



UNIVERSITÉ D'ARTOIS – FACULTÉ DES SCIENCES

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA MATIÈRE, DU RAYONNEMENT ET DE L'ENVIRONNEMENT

THÈSE

Pour obtenir le grade de : **DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ D'ARTOIS**

Discipline : Molécules et Matière Condensée

Présentée et soutenue par

M. Alexandre BAYART

**Synthèse, caractérisations structurales et propriétés
d'oxydes multifonctionnels $A_2B_2O_7$ (A = lanthanide ; B = Ti, Zr)
sous forme massive et en couches minces**

Thèse préparée à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide

Soutenue le *21 Novembre 2014*

Composition du Jury:

Rapporteurs :

M. Wilfrid PRELLIER - Directeur de Recherches CNRS, ENSICAEN, CRISMAT

M. Khalifa AGUIR - Professeur des Universités, Université d'Aix-Marseille, IM2NP

Examineurs :

Mme. Claire LE PAVEN-THIVET - Maître de Conférences, Université Rennes 1/IUT de Saint-Brieuc, IETR

M. Pascal ROUSSEL - Directeur de Recherches CNRS, ENSCL, UCCS

M. Sébastien SAITZEK - Maître de Conférences HDR, Université d'Artois, UCCS (*Co-directeur*)

M. Rachel DESFEUX - Professeur des Universités, Université d'Artois, UCCS (*Directeur*)

Remerciements

Ce travail de thèse, financé par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, a été réalisé au sein de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), UMR CNRS 8181, plus précisément au sein de l'axe de « Chimie du Solide » de l'UCCS, dans l'équipe « Couches Minces et Nanomatériaux » (CMN) de l'UCCS Artois à Lens.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Lionel Montagne, Directeur de l'UCCS, pour m'avoir accueilli au sein de son unité.

Je remercie également Madame Rose-Noël Vannier et Monsieur Pascal Roussel Directrice et Directeur successifs de l'axe de « Chimie du Solide » de L'UCCS et Monsieur Éric Monflier, Directeur de l'UCCS Artois, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

J'exprime également toute ma gratitude à Messieurs Khalifa Aguir, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille, Wilfrid Prellier Directeur de Recherches CNRS au laboratoire CRISMAT de Caen et Monsieur Pascal Roussel Directeur de Recherches CNRS au laboratoire UCCS de Lille, ainsi qu'à Madame Claire Le Paven-Thivet, Maître de Conférences à l'Institut Universitaire de Technologies de Saint-Brieuc pour m'avoir fait l'honneur de rapporter et d'examiner ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Rachel Desfeux, Professeur à l'Université d'Artois et Directeur de thèse pour la confiance qu'il m'a accordé en me permettant de réaliser ces travaux de thèse. Je le remercie pour avoir dirigé et encadré ces travaux tout au long de ces trois années. La disponibilité et la rigueur dont il a fait preuve m'ont été d'une aide précieuse durant la période de rédaction.

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux à Monsieur Sébastien Saitzek, Maître de Conférences à l'Université d'Artois (HDR), co-directeur de thèse et dont les qualités scientifiques et humaines ont permis l'aboutissement de ce travail. Ce travail est aussi le tiens ! Merci pour tes compétences scientifiques sans borne, tes conseils toujours avisés et pour ta bonne humeur quotidienne, qui ont été d'une valeur inestimable durant ces trois années. Merci pour toutes ces discussions scientifiques ou non, toujours très constructives et enrichissantes, merci pour ton efficacité (*à peine 10 min de réunion et c'est reparti, nouvelles idées et nouvelles manip !!*). Travailler à tes côtés a été une formidable expérience, une richesse de chaque instant. Merci de m'avoir fait partager ta passion de ce métier ; cette curiosité qui t'anime en permanence, tes formidables intuitions et ton

optimisme à toutes épreuves. La Recherche c'est avant tout le plaisir simple de faire une petite manip juste pour le Fun...

Cette thèse a également été le fruit de nombreuses collaborations et de nombreuses rencontres. Mes plus sincères remerciements vont à Monsieur Pascal Roussel pour m'avoir initié au maniement du Diffractomètre de Rayons X Haute Résolution disponible au laboratoire UCCS. Ce petit bijou de technologie, ainsi que tes précieux conseils et ta bonne humeur permanente, ne sont sans doute pas étrangers à l'aboutissement de ce travail. Je remercie Monsieur Frédéric Capet Ingénieur de Recherches à l'UCCS ainsi que l'ensemble des personnels de la plateforme DRX pour leur aide et leur accueil chaleureux à chacune de mes visites. Je remercie également Madame Marielle Huvé, Professeur à l'Université de Lille1 pour l'analyse par Microscopie Électronique à Transmission de nos échantillons, Monsieur Nicolas Nuns, Ingénieur d'Étude à l'UCCS pour les analyses ToF-SIMS, Madame Catherine Renard, Maître de Conférences à l'Université de Lille1 pour m'avoir initié à l'utilisation du spectrofluorimètre disponible à l'UCCS et enfin Messieurs Denis Rémiens, Directeur de l'équipe MIMM « Matériaux et Intégration en Microélectronique et Microsystèmes » de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie » IEMN, David Troadec Ingénieur de Recherches et Jean Costecalde Ingénieur d'Études pour la réalisation des découpes FIB et la caractérisation diélectrique à l'échelle macroscopie de nos échantillons.

Je souhaite également remercier l'ensemble des membres de l'équipe « Couches Minces et Nanomatériaux » Messieurs Jean-François Henninot, Marc Warengem, Belkacem Meziane, Adlane Sayede, avec une mention spéciale pour Madame Marie-Hélène Chambrier avec qui j'ai eu l'immense privilège de partager le four à moufle (*au fait, je l'ai réservé pour cette nuit !!*), Monsieur Anthony Ferri avec qui j'ai pu avoir d'enrichissantes discussions concernant les résultats PFM (obligé de parler manip, le foot étant devenu un sujet tabou depuis la Coupe du Monde au Brésil. Forza Italia !!) et Monsieur Jean-François Blach (JF) qui a eu la gentillesse et la patience de m'initier au Raman et à l'ellipsométrie. Ta pédagogie est ta rigueur scientifique sont de véritables modèles du genre.

Je profite également de cette occasion pour saluer l'ensemble des membres de l'UCCS Artois, Enseignants chercheurs, Ingénieurs, Personnels (Frédéric H., Stéphane, Sébastien T., Anne, Delphine, Rudina, Bastien, Jérémy, Michel, Sébastien N., Cécile, Jolanta, Cyril, Sébastien R., Frédéric W., Antonio, Gregory C., Luc, Nicolas, Dominique, sans oublier Céline et Anne-Lise) auprès desquels j'ai passé trois très belles années. Merci à tous pour votre accueil et tous les bons moments partagés.

J'adresse une dédicace particulière aux anciens et nouveaux membres du « Bureau 15 ». Véritable pépinière de talents au format bataillère, le « Bureau des étudiants » est un lieu mythique du laboratoire UCCS Artois, où j'ai passé de très bons moments de travail (et autres). Je ne

peux pas évoquer le « Bureau 15 » sans remercier chaleureusement mes très nombreux colocataires : en premier lieu Gilbert, avec qui tout a commencé ! Gibou et Gibou Iirelande !!! qui nous ont offerts de très agréables moments de décompression et ont su créer une incroyable cohésion entre thésards. Un esprit d'équipe !!! Je remercie également Dell, pour ses nombreux sauvetages qui m'ont évité le Plein G....

Je tiens à remercier « le Clan » de thésards qui sont devenus bien plus que de simples collègues. Je commencerai par Greg, ou plutôt « Zgeg », petit pompier coulrophobe et leader en mousse de cette équipe de Lambda déjantés. Allez ma Josiane sorts de ton pull et viens boire ta soupe !! Jérôme « JéJé BoulBoul », Monsieur Météo au sourire Colgate !! Ta capacité d'anticipation m'a toujours bluffé (trois coups d'avance au minimum !! Bien joué Docteur !!). *Au fait, je suis toujours dispo pour les VI Nations !!* Antho ou « The Nut » pour les intimes (Ah non, pour tout le monde en fait), véritable icône du Labo. J'ai passé avec toi d'excellents moments scientifiques et sportifs (on aura au moins essayé). Comme je te l'ai souvent dit, l'avantage avec toi c'est que tu ne fais pas peur (je suis sûr que tu comprendras). J'ai adoré partager tes délires !!! T'es complètement fou en fait. Mais j'adore. Petite pensée pour Raphaël H. que tu as tenté de faire voler, sans trop de réussite malheureusement ! Attention, « les gens n'ont plus d'humour » ou pas le même.

I got my mind set on you!!! Georges H.

