33] P. Laffez, M. Zaghrioui, I. Monot, T. Brousse, and P. Lacorre, [Thin Solid Films 35, 50 \(1999\)](#).
- [34] P. Laffez, M. Zaghrioui, R. Retoux, and P. Lacorre, [Journal of Magnetism and Magnetic Materials 211, 111 \(2000\)](#).
- [35] P. Laffez, R. Retoux, P. Boullay, M. Zaghrioui, P. Lacorre, and G. van Tendeloo, [The European Physical Journal Applied Physics 12, 55 \(2000\)](#).
- [36] G. Catalan, R. M. Bowman, and J. M. Gregg, [Journal of Applied Physics 87, 606 \(2000\)](#).
- [37] Telcordia document number GR-468, [Piscataway, NJ, Telcordia \(2004\)](#).
- [38] N. Ihzaz, S. Pignard, J. Kreisel, H. Vincent, J. Marcus, J. Dhahri, and M. Oumezzine, [physica status solidi \(c\) 1, 1679, \(2004\)](#).
- [39] A. Tiwari, C. Jin, and J. Narayan, [Applied Physics Letters 80, 4039 \(2002\)](#).
- [40] P. H. Xiang, N. Zhong, C. G. Duan, X. D. Tang, Z. G. Hu, P. X. Yang, Z. Q. Zhu, and J. H. Chu. [Journal of applied Physics 114, 243713 \(2013\)](#).
- [41] Raoul Scherwitzl, Pavlo Zubko, I. Gutierrez Lezama, Shimpei Ono, Alberto F. Morpurgo, Gustau Catalan and Jean-Marc Triscone, [Advanced Materials 22, 5517 \(2010\)](#).
- [42] F. Conchon, A. Boulle, R. Guinebretiere, C. Girardot, S. Pignard, J. Kreisel, F. Weiss, E. Dooryhee, and J-L. Hodeau, [Applied Physics Letters 91, 192110 \(2007\)](#).
- [43] F Conchon, A Boulle, R Guinebretiere, E Dooryhee, J-L Hodeau, C Girardot, S Pignard, J Kreisel, et F Weiss, [Journal of Physics: Condensed Matter 20, 145216 \(2008\)](#).
- [44] F. Conchon, A. Boulle, R. Guinebretiere, E. Dooryhee, J. L. Hodeau, C. Girardot, S. Pignard, J. Kreisel, F. Weiss, L. Libralesso, and T. L. Lee, [Journal of Applied Physics 103, 123501 \(2008\)](#).

- [45] F Conchon, A Boulle, C. Girardot, S. Pignard, R. Guinebretiere, E Dooryhée, J-L Hodeau, F Weiss, J Kreisel and J-F Bélar. [Journal of Physics D: Applied Physics 40, 4872 \(2007\).](#)
- [46] G. H. Aydogdou, Sieu D.Ha, B. Viswanath and Shriram Ramanathan, [Journal of Applied Physics 109, 12110 \(2011\).](#)
- [47] F. Y. Bruno, S. Valencia, R. Abrudan, Y. Dumont, C. Carrétéro, M. Bibes, and A. Barthélémy, [Applied Physics Letters 104, 021920 \(2014\).](#)

Chapitre II :

- [48] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya and M. Shinohara. [Science 266, 1540 \(1994\).](#)
- [49] G. Koster, B.L. Kropman, G.J.H.M. Rijnders, and D.H.A. [Applied Physics Letters 73, 2920 \(1998\).](#)
- [50] J. Yao, P. B. Merrill, S. S. Perry, D. Marton and J. W. Rabalais. [Journal of Chemical Physics 108, 1645 \(1998\).](#)
- [51] D. P. Norton. [Materials Science and Engineering R 43, 139 \(2004\).](#)
- [52] R.K. Singh and J. Narayan. [Physical Review B 41, 8843 \(1990\).](#)
- [53] Hans Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films* (Springer, 2014).
- [54] F. C. Tompkins, *Chemisorption of Gases on Metals.* (Academic Press, London/ New York, 1978).
- [55] F.C. Frank and J.H. van der Merwe. [Proceeding of the Royal Society of London A 198, 205 \(1949\).](#)
- [56] M. Volmer and A. Weber. [Zeitschrift für Physikalische Chemie 119, 277 \(1926\).](#)
- [57] I.N. Stranski and Krastanov. [Acad. Wiss. Math.-Naturw. Klasse Iib 146, 797 \(1938\).](#)
- [58] D.H.A. Blank, G.J.H.M. Rijnders, G. Koster, and H. Rogalla. [Journal of Electroceramics 4, 311 \(2000\).](#)
- [59] Panalytical Expert Epitaxy Software, [X'Pert MRD application.](#)
- [60] Y. Li, C. Weatherly, and M. Niewczas. [Philosophical Magazine 85, 3073 \(2005\).](#)
- [61] F. M. Smits, [BSTJ 37, 371 \(1958\).](#)
- [62] R. Garcia, R. Pérez. [Surface Science. Report 47, 197 \(2002\).](#)
- [63] R. Azzam, N. Bashara, *Ellipsometry and polarized light* (North Holland Pub, 1975).
- [64] H. G. Tompkins and W. A. McGahan, *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User's Guide,* (Wiley, New York, 1999).
- [65] Eugene Hecht. *Optics 4 edition.* (Addison Wesley, 2002).
- [66] Hiroyuki Fujiwara. *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications.* (John Wiley and Sons, Ltd. 2007).
- [67] Harland G. Tompkins and Eugene A. Irene. *Handbook of ellipsometry.* (William Andrew Publishing, 2005).