Un immense merci aux anciens : au Docteur ZhenMian Shao pour la qualité de ton travail et pour m'avoir formé aux techniques de chimie du solide (20 min de broyage à la main c'est long en fait !). À Émilie, « Dr Kwan », Keupine de la « Chimie pas terrible », enfin si on peut appeler ça de la chimie ?!... Merci pour tous tes conseils et ta bienveillance envers nous. T'es un petit bout de femme extraordinaire au tempérament de feu et à la répartie cinglante (*ça m'a d'ailleurs bien servi en TD*). Merci pour tout et bisous à ton Croate !! Rudy, inconditionnel du clair de Lune, félicitations et plein de bonheur à vous deux. Jonath, notre expatrié canadien. La chimie c'est ton truc, tu es comme un poisson dans l'eau (« *Un gros poisson dans une petite marre* »). Merci au Docteur Adeline Seingeot, qui au bout de trois minutes parmi nous, a laissé de côté son titre de Docteur pour redevenir juste Adeline, blonde platine au caractère bien trempé mais au combien attachant... Tu ne l'avoueras certainement jamais, mais toi et ta « Grande Gamelle » vous kiffez le Nord !!! C'est certainement pas Tarek qui dira le contraire (notre dunkerquois de cœur). À quand ton prochain carnaval ?!

Je remercie également les « nouveaux », déjà en troisième année (*faites gaffe les gars ça passe super vite*). Maître Théo, si tu cherches un bras droit pense à moi ! Julien nouveau voisin de bureau aux remarques spontanées, tranchantes et souvent très justes (FC Barça - *Mes que un Club !!!*).

Merci à Thomas, dit « le Grand » (*franchement je ne comprends pas ce surnom, la différence est à peine visible entre nous deux*). Merci à Alexandre et à Mélanie.

Un petit clin d'œil pour tous les stagiaires que j'ai pu côtoyer au cours de ces années : ÉricOoo, Rossana, Antonio, Dimitry, Florian (*Lambda Barbu*), Mathieu, Marie (*une Banane ?? Et BIM !!*), Virginie (*une très belle rencontre, bonne continuation*),... et bien d'autres que j'oublie certainement.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à Monsieur Dominique Huchette, qui est la première personne que j'ai rencontrée au laboratoire et qui m'a donné le goût de ce métier, ainsi qu'à Madame Pascale Boizumault qui m'a suivi tout au long de mon parcours d'étudiant (pas toujours modèle), j'espère que le résultat est à la hauteur de « tes », « vos » attentes. Merci pour tout !!!

Un grand merci à Sandrine, pour ta gentillesse, ta patience et ta compréhension. Je remercie également Nathalie pour sa bonne humeur et sa gentillesse, ainsi que Monsieur Hervé Bricout. Merci pour ton aide lors du décès de mon four (*Il faut avouer qu'un four qui meurt noyé c'est quand même pas commun !!*). Une petite pensée pour les préparatrices de chimie, Amélie, Christelle et Laetitia (*je persiste à dire que le petit ourson sur les clés de bunker ça fait un peu « girly » !!*). Un grand merci également à David, Régis et Nicolas pour ne pas m'avoir enfermé chaque soir au labo, ainsi qu'à Patricia petite boule de nerf dopée au café (*oui tu en bois même plus que moi !*) et qui a eu la lourde tâche d'assainir notre espace de travail.

D'un point de vue plus personnel j'aimerais tout d'abord remercier quelques amis de longue date et que je n'ai que trop délaissé. Docteur Marco, hâte de fêter nos retrouvailles autour d'une petite Karm ! Marie, Max, Mathieu et Monsieur Ben, (*Voilà la fac c'est vraiment fini pour nous tous cette fois !*). Une spéciale dédicace à Maître St! Un véritable génie ce mec !! Un mec adorable !!

Je ne peux pas oublier de remercier ma nouvelle famille, un grand Merci à mes beaux-parents, Joël et Monique d'excellents moments passés ensemble (les repas improvisés, les barbecues et évidemment les apéros (*Pourquoi Picon ???...*), mon beau-frère Matthieu (*une petite soirée Mojitos ça te tente ?!*) et ma jolie belle-sœur Didine !! (*un petit chien t'es sûre ?!*). Merci également à Christian et Dominique, sans oublier Christelle, Lucille, Sophie, David, Mathieu et Raph...

J'aimerais conclure ces remerciements par deux personnes qui comptent plus que tout pour moi et sans qui je ne serai certainement pas là aujourd'hui. En premier lieu ma compagne, Lucie. Un immense merci pour ton soutien, ton aide et ta patience tout au long de ces trois années. (*tu as reconstruit ma vie, je te dois cette réussite !!*) Malgré la distance qui pour le moment nous sépare au quotidien, nous allons désormais pouvoir penser un peu à nous... Merci à mon Père, qui m'a toujours

encouragé (*ton conseil : va toujours le plus loin possible !..*) On a affronté les épreuves de la vie ensemble et même si on a jamais su se le dire, on le sait tous les deux... Merci !!

Enfin, j'aurai une petite pensée émue pour ma mère, partie trop tôt. J'espère qu'elle est fière de moi.

À mes parents

À Lucie

Table des Matières

Introduction Générale.....	1
Chapitre I. État de l'art sur les structures pérovskites en feuillets	2
I. Généralités sur la structure pérovskite	5
II. Les structures pérovskites en feuillets.....	7
II.1. Les structures pérovskites en feuillets à base de couches du type $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$	7
II.1.1 Les phases de la série Dion-Jacobson.....	8
II.1.2 Les phases de la série Ruddlesden-Popper	9
II.1.3 Les phases de la série Aurivillius	10
II.2. Les structures pérovskites en feuillets du type $A_nB_nO_{3n+2}$	10
III. Présentation structurale des oxydes du type $Ln_2Ti_2O_7$	13
III.1. Les composés $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = La$ à Nd) à structure pérovskite en feuillets	13
III.1.1 Présentation structurale de l'oxyde $La_2Ti_2O_7$	14
III.1.2 Structure des composés du type $Ln_2Ti_2O_7$ avec $Ln = La, Ce, Pr$ et Nd	16
III.2. Les composés $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = Sm$ à Lu) à structure pyrochlore cubique	17
IV. Synthèse des composés du type $Ln_2Ti_2O_7$	19
IV.1. Méthodes de synthèse des composés $Ln_2Ti_2O_7$ sous forme de poudres	19
IV.2. Synthèse de films minces du type $Ln_2Ti_2O_7$	20
IV.2.1 Élaboration de couches minces de $Ln_2Ti_2O_7$ par voie chimique	20
IV.2.2 Élaboration de couches minces de $Ln_2Ti_2O_7$ par voie physique.....	25
V. Stabilisation de structures métastables du type $Ln_2Ti_2O_7$	30
VI. Quelques propriétés remarquables des structures du type $Ln_2Ti_2O_7$	31
VI.1. Les propriétés photocatalytiques	31
VI.1.1 La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau	32
VI.1.2 Retraitement de déchets industriels, réduction des ions $Cr(VI)$	34
VI.1.3 Propriétés photocatalytiques du composé $La_2Ti_2O_7$ sous lumière visible	35
VI.2. Propriétés de photoluminescence	37
VI.3. Stockage et retraitement de nucléides radioactifs.....	39
VI.4. Propriétés piézoélectriques et ferroélectriques	40

Chapitre II. Synthèse et étude des propriétés structurales et de luminescence de composés massifs $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{lanthanide}$; $\text{B} = \text{Ti}, \text{Zr}$) 53

I.	Préparation des composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sous forme massive – Réalisation des cibles destinées à l’ablation laser pulsé.....	55
I.1.	Étude fine des propriétés structurales des poudres de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La à Lu}$).....	58
I.1.1	<i>Cas de poudres de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $\text{Ln} = \text{La à Nd}$</i>	59
I.1.2	<i>Cas de poudres de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $\text{Ln} = \text{Sm à Lu}$</i>	61
I.2.	Etude spectroscopique des poudres de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	63
I.3.	Étude des propriétés de luminescence des poudres de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	68
II.	Solutions solides du type $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ – Substitution sur le site A.....	69
II.1.	Étude structurale des solutions solides du type $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	69
II.1.1	<i>La solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ – cas des composés iso-structuraux</i>	70
II.1.2	<i>La solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ – cas des oxydes à structure différente</i>	72
II.1.3	<i>Limite de solubilité des solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $\text{Ln} = \text{Pr à Lu}$</i>	74
II.2.	Étude des propriétés de luminescence des solutions solides du type $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.	76
II.2.1	<i>Rappels théoriques sur les transitions électroniques - Termes spectroscopiques</i>	77
II.2.2	<i>Propriétés de luminescence de la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$</i>	80
II.2.3	<i>Propriétés de luminescence de la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$</i>	83
II.2.4	<i>Propriétés de phosphorescence de la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$</i>	85
III.	Étude structurale de la solution solide du type $\text{La}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$ – Substitution sur le site B.....	88
IV.	Synthèse de poudres de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	91
IV.1.	Synthèse de poudres de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par réaction solide-solide.....	92
IV.2.	Synthèse de poudres de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par voie sol-gel	93

Chapitre III. Synthèse de couches minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ et Nd) par ablation laser pulsé et caractérisations structurales 100

I.	Élaboration de couches minces - Croissance et théorie.....	101
I.1.	Définition d’une couche mince	101
I.2.	Mécanisme de croissance : aspects thermodynamique et cinétique	101
I.3.	Modes de croissance.....	102

I.4.	Épitaxie.....	104
I.5.	Désaccord de maille	105
I.6.	Choix du substrat.....	107
I.6.1	<i>Le titanate de strontium SrTiO₃</i>	107
I.6.2	<i>L'aluminate de lanthane LaAlO₃</i>	108
II.	L'ablation laser pulsé	109
II.1.	Principe général.....	109
II.2.	Mécanisme de synthèse d'une couche mince par ablation laser pulsé	110
II.3.	Dispositif expérimental	111
II.4.	Paramètres expérimentaux.....	111
III.	Caractérisation structurale et microstructurale des films minces	112
III.1.	Diffraction de rayons X à haute résolution.....	112
III.1.1	<i>Rocking curve</i>	114
III.1.2	<i>Figure de pôle (PF)</i>	114
III.1.3	<i>Cartographies de l'espace réciproque (RSM)</i>	115
III.2.	La Microscopie Électronique à Transmission (MET)	118
IV.	Étude et optimisation des paramètres de synthèse de films de Ln ₂ Ti ₂ O ₇ (Ln = lanthanide).....	119
IV.1.	Influence de la pression en dioxygène pendant le dépôt	120
IV.2.	Influence de la température du substrat.....	122
IV.3.	Influence de l'épaisseur du dépôt	125
IV.3.1	<i>Détermination de l'épaisseur des films minces de Nd₂Ti₂O₇ par ellipsométrie</i>	127
IV.4.	Propriétés microstructurales des films de Nd ₂ Ti ₂ O ₇ obtenus	128
IV.4.1	<i>Substrats monocristallins de SrTiO₃ (100)</i>	128
IV.4.2	<i>Substrats monocristallins de SrTiO₃ (110)</i>	132
IV.5.	Caractérisation structurale par microscopie électronique à transmission.....	134
V.	Composés à structures pérovskites en feuillets du type Ln ₂ Ti ₂ O ₇ avec Ln = La, Ce, Pr et Nd.....	139
V.1.	Synthèse de films minces du type Ln ₂ Ti ₂ O ₇ avec Ln = La, Pr et Nd.....	139
V.2.	Cas particulier : le composé Ce ₂ Ti ₂ O ₇	144
V.2.1	<i>Film mince du composé Ce₂Ti₂O₇ déposé sur un substrat de SrTiO₃ orienté (100)</i>	146
V.2.2	<i>Film mince du composé Ce₂Ti₂O₇ déposé sur un substrat de SrTiO₃ orienté (110)</i>	148
V.3.	Synthèse de films minces de CeTiO _{3+δ}	152
V.4.	Synthèse de films minces de composés du type LnTiO ₃ (Ln = La, Ce, Sm, Eu)	156

Chapitre IV. Stabilisation de structures métastables en couches minces 163

I.	Synthèse par ablation laser pulsé de films minces de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à structure pérovskite en feuillets	165
I.1.	Films minces de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (100) et (110)	165
I.2.	Films minces de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de LaAlO_3 orientés (100) et (110)	167
II.	Limite de stabilité des structures pérovskites en feuillets en fonction de la nature du substrat	170
II.1.	Substrats de SrTiO_3 orientés (100)	170
II.2.	Substrats de LaAlO_3 orientés (100)	173
II.3.	Substrats de SrTiO_3 orientés (110)	174
II.4.	Substrats de LaAlO_3 orientés (110)	180
II.5.	Conclusions sur l'influence du substrat	181
III.	Étude des films de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	184
III.1.	Protocole expérimental	184
III.2.	Synthèse de films minces du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	184

Chapitre V. Propriétés électriques des films minces de $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}$ à Lu ; $\text{B} = \text{Ti}, \text{Zr}$) 191

I.	Élaboration de films de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur des électrodes conductrices	193
I.1.	Élaboration des films de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur des substrats de SrTiO_3 dopés au niobium et orientés (100) et (110)	193
I.2.	Élaboration des films de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur des substrats de LaAlO_3 orientés (110) et recouverts d'une électrode de LaNiO_3	193
I.2.1	<i>Synthèse du nickelate de lanthane</i>	193
I.2.2	<i>Synthèse des électrodes de LaNiO_3</i>	195
I.2.3	<i>Élaboration de films de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur $\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ (110)</i>	197
II.	Étude de l'interface électrode-film par ToF-SIMS	198
II.1.	Principe de la technique	198
II.2.	Mesures réalisées sur des films minces de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (110) et dopés au niobium à 1,4 % at.	201

II.3.	Mesures réalisées sur des films minces de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de LaAlO_3 orientés (110) et munis d'une électrode de LaNiO_3	202
II.4.	Conclusions sur les mesures ToF-SIMS	204
III.	Étude par microscopie à champ proche	204
III.1.	La microscopie à champ proche	204
III.1.1	<i>Historique</i>	204
III.1.2	<i>La microscopie à force atomique (AFM)</i>	205
IV.	Étude de la morphologie de surface de couches minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	207
IV.1.	Influence de l'orientation cristallographique du substrat	207
IV.2.	Influence de la phase déposée	209
V.	Étude des propriétés électriques à l'échelle locale	210
V.1.	La microscopie à force piézoélectrique (PFM)	210
V.1.1	<i>Le mode imagerie</i>	210
V.1.2	<i>Le mode spectroscopique</i>	212
V.2.	Couches minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à structure pérovskite en feuillets usuelles	213
V.3.	Étude d'un film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ (110)	214
V.4.	Étude de films de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur $\text{SrTiO}_3 : \text{Nb}$ (100)	217
V.5.	Étude d'un film de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ déposé sur SrTiO_3 orienté (110)	219
VI.	Mesures diélectriques et ferroélectriques à l'échelle macroscopique	222
VI.1.	Principe des mesures	222
VI.2.	Propriétés diélectriques et ferroélectriques mesurées sur des films de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur SrTiO_3 (110) dopés au niobium et sur des substrats de $\text{LaNiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (110)	223
Conclusion Générale		231
Liste des Publications		234
Liste des Communications Orales		234
Liste des Communications par Affiches		235

Introduction générale

La recherche de nouvelles phases oxydes aux propriétés multifonctionnelles et à faible impact environnemental constitue un défi scientifique de premier plan et présente un intérêt économique indiscutable pour l'industrie de la micro-/nanoélectronique. En effet, la mise sur le marché de dispositifs éco-conçus aux domaines d'applications multiples s'avère primordial pour les années futures. C'est la raison pour laquelle, de nombreux groupes de recherche à travers le monde essaient de développer des matériaux toujours plus performants alliant à la fois deux voire trois propriétés spécifiques et tentent d'étudier le couplage entre ces propriétés.

Dans ce contexte, nous proposons durant ce travail de thèse d'étudier des composés issus de la famille des $A_nB_nO_{3n+2}$ et plus particulièrement les composés du type $Ln_2B_2O_7$ où Ln = lanthanide et B = Ti ou Zr. Ces composés présentent en effet un nombre relativement important de propriétés intéressantes qui ouvrent la voie vers la multifonctionnalité. Dans la littérature, ceux-ci peuvent notamment présenter des propriétés de ferroélectricité, de photocatalyse et/ou de luminescence. Toutefois, cette série de composé reste mal connue. Hormis $La_2Ti_2O_7$, il existe aujourd'hui encore très peu d'études concernant les autres composés pour lesquels Ln = Ce à Lu et les solutions solides issues de cette famille. Ce travail de thèse, basé sur la synthèse, la caractérisation structurale et l'investigation de quelques propriétés remarquables de ces oxydes, vise à enrichir les quelques études déjà existantes.

Outre leur fort potentiel fonctionnel, ces composés présentent également un intérêt industriel évident, car ils ont l'avantage d'être exempt de plomb. Cette absence de plomb est à l'heure actuelle une qualité indispensable afin de répondre aux contraintes environnementales toujours plus strictes auxquelles sont soumises les industries. Ces composés répondent ainsi aux directives européennes [WEEE - 2002/96/CE] et [ROHS - 2002/95/EC] ainsi qu'au décret français de 2005 n°2005 - 829 qui prévoient le remplacement des substances dangereuses pour la santé et l'environnement dans les composants électroniques.

Ce travail, basé sur la synthèse sous forme massive et de couches minces d'oxydes $Ln_2B_2O_7$, constituera la base vers le développement de matériaux actifs multifonctionnels pouvant déboucher vers différentes formes applicatives tout en passant par une caractérisation structurale fine.

Le premier type d'application qui peut être envisagé pour ces nouveaux oxydes est le développement de composés piézoélectriques utilisables en milieux extrêmes à hautes températures. En effet leurs températures de Curie élevées et leurs bonnes propriétés piézoélectriques en font des candidats de choix pour la conception d'actuateurs ou de systèmes de déclenchements dynamiques (nano-valves, injecteurs de précision) piézoélectriques. Nous pensons ici à la limitation que subissent

les injecteurs piézoélectriques utilisés pour la modulation de carburant par l'industrie automobile. En effet, les actionneurs piézoélectriques actuellement employés sont élaborés à base de $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT), qui présentent des températures de Curie de l'ordre de 350°C mais des températures d'utilisation optimale plus faibles. Cependant, pour des températures plus élevées le rendement moteur se trouvera amélioré mais conduira à la défaillance des actuateurs de type PZT. Aujourd'hui, un matériau piézoélectrique du type langasite ($\text{La}_5\text{Ga}_3\text{SiO}_{14}$) avec une température de Curie de l'ordre de 1400°C se développe industriellement. Cependant, son coefficient piézoélectrique reste très faible, ainsi l'utilisation de matériaux de type $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, possédant des températures de Curie plus élevées et des coefficients piézoélectriques pouvant être supérieurs, représente une alternative très intéressante.