- [68] Martain Dressel and George Grüner. *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter*. (Cambridge University Press, 2013).
- [69] P. Jepsen, D. Cooke, and M. Koch. *Laser & Photonics Reviews*, vol. 5, 124 (2011).
- [70] A. Rostami, H. Rasooli, H. Baghaban. *Terahertz Technology Fundamentals and Applications* (Springer 2011).
- [71] N. Laman, S. Harsha, D. Grischkowsky. *Applied Spectroscopy* 62, 319 (2008).
- [72] N. Krumbholz, K. Gerlach, F. Rutz, M. Koch, R. Piesiewicz, T. Kürner and D. Mittelman. *Applied Physics Letters* 88, 202905 (2006).
- [73] W. L. Chan, J Deibel, D. Mitteman. *Report on progress in Physics*. 70, 1325(2007)
- [74] A. G. Davies, A. D. Burnett, W. H. Fan, E. H. Linfield, J. E. Cunningham. *Materials Today*, 11 (2008).
- [75] J. Orenstein and J. S. Dodge. *Physics Review B* 92, 134507 (2015).
- [76] R. Ulbricht, E. Hendry, J. Shan, T. F. Heinz, and Mischa Bonn. *Reviews of Modern Physics* 83, 543 (2011).
- [77] MC Beard, GM Turner, CA Schmuttenmaer. *Physics Review B* 62, 15764 (2000).
- [78] D. H. Auston, K. P. Cheung, P. R. Smith. *Applied Physics Letters* 45, 284 (1984).
- [79] P. R. Smit, D. H. Auston, M. C. Nuss. *Journal Quantum Electron* 24, 255 (1988).
- [80] P. Y. H. Jin, X. C. Zhang. *Journal Nonlinear Optics* 4, 459 (1995).
- [81] A. Nahata, A. S. Weling, T. F. Heinz. *Applied Physics Letters* 69, 2321 (1996).
- [82] K.Sakai. *Terahetz Optoelectronics* (Springer-Verlag, 2010)
- [83] K.Sakai. *Terahetz Optoelectronics* (Springer-Verlag, 2010)
- [84] P. Planken, H.-K. Nienhuys, H. J. Bakker and T. Wienckeback. *Journal of the Optical Society of America B* 18, 313 (2001).
- [85] J. Madéo. “Spectroscopie dans le domaine temporel et non-linéarités optiques résonantes des lasers à cascade quantique térahertz” *Thèse de doctorat-Paris VI* (2011).
- [86] J. Lourebam, A. Srivastava, Ch. La-o-vorakiat, H. Rotella, T. Venkatesan and Elbert E. M. Chia. *Scientific Report* 5, 9182 (2015).
- [87] Hassan A. Hafez, “Ultrafast carrier Dynamics in Graphene Revealed by nonlinear Terahertz Spectroscopy” *Thèse de doctorat-INRS-EMT* (2015).

Chapitre III :