Un second intérêt à l'utilisation de ces structures $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ réside dans leur grande résistance au phénomène d'amorphisation pouvant avoir lieu durant l'étape de nano-structuration sous faisceaux d'ions ou d'électrons. En effet, durant l'étape de nano-structuration certains matériaux tels que le PZT peuvent subir une détérioration de leurs propriétés durant cette phase de façonnage. L'intérêt des manufactures se porte donc vers le développement de matériaux résistants et dont les propriétés sont peu voire pas modifiées lors de ce processus.

Un troisième domaine d'applications concerne l'optique. En effet, les structures pérovskite en feuillets ou pyrochlore sont très largement propices à l'insertion d'ions Ln^{3+} , ce qui permet de créer de nouveaux luminophores émettant dans une large gamme spectrale allant du visible au proche IR. Par ailleurs, la co-substitution de plusieurs ions luminophores pourrait permettre la création de systèmes accordables en fonction de la longueur d'onde excitatrice.

Enfin la quatrième voie d'applications envisagée pour les composés $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ porte sur le domaine de l'énergie et plus particulièrement sur la production d'hydrogène. En effet, des études récentes ont montré que l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présente de très bons rendements en photocatalyse pour la réaction de dissociation de l'eau sous excitation UV. Dans ce cas, la production d' H_2 pourrait être faite en continu en utilisant comme source énergétique le rayonnement solaire. Néanmoins, pour être rentable, il faut encore augmenter le rendement car seul 5% du rayonnement solaire se trouve dans le domaine UV. L'objectif serait alors de déplacer cette photocatalyse dans le domaine du visible notamment avec l'insertion d'ions créant des niveaux énergétiques intermédiaires entre les bandes de conduction et de valence.

Cette liste de domaines d'applications est non-exhaustive mais représente assez bien le fort potentiel multifonctionnel de ces oxydes.

Dans ce travail de thèse, nous détaillerons, tout d'abord, un premier chapitre bibliographique présentant un état de l'art sur les études antérieures réalisées sur les phases $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Nous étudierons,

dans un second chapitre, la synthèse et la caractérisation structurale sous forme massive des composés $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ avec $\text{B} = \text{Ti}$ et Zr . Cette première étape servira de base à l'élaboration des cibles d'ablation laser pulsé. Nous pousserons également nos investigations vers les limites de stabilité de la phase pérovskite en feuillets pour le cas d'oxydes substitués de type $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ou $\text{Ln}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$. Une ouverture sera également faite vers les propriétés de luminescence de certaines compositions.

Ce travail se focalisera, dans un troisième chapitre, sur la synthèse de couches minces des composés $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ via la technique d'ablation laser pulsé. Pour l'élaboration des films, nous présenterons une étude sur les conditions de synthèse. Une étude structurale sera également réalisée par des techniques d'analyse poussées telles que la Diffraction de Rayons X Haute Résolution (DRX-HR) disponible au sein du laboratoire UCCS et la Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution (MET-HR).

Dans un quatrième chapitre, nous avons souhaité explorer la possibilité de synthétiser des phases métastables par effet de contraintes imposées par le substrat lors du dépôt en couches minces (concrètement voir s'il est possible de déposer des structures sous forme de pérovskites en feuillets non thermodynamiquement stables dans les conditions standards de pression et de température). Pour cela, nous présenterons les résultats obtenus pour la croissance sur des substrats de SrTiO_3 ou LaAlO_3 orientés (110) et (100). Nous mettrons également en évidence le déplacement de la limite de stabilité de la phase pérovskite en feuillets sous forme de couches minces plus ou moins marqué suivant la nature du substrat employé.

Enfin, le but étant l'étude de nouvelles phases ferroélectriques sans plomb, nous présenterons dans un dernier chapitre les caractérisations électriques. Pour cela, nous apporterons une attention particulière aux mesures piézoélectriques et ferroélectriques effectuées à l'échelle locale par microscopie à force atomique en mode piézoréponse. Des résultats obtenus à l'échelle macroscopique seront également présentés.

Chapitre I. État de l'art sur les structures
pérovskites en feuillets

Ce premier chapitre présente l'état de l'art des grandes familles de composés à structure pérovskite en feuillets ; il porte particulièrement sur les oxydes du type $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = \text{lanthanide}$) qui sont au centre du travail expérimental de cette thèse.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation de la structure pérovskite, ainsi qu'aux évolutions structurales et aux propriétés physiques qui lui sont associées. Une fois cette structure de base introduite, nous présenterons dans une seconde partie les grandes familles de pérovskites en feuillets que sont les phases Dion-Jacobson, les phases Ruddlesden-Popper ou encore les phases Aurivillius, pour conclure par la présentation des composés du type $A_nB_nO_{3n+2}$ pour lesquels $n = 1$ à 6.

Nous détaillerons dans une troisième partie les propriétés structurales et physiques des oxydes $A_2B_2O_7$ ($n = 4$), qui constituent l'élément central des travaux menés durant cette thèse. Nous évoquerons également au travers d'une étude bibliographique, les différentes méthodes de synthèse employées par le passé pour l'obtention de ces oxydes sous forme massive et de couches minces.

Nous aborderons enfin, dans une dernière partie, le caractère multifonctionnel de ces oxydes $A_2B_2O_7$ en répertoriant quelques-unes de leurs principales propriétés physiques, telles que la photocatalyse, la luminescence, la piézoélectricité, la ferroélectricité...

I. Généralités sur la structure pérovskite

Depuis de nombreuses années, les matériaux à structure pérovskite suscitent l'intérêt de la communauté scientifique. En effet, en raison de la très grande variété de compositions chimiques qu'elles proposent, les structures pérovskite présentent une large gamme de propriétés physico-chimiques. Suivant la nature des cations présents au sein de la structure, celle-ci s'écarte de la symétrie cubique idéale par distorsion de la maille. Toutes ces variétés de compositions chimiques et de symétries structurales, font des structures pérovskites d'excellents matériaux multifonctionnels, applicables dans des domaines aussi variés que l'automobile, l'aérospatial, la domotique ou les mémoires...

Le terme « pérovskite » désigne à l'origine un minéral naturel, le titanate de calcium de formule CaTiO_3 , identifié en 1839 par le minéralogiste allemand Gustave Rose. Il lui donna le nom de « pérovskite » en hommage au minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski. Depuis, ce terme structural a été étendu à toute une famille de composés, pouvant être identifiés à partir de la formule générale ABX_3 , pour laquelle A est un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, B un métal de transition et X représente l'oxygène, le soufre ou un halogène. Dans la suite de ce manuscrit, nous nous limiterons aux composés oxydes de formule générale ABO_3 . Cette structure ABO_3 est représentée sur la Figure I-1.

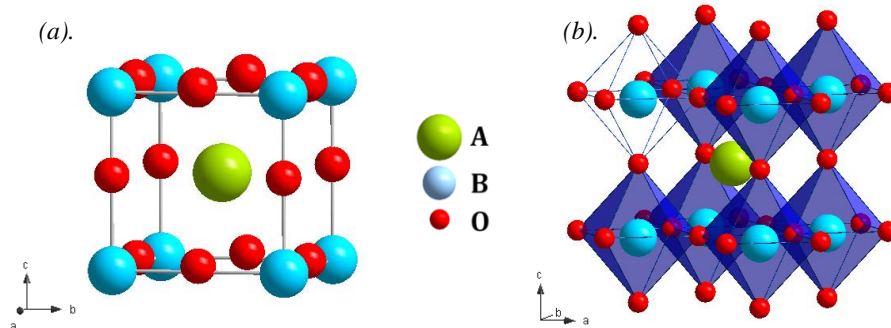


Figure I-1(a) Représentation de la structure pérovskite ABO_3 idéale, (b) réseau tridimensionnel formé par les octaèdres $[\text{BO}_6]$.

D'un point de vue cristallographique, la structure pérovskite ABO_3 est décrite, à la base, par une maille cubique, de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Cette structure se caractérise par l'association de cations de rayons ioniques élevés, occupant le site A et situés au centre d'une cavité cuboctaédrique formée de douze anions O^{2-} . Les cations positionnés sur le site B possèdent, quant à eux, un rayon ionique plus faible et une coordinence de six. Ces derniers se placent aux sommets du cube, alors que les anions O^{2-} se positionnent au centre des arêtes de ce cube, ce qui conduit à la formation d'un octaèdre $[\text{BO}_6]$ autour du site B. Enfin un réseau tridimensionnel d'octaèdres $[\text{BO}_6]$ liés par les sommets se forme autour du cation présent sur le site A.

L'existence et la stabilité structurale de la pérovskite sont admises pour la quasi-totalité des éléments de la classification périodique et ne sont limitées que par des considérations stériques. La taille du cation positionné sur le site B doit être suffisante (rayon supérieur à 0.51\AA), afin de permettre la formation des octaèdres $[\text{BO}_6]$, et ainsi définir le squelette de la structure pérovskite. Par ailleurs, la nature des cations qui occupent les sites A et B peut provoquer d'éventuelles déformations structurales de la maille et induire une modification du groupe d'espace.

Ces changements structuraux peuvent être anticipés en considérant le paramètre de Goldschmidt ou facteur de tolérance t , qui relie les rayons ioniques des cations positionnés sur les sites A et B par la relation suivante [1] :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

où, R_A et R_B représentent les rayons ioniques des cations occupant les sites A et B respectivement et R_O correspond au rayon ionique de l'ion oxyde O^{2-} .

Introduit en 1926, le facteur de tolérance est un concept usuellement utilisé pour établir et analyser des relations structure-propriétés pouvant exister dans les composés à structure pérovskite [2]. Tenant compte de simples considérations géométriques, le facteur de tolérance de Goldschmidt traduit l'équilibre entre les longueurs des liaisons A-O et B-O et rend compte des distorsions présentes dans la structure (déformations, rotations, basculement d'octaèdres...). La structure pérovskite est stable lorsque $0,75 < t < 1,08$ et se présente sous la forme d'une maille cubique idéale, non-distordue, pour une valeur du facteur de tolérance $t = 1$ [2]. En revanche, lorsque l'on s'éloigne de cette valeur, la symétrie de la maille est abaissée et cette dernière peut être soumise à différentes distorsions :

- Pour $t > 1$, c'est-à-dire lorsque le cation positionné sur le site A comble intégralement la cavité cuboctaédrique, le cation présent sur le site B se déplace hors du centre de la cavité afin de réduire les distances B-O et diminuer la coordinence du cation B. Observé par exemple pour les composés BaTiO_3 ($t = 1.063$) et PbTiO_3 ($t = 1.001$) à température ambiante, ce cas de figure est généralement favorable à l'apparition d'une structure polaire et ferroélectrique [3].
- Pour $t < 1$, le cation présent sur le site B comble la cavité octaédrique et le cation placé en A est plus petit que la cavité cuboctaédrique. On observe alors une déformation de celle-ci afin de minimiser les distances A-O et réduire la coordinence du cation présent sur le site A. C'est notamment le cas du composé BiFeO_3 ($t = 0.913$) [4].

Par ailleurs, la stabilité thermique de la structure pérovskite est également liée au fort degré d'ionicité des liaisons anion-cation présentes dans l'édifice. Ainsi la structure tend à être plus stable

thermiquement lorsque les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Le caractère ionique moyen peut être défini par la relation suivante :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2}$$

où χ_{A-O} et χ_{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les cations présents sur les sites A et B respectivement et les oxygènes associés. Des valeurs de $\bar{\chi}$ élevées favorisent donc la stabilité thermique de la structure pérovskite.

L'utilisation du facteur de tolérance t ne se cantonne pas uniquement à fournir des indications sur la stabilité des structures, mais permet également d'obtenir de précieuses informations concernant les propriétés physiques des matériaux. À cet égard, de nombreuses études basées sur le calcul du facteur de tolérance, se sont attachées à prédire et inventorier les évolutions structurales de nombreux composés. Nous pouvons ainsi citer le diagramme empirique proposé par Schneider, Roth et Warin, qui renseigne la structure adoptée par le matériau en fonction de la taille des cations [5]. Plus tard Glazer [6], puis Woodward [7, 8] ont isolé 23 systèmes, en analysant et en proposant la classification des différentes possibilités de rotations, ou « tilt » des octaèdres autour des trois axes de la pérovskite cubique. Enfin, plus récemment, Howard et Stokes [9] sont parvenus à réduire ce nombre à 15 systèmes et ont établi les relations existantes entre eux. En ce qui concerne l'évolution des propriétés physiques, nous pouvons citer les travaux menés par Reaney et *al.* [10], au travers desquels la mise en évidence de l'existence d'une relation entre le facteur de tolérance et le comportement diélectrique de structures pérovskites à base de barium et de strontium a été établie. Enfin, nous pouvons également citer ceux menés par Suarez et *al.* [11] sur des phases de type pérovskite Aurivillius et démontrant que la température de Curie T_C diminue lorsque la valeur du facteur de tolérance augmente.

II. Les structures pérovskites en feuillets

II.1. Les structures pérovskites en feuillets à base de couches du type $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$

Les structures du type pérovskite en feuillets s'organisent généralement suivant un enchainement bidimensionnel et infini, selon les axes \vec{a} et \vec{b} , de structures pérovskite ABO_3 , au sein desquelles viennent se loger différents cations ou structures cationiques. Ces structures, édifiées à partir de couches en feuillets de formule générale $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$, se caractérisent par l'empilement suivant l'axe \vec{c} de n octaèdres $[BO_6]$ par feuillet. Au cœur de ces feuillets, les octaèdres sont joints par les sommets et la valeur de n définit l'épaisseur du feuillet. La structure conventionnelle ABO_3 est

d'ailleurs obtenue pour la valeur de $n = \infty$ et constitue le membre final des séries de structures pérovskites en feuillets.

Au sein de cette famille, plusieurs variantes de structures pérovskites en feuillets existent [12]. Celles-ci sont différenciables entre elles par le choix du motif séparant chaque feuillet. Nous pouvons ainsi distinguer trois séries particulières de structures pérovskites en feuillets. Ces structures représentées sur la Figure I-2 correspondent ainsi aux phases Dion-Jacobson du type $A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, aux phases Ruddlesden-Popper $A'_2[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ et aux phases Aurivillius $(Bi_2O_2)^{2+}[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]^{2-}$. Ces phases se distinguent les unes des autres par la présence au cœur de la structure de n couches d'octaèdres $[BO_6]$ séparées les unes des autres par un ou deux plans de cations A' , ou par le motif Bi_2O_2 .

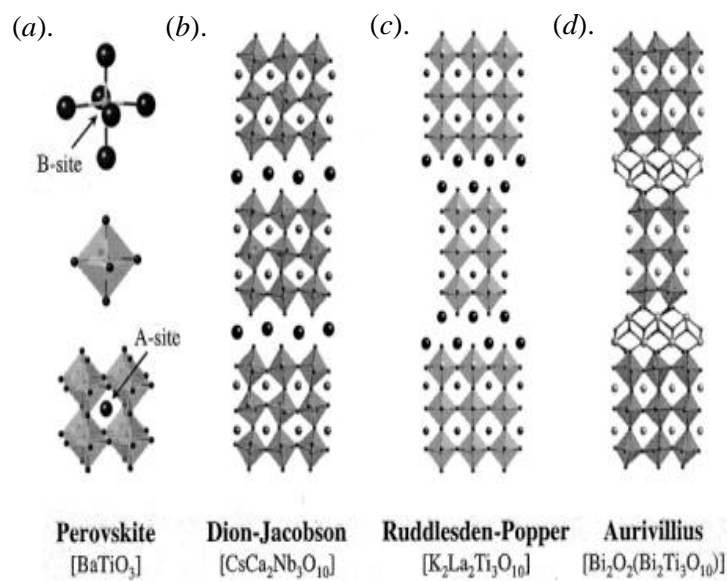


Figure I-2. Représentation des structures pérovskites et pérovskites en feuillets ; (a) représentation de la maille constituant la pérovskite idéale et présentant les réseaux d'octaèdres $[BO_6]$; (b) structure du type Dion-Jacobson ; (c) structure du type Ruddlesden-Popper ; (d) structure du type Aurivillius. Un exemple de composé cristallisant dans chacune de ces phases est indiqué entre crochets, d'après Schaak [12].

La grande variété structurale, ainsi que le choix et la stœchiométrie des cations qui occupent les sites A, A' et B offrent aux structures pérovskites et pérovskites en feuillets une large gamme de propriétés physico-chimiques. Ces édifices structuraux sont en effet largement considérés pour la supraconductivité, la magnétorésistance colossale, la ferroélectricité, ou bien encore la catalyse.

II.1.1 Les phases de la série Dion-Jacobson

Les composés appartenant à la série Dion-Jacobson se présentent sous la formule générale $A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$. Ces phases tirent leur nom des publications de Dion et *al.* [13] et de Jacobson et *al.* [14], portant respectivement sur l'étude des composés du type $A'Ca_2Nb_3O_{10}$ ($n = 3$), où A' est un cation monovalent tel que Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ ... (Figure I-2 (b)) et sur les composés du type $KCa_2Na_{n-3}Nb_nO_{3n+1}$ pour lesquels $3 \leq n \leq 7$.

Notamment connus pour leur aptitude à incorporer des molécules inorganiques ou organiques [15, 16] au sein des empilements par intercalation [17], les composés de la série Dion-Jacobson ont également été étudiés pour leurs propriétés ferroélastiques. C'est le cas du composé $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($n = 3$) qui possède une température de Curie T_C de l'ordre de 1000°C . Par ailleurs, parmi l'ensemble des groupes d'espace attribués aux composés de cette famille, un seul a été identifié comme étant non-centrosymétrique ($P2_1$). À ce titre, le composé $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, reporté par Fang *et al.* [18] apparaît comme un candidat potentiel pour des applications ferroélectriques.