- [88] Sieu D. Ha, M. Otaki, R. Jaramillo, A. Podpirka and Shriram Ramanathan. [Journal of solid state chemistry Volume 90, 233 \(2012\).](#)
- [89] K. S. Kim, N. Winograd. [Surface Science Volume 43, Issue 2, 625 \(June 1974\).](#)
- [90] K. Galicka, J. Szade, P. Ruello, P. Lafez, and A. Ratuszna. [Applied Surface Science 255, 4355 \(2009\).](#)
- [91] N. Shukla, T. Joshi, S. Dasgupta, P. Borisov, D. Lederman, and Suman Datta. [Applied Physics Letters 105, 012108 \(2014\).](#)
- [92] P. H. Xiang, S. Asanuma, H. Yamada, I. H. Inoue, H. Akoh and A. Sawa. [Applied Physics Lettres. 97, 032114 \(2010\).](#)
- [93] Y.R. Li, Z. Liang, Y. Zhang, J. Zhu, S.W. Jiang, X.H. Wei, [Thin solid film Volume 489, 245 \(2005\).](#)
- [94] R. Jaramillo, D. H. Sieu, D. M. Silevitch, & S. Ramanathan, [Nature Physics 10, 304 \(2014\).](#)
- [95] F. Y. Bruno, K. Z. Rushchanskii, S. Valencia, Y. Dumont, C. Carrétéro, E. Jacquet, R. Abrudan, S. Blüel, M. Lezaic, M. Bibes, and A. Barthélémy. [Physical Review B 88, 195108 \(2013\).](#)
- [96] S. Catalano, M. Gibert, V. Bisogni, O. E. Peil, F. He, R. Sutarto, M. Viret, P. Zubko, R. Scherwitzl, A. Georges, G. A. Sawatzky, T. Schmitt, and J.-M. Triscone. [APL Materials 2, 116110 \(2014\).](#)
- [97] I.V. Nikulin, M. A. Novojilov, A. R. Kaul, S. N. Mudretsova and S.V. Kondrashov. [Materials Research Bulletin 39, 775 \(2004\).](#)
- [98] D. D. Sarma, N. Shanthi, P. Mahadevan. [Journal of Physics: Condensed Matter 6. 10467 \(1994\).](#)
- [99] T. Katsufuji, Y. Okimoto, T. Arima, Y. Tokura & J. B.Torrance. [Physics Review B 51, 4830 \(1995\).](#)

Chapitre IV :

- [100] I. V. Nikulin, M. A. Novojilov, A. R. Kaul, A. F. Maiorova, et S. N. Mudretsova, [Materials](#)

Research Bulletin 39, 803 (2004).

- [101] A. J. Hauser, E. Mikheev, N. E. Moreno, J. Hwang, J. Y. Zhang, and S. Stemmer, [Applied Physics Letters 106, 092104 \(2015\)](#).
- [102] L Zhang, H J Gardner, X G Chen, V R Singh and X Hong, [Journal of Physics: Condensed Matter 27, 132201 \(2015\)](#).
- [103] H. Huang, Zh. Luo, Y. Yang, Y. Yun, M. Yang, D. Meng, H. Wang, S. Hu, J. Bao, Y. Lu, and Ch. Gao, [AIP ADVANCES 4, 057102 \(2014\)](#).
- [104] H. Huang, Zh. Luo, Y. Yang, M. Yang, H. Wang, G. Pan, Y. Lu and Ch. Gao, [RSC Adv. 4, 55082 \(2014\)](#).
- [105] C. Girardot, J. Kreisel, S. Pignard, N. Caillault and F. Weiss, [Phys. Rev. B 78, 104101 \(2008\)](#).
- [106] N. F. Mott, Metal-Insulator Transitions ([Taylor and Francis, London, 1974](#)).
- [107] D. K. Paul and S. S. Mitra, [Physical Review Letter 31, 1000 \(1973\)](#).

Chapitre V :

- [108] T. L. Cocker, L. V. Titova, S. Fourmaux, G. Holloway, H.-C. Bandulet, D. Brassard, J.-C. Kieffer, M. A. El Khakani and F. A. Hegmann. [Physics Review B 85, 155120 \(2012\)](#).
- [109] Kannatassen Appavoo, Bin Wang, Nathaniel F. Brady, Minah Seo, Joyeeta Nag, Rohit P. Prasankumar, David J. Hilton, Sokrates T. Pantelides and Richard F. Haglund, Jr. [Nano Letters 14, 1127 \(2014\)](#).
- [110] A. Tomeljak, H. Schäfer, D. Städter, M. Beyer, K. Biljakovic and J. Demsar. [Physical Review Letters 102, 6 \(2009\)](#).
- [111] M. Eichberger, H. Schäfer, M. Krumova, M. Beyer, J. Demar, H. Berger, G. Moriena, G. Sciaini and R. J. Dwayne Miller. [Nature 468, 799 \(2010\)](#).
- [112] P. Ruello, S. Zhang, P. Laffez, B. Perrin, and V. Gusev. [Physics Review B 76, 165107 \(2007\)](#).
- [113] J. Ruppen, J. Teyssier, O. E. Peil, S. Catalano, M. Gibert, J. Mravlje, J.-M. Triscone, A. Georges, and D. van der Marel. [Physics Review B 92, 155145 \(2015\)](#).
- [114] J. J. Tu, C. C. Homes, and M. Strongin, [Physical Review Letters 90, 017402 \(2003\)](#).
- [115] D. Grischkowsky and Søren Keiding. [Applied Physics Letters 57, 10 \(1990\)](#).