II.1.2 Les phases de la série Ruddlesden-Popper

Les phases appartenant à la série Ruddlesden-Popper sont certainement celles dont les structures pérovskites en feuillets sont les plus étudiées. Elles se présentent sous la forme d'une structure lamellaire de n couches pérovskites ABO_3 séparées par des plans AO de type NaCl (Figure I-2 (c)). Découvertes à partir de travaux menés sur le système Sr-Ti-O [19, 20], ces phases de formule générale $A'_2[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$ autorisent de nombreuses substitutions et existent pour une grande variété de cations (A' , $A =$ alcalins, alcalino-terreux ou terres rares, etc... et $B =$ métal de transition). Elles peuvent être obtenues sous la forme de composés stœchiométriques pour des valeurs de n allant de 1 à 3 [21], la structure pérovskite classique ABO_3 étant obtenue pour la valeur $n = \infty$. À titre d'exemple, les composés du type Sr_2BO_4 ($n = 1$) avec $B = \text{Ti, In...}$, $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_7$ ($n = 2$) avec $B = \text{Ti, Co, Fe, Mn, Cr, Al, Ga, Ru, Cu...}$, $\text{Ca}_4\text{B}_3\text{O}_{10}$ ($n = 3$) avec $B = \text{Mn, Fe...}$ cristallisent dans ces phases [22].

Les membres les plus marquants issus de la phase Ruddlesden-Popper ont été recensés pour la valeur $n = 1$ et possèdent une structure cristallographique du type K_2NiF_4 . Nous pouvons notamment citer le cas du composé $(\text{Ba}_x\text{La}_{1-x})_2\text{CuO}_4$, qui fût découvert par Bednorz et Muller en 1986 et qui présente de remarquables propriétés supraconductrices ($T_C \approx 30 \text{ K}$) [23]. L'oxyde Sr_2RuO_4 comporte également de nombreux atouts. Synthétisé sous forme de monocristaux par Lichtenberg *et al.* [24], ce composé révèle une conductivité élevée le long de ses feuillets pérovskites et peut être présenté comme le premier substrat métallique employé pour la croissance épitaxiale de films minces supraconducteurs. De plus, le composé Sr_2RuO_4 possède une structure similaire à celle du composé $(\text{Ba}_x\text{La}_{1-x})_2\text{CuO}_4$ et est reconnu comme étant le seul composé supraconducteur ($T_C \approx 0,93 \text{ K}$) exempt de cuivre [25].

II.1.3 Les phases de la série Aurivillius

Découvertes en 1949 grâce aux travaux de B. Aurivillius [26-28], les phases de la série Aurivillius constituent une vaste famille de composés à base de bismuth, dont le plus connu est l'oxyde $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [27, 29, 30]. Particulièrement étudiées pour leurs propriétés ferroélectriques, ces phases sont reconnues pour leurs constantes piézoélectriques élevées [31], ainsi que pour leur bonne résistance à la fatigue [32]. Ces propriétés en font des candidats potentiels pour le remplacement des composés pérovskites à base de plomb [$\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$ (PMN), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT)...] dans les dispositifs électriques ou électroniques.

Inspirées de la structure pérovskite classique, les phases de la série Aurivillius sont traditionnellement décrites comme l'intercroissance ordonnée de blocs de structures pérovskites et de feuillets $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ de type fluorine. Les similitudes observées dans l'organisation des plans anioniques et des paramètres de maille de ces deux structures, favorisent l'insertion suivant l'axe \vec{c} des couches $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ au sein de l'édifice.

De formule générale $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} [\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$, les phases de la série Aurivillius se caractérisent, à l'instar de la structure pérovskite traditionnelle, par un empilement de couches bidimensionnelles d'octaèdres $[\text{BO}_6]$, dont le nombre n , qui sépare deux feuillets $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ suivant la direction \vec{c} , est généralement compris entre 1 et 8 [33].

II.2. Les structures pérovskites en feuillets du type $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$

Parmi les familles de pérovskites en feuillets, nous pouvons également distinguer une autre famille de composés identifiables à partir de la formule générale $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$.

Ces composés, découverts au début des années 1970 grâce aux travaux respectifs de Capry et *al.* [34], Nanot et *al.* [35] et Lichtenberg et *al.* [36], présentent généralement une symétrie monoclinique ou orthorhombique [35]. Récemment, Titov et *al.* [37] ont montré l'existence de phases $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ possédant des valeurs de n continues allant de $n = 2$ à $n = \infty$. Néanmoins, aucun composé avec $n = 2$ sous forme de pérovskite en feuillets n'a pu être synthétisé sous forme d'oxyde (seule la forme ABF_4 existe) [36].

La structure de ces composés peut être décrite par un empilement de n couches d'octaèdres $[\text{BO}_6]$ distordus, le long de l'axe \vec{c} . Ces octaèdres, sont liés par les sommets et forment entre eux des chaînes infinies le long des axes \vec{a} et \vec{b} . Les cations A^{n+} , se logent alors, soit au cœur des « cages pérovskites », soit entre les feuillets. La Figure I-3, représente ainsi l'évolution de la structure en

fonction de la valeur du nombre n . Nous pouvons constater que le nombre n est directement lié à l'épaisseur du feuillet. On peut ainsi passer d'un membre n de la série à un autre membre de $n + 1$ par ajout d'un feuillet supplémentaire d'octaèdres le long de l'axe \vec{c} .

Pour des valeurs de n comprises entre 4 et 5, nous pouvons observer la présence d'irrégularités au sein de la structure avec des empilements de 4 ou de 5 feuillets disposés de manière aléatoire. On observe ainsi pour $n = 4,5$ une superposition alternée de 4, puis de 5 feuillets d'octaèdres $[\text{BO}_6]$. On peut retrouver ce même cas de figure pour les valeurs de $n = 4,12$ et $n = 4,33$. Cette disposition aléatoire des feuillets donne naissance à des phases dites incommensurables. En présence de telles phases, la valeur de n représente le nombre moyen d'octaèdres présents au sein de l'empilement [38].

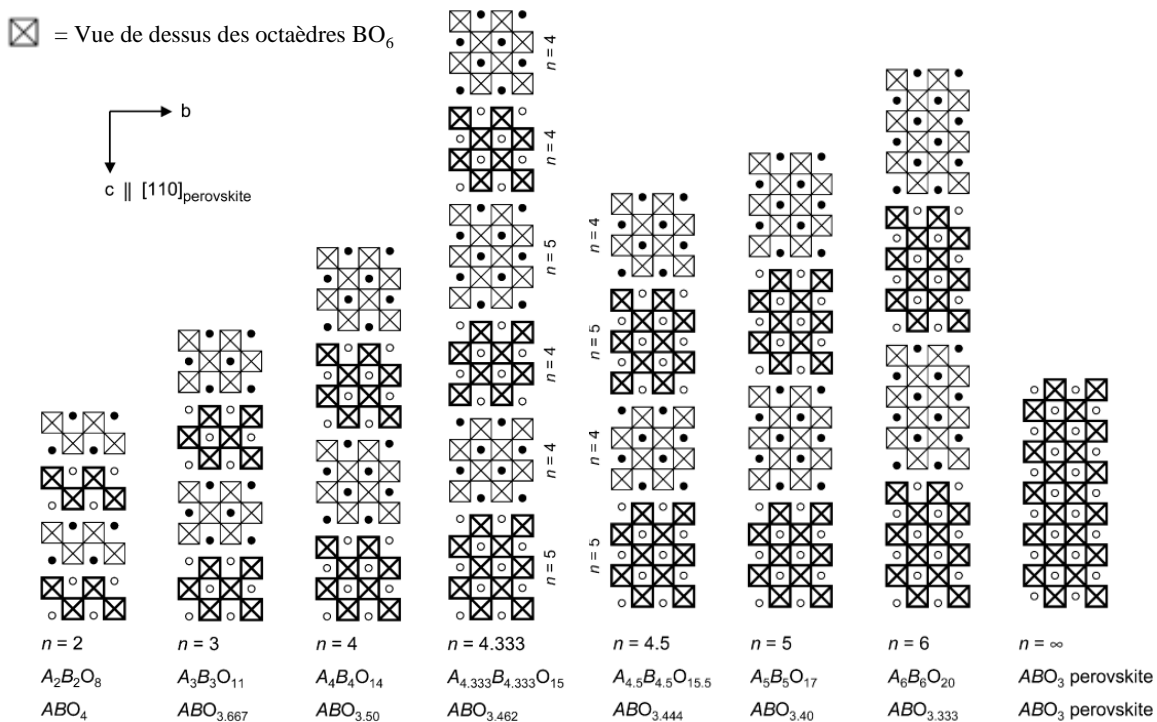


Figure I-3. Structures idéalisées des membres de la famille $A_n B_n O_{3n+2}$ basées sur des composés de structure orthorhombique, avec $A = \text{Ca}$ et $B = \text{Nb}$, d'après Lichtenberg et al. [36].

Dans le cas des composés $A_n B_n O_{3n+2}$, la structure cristalline et les propriétés peuvent être influencées à la fois par la nature et la taille des cations A et B, mais également par la teneur en oxygène. De plus, une substitution anionique peut être envisagée par des éléments possédant des caractéristiques proches de celles de l'oxygène. Parmi ces derniers, nous pouvons donner l'exemple d'anions tels que l'ion nitrure et l'ion fluorure, qui présentent des valeurs de rayon ionique ($r_{\text{N}^{3-}} = 1,46 \text{ \AA}$; $r_{\text{F}^-} = 1,33 \text{ \AA}$) et d'électronégativité ($\chi_{\text{N}^{3-}} = 3,04$; $\chi_{\text{F}^-} = 3,98$) voisines de celles de l'oxygène ($r_{\text{O}^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$; $\chi_{\text{O}^{2-}} = 3,44$) [39, 40]. Ces substitutions partielles de l'oxygène par l'azote ou le fluor donnent naissance à de nouveaux composés pérovskites du type oxynitrides ou oxyfluorures.

Généralement, les composés du type $A_nB_nO_{3n+2}$ cristallisent dans des structures monocliniques ou orthorhombiques. Cette modification de structure monoclinique \rightarrow orthorhombique est le résultat d'un léger glissement entre les feuillets pérovskites et d'une légère rotation des octaèdres $[BO_6]$, provoqués par la taille des cations. Par ailleurs, un changement de température peut également entraîner une modification du système cristallin [41].

Dans le cas d'une maille orthorhombique, il est possible de déterminer les valeurs des paramètres de maille de la structure, en se basant sur ceux de la pérovskite idéale ABO_3 de paramètre de maille a_0 . Cette structure idéale ABO_3 est d'ailleurs obtenue pour une valeur de $n = \infty$. Pour un composé cristallisant dans une maille orthorhombique, les paramètres de maille a , b et c sont liés à a_0 par [42] :

$$\begin{cases} a = a_0 \\ b = a_0\sqrt{2} \\ c = na_0\sqrt{2} + 2s \end{cases}$$

Dans l'expression du paramètre c , s est la distance séparant deux feuillets voisins ; elle a été estimée par Galy et *al.* [42], à 2,25 Å dans le cas de composés basés sur des octaèdres TiO_6 .

Ces résultats montrent clairement que seul le paramètre c est influencé par la valeur de n et donc par l'ajout ou la suppression d'unités ABO_3 dans l'empilement.

Au travers des nombreuses données bibliographiques disponibles sur le sujet, un composé a été particulièrement étudié durant ces dernières années. Il s'agit de l'oxyde $LaTiO_x$ avec $3,0 \leq x \leq 3,5$ (x représentant la teneur en oxygène au sein du composé). Celui-ci appartient directement à la famille $A_nB_nO_{3n+2}$, et présente une évolution structurale entre deux états que sont $LaTiO_{3,0}$ (Ti^{3+} , $3d^1$) et $LaTiO_{3,5}$ (Ti^{4+} , $3d^0$), plus souvent représenté sous la forme du composé $La_2Ti_2O_7$ ou $La_4Ti_4O_{14}$ [43]. Ce dernier, de structure monoclinique lamellaire avec $n = 4$, présente des propriétés ferroélectriques intéressantes à température ambiante et possède une température de Curie relativement élevée ($T_C = 1461 \text{ °C} \pm 5 \text{ °C}$) [44]. Ce composé $La_2Ti_2O_7$ constitue également le premier membre d'une famille plus large que sont les oxydes du type $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = \text{lanthanides}$). L'investigation et la compréhension du comportement structural et des propriétés de cette nouvelle famille de matériaux feront l'objet de discussions ultérieures et seront abordées dans la suite de ce manuscrit. Néanmoins, en ce qui concerne le système $LaTiO_x$, les travaux menés par Lichtenberg et *al.* [36] reportent que les propriétés physiques évoluent de façon drastique en fonction de la teneur en oxygène pour des valeurs de x comprises entre 3,0 et 3,5 (Figure I-4).

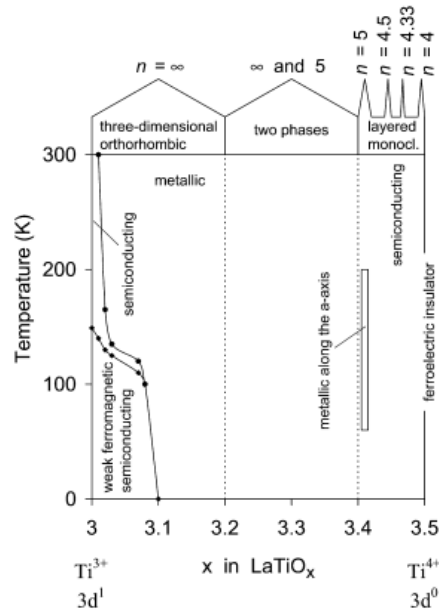


Figure I-4. Diagramme de phase présentant quelques propriétés physiques du système LaTiO_x , $3,0 \leq x \leq 3,5$, d'après Lichtenberg et al. [36].

Outre les propriétés ferroélectriques qu'il présente pour $x = 3,5$, le composé LaTiO_x présente également un caractère métallique pour une valeur de $x = 3,4$ ($\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$) [45], des propriétés ferromagnétiques à une température inférieure à 150 K pour des valeurs de x proches de 3 et enfin, un caractère métallique suivant l'axe \vec{a} pour $n = 5$. Durant ce travail de thèse, nous nous sommes focalisés sur les composés ferroélectriques ($x = 3,5$) que nous détaillerons dans le paragraphe suivant.

III. Présentation structurale des oxydes du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Les oxydes du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{lanthanide}$) appartiennent à la famille des composés du type $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ pour lesquels $n = 4$ ($\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{14}$ ou $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$), où A est un lanthanide et B est le titane Ti. Du point de vue cristallographique, ces composés $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ adoptent différents types de structures dont la stabilité dépend du rapport des rayons ioniques des cations A^{3+} et B^{4+} [46]. Nous pouvons ainsi distinguer : *i*) les structures de type pérovskite en feuillets, obtenues pour un rapport des rayons ioniques $r\text{A}^{3+}/r\text{B}^{4+}$ supérieur à 1,78 ; *ii*) les structures du type pyrochlore cubique, stabilisées pour un rapport des rayons ioniques $r\text{A}^{3+}/r\text{B}^{4+}$ compris entre 1,46 et 1,78 ; *iii*) et enfin les structures fluorines lacunaires privilégiées lorsque le rapport des rayons ioniques est inférieur à 1,46 [46, 47]. Ce dernier genre cristallin sera favorisé pour des cations B^{4+} de taille importante [2, 48].

III.1. Les composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La à Nd}$) à structure pérovskite en feuillets

Les membres de la famille $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{lanthanide}$) à structure pérovskite en feuillets sont obtenus pour des cations Ln^{3+} de rayons ioniques importants. En effet, ces structures sont stabilisées

pour un rapport des rayons ioniques $r_{\text{Ln}^{3+}}/r_{\text{Ti}^{4+}}$ supérieur à 1,78, c'est-à-dire pour les lanthanides La, Ce, Pr et Nd. Ces structures cristallisent dans une maille monoclinique de groupe d'espace $P2_1$ qui est non-centrosymétrique et présentent potentiellement des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques intéressantes [49, 50].

III.1.1 Présentation structurale de l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Parmi les composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Ce, Pr et Nd) qui cristallisent dans la structure pérovskite en feuillets, le dititanate de lanthane $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est le composé le plus connu et le plus étudié. Le diagramme binaire du système La_2O_3 - TiO_2 représenté sur la Figure I-5, indique qu'il est possible de synthétiser ce composé par la voie solide-solide en respectant la stœchiométrie [1 : 2], à partir des précurseurs oxydes La_2O_3 (composé hygroscopique) et TiO_2 [51]. D'après Mac Chesney et al. [52], l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ possède en outre une température de fusion de 1790°C .

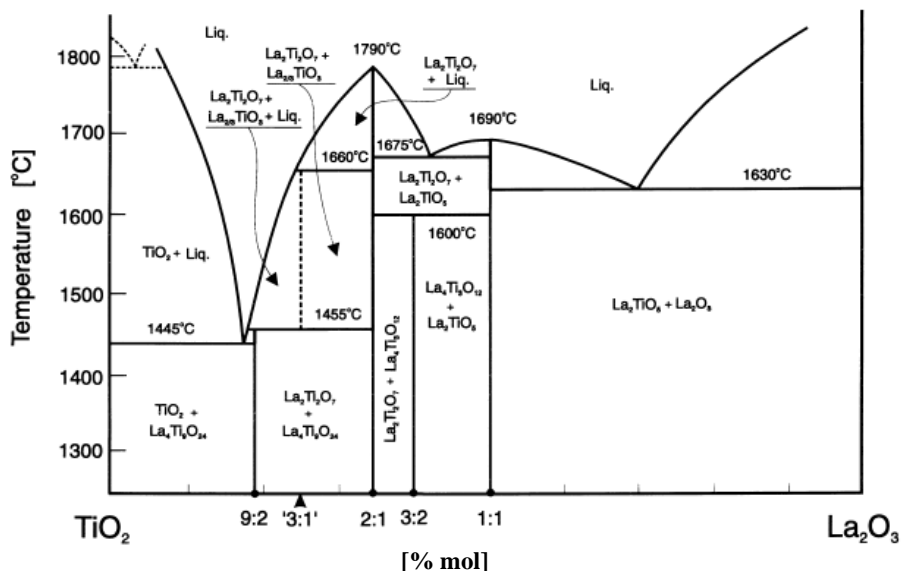


Figure I-5. Diagramme de phase pseudo-binaire du système La_2O_3 - TiO_2 , d'après Mac Chesney et al. [52].

Du point de vue cristallographique, le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ se caractérise par un empilement de 4 couches d'octaèdres $[\text{TiO}_6]$ distordus le long de l'axe \vec{c} . Ces octaèdres de type pérovskite, sont liés entre eux par les sommets et forment des chaînes infinies le long des axes \vec{a} et \vec{b} . Au sein de cet édifice, il existe deux positions possibles pour les cations. On distingue alors, les cations La_1 et La_2 , de coordinence douze avec l'oxygène, qui se positionnent au cœur des cages pérovskites définies par les octaèdres $[\text{TiO}_6]$ et les cations La_3 et La_4 de coordinence respective huit et sept, à une distance inférieure à 3Å , qui se positionnent quant à eux, entre les feuillets.

Synthétisé sous forme de monocristal par la technique de « zone flottante » au début des années 1970, l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a été au centre de nombreuses études structurales. En 1975, Gasperin et

al. [53] résolvent sa structure par diffraction de rayons X sur monocristal et lui attribuent une maille monoclinique de groupe d'espace $P2_1$, dont les paramètres de maille sont $a = 7,800(3) \text{ \AA}$; $b = 13,011(4) \text{ \AA}$; $c = 5,546(2) \text{ \AA}$ et $\gamma = 98,60(2)^\circ$ (Figure I-6). Dans les années 80, il est mis en évidence que la structure monoclinique, de groupe d'espace $P2_1$ à température ambiante [53-55], évolue vers 780°C vers une structure orthorhombique de groupe d'espace $Cmc2_1$ [56]. Les paramètres de maille sont alors les suivants : $a = 3,954(2) \text{ \AA}$; $b = 5,607(2) \text{ \AA}$ et $c = 25,952(8) \text{ \AA}$. Enfin, vers 1500°C , la structure conserve sa symétrie orthorhombique mais évolue vers le groupe d'espace $Cmcm$. A cette température le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ devient alors paraélectrique [56, 57].

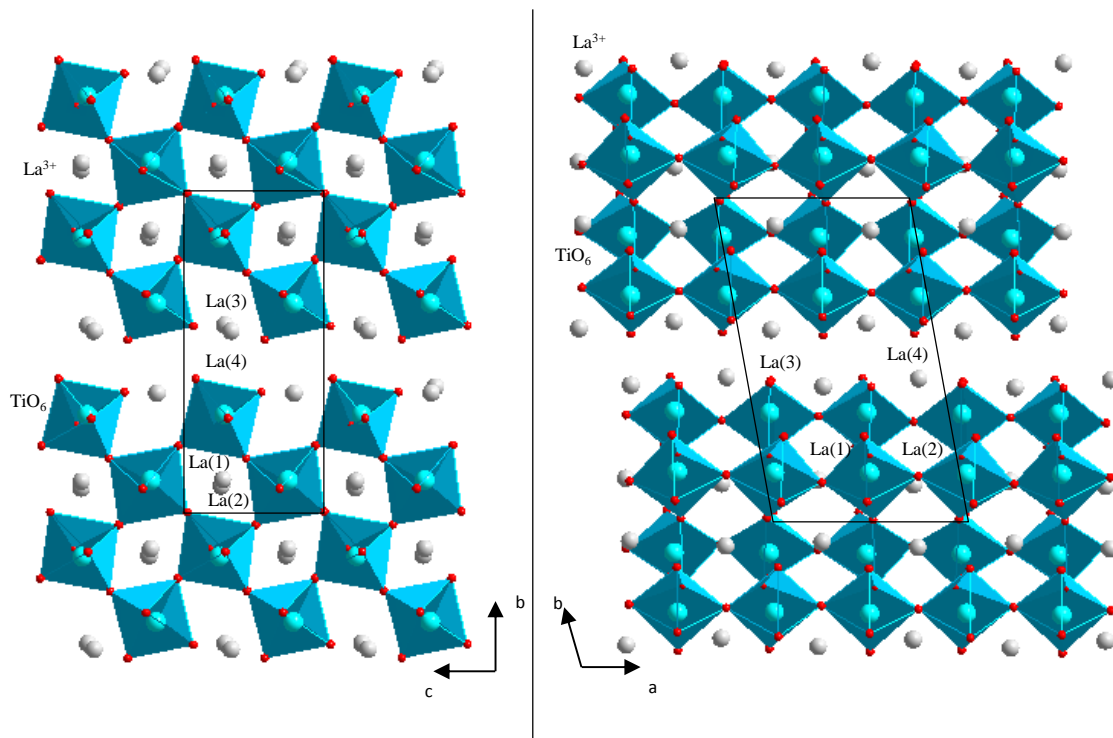


Figure I-6. Représentation de la structure monoclinique de l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ d'après Gasperin [53].

Le changement de structure, qui apparaît vers 780°C pour $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, s'explique par le déplacement au sein de l'empilement, des atomes de lanthane dans les plans perpendiculaires à l'axe \vec{a} , suivi d'une légère rotation des octaèdres $[\text{TiO}_6]$ autour des atomes de titane, sans toutefois provoquer une modification significative du positionnement de ces derniers. La matrice ainsi que la relation de passage entre les deux structures monoclinique et orthorhombique sont présentées sur la Figure I-7 (a).

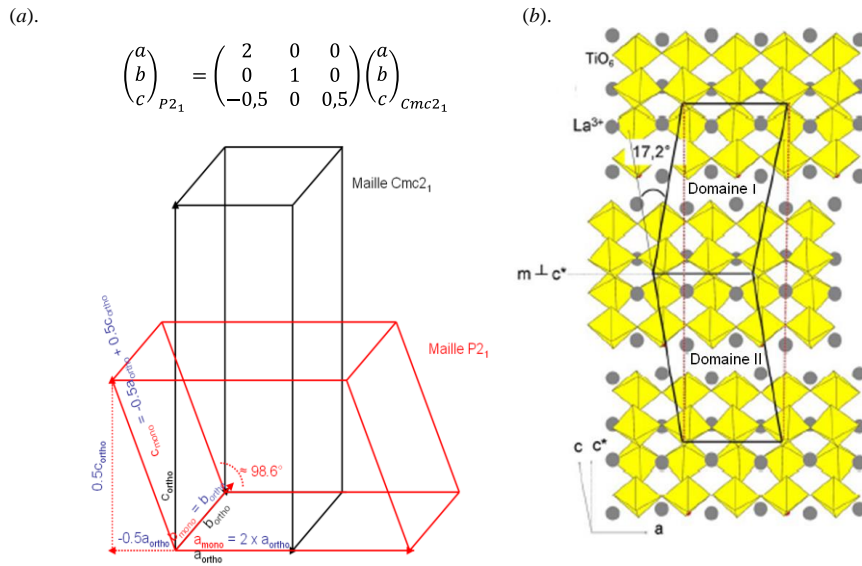


Figure I-7. (a) Matrice et relation de passage entre les mailles monoclinique $P2_1$ et orthorhombique $Cmc2_1$ du composé $La_2Ti_2O_7$; (b) Représentation des Domaine I et Domaine II présents dans l'oxyde $La_2Ti_2O_7$ maclé, d'après Shao et al. [58].

Enfin, sauf préparation particulière [59] (cas notamment de la préparation de Nanot et *al.* lors d'un refroidissement très rapide), les monocristaux de $La_2Ti_2O_7$ apparaissent maclés. En étudiant ce phénomène, Schmalte et *al.* [60] établissent que l'élément de macle est un miroir situé perpendiculairement à la direction \vec{c}^* , et que seules les positions des oxygènes de la structure en sont affectées. Comme l'illustre la Figure I-7(b), cet oxyde se caractérise par la présence de deux domaines notés Domaine I et Domaine II. L'angle mesuré entre les vecteurs \vec{a}^* de ces deux domaines est égal à $17,2^\circ$ [58].

III.1.2 Structure des composés du type $Ln_2Ti_2O_7$ avec $Ln = La, Ce, Pr$ et Nd

Comme nous l'avons évoqué précédemment, les composés du type $Ln_2Ti_2O_7$ avec $Ln = La, Ce, Pr$ et Nd se présentent sous la forme d'une structure pérovskite en feuillets et sont isostructuraux au composé $La_2Ti_2O_7$.

Au sein de la famille des oxydes $Ln_2Ti_2O_7$, les composés possédant une structure du type pérovskite en feuillets sont non centro-symétriques et présentent des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques prometteuses. Ces composés peuvent ainsi être intégrés dans de nombreux dispositifs électroniques, comme les mémoires ferroélectriques FeRAM (*Ferroelectric Random Access Memories*), ou encore les transistors à effet de champ MFSFET (*Metal-Ferroelectric-Semiconductor Field Effect Transistors*). De plus, leur grande stabilité thermique, ainsi que leur température de Curie élevée ($T_C \approx 1500^\circ C$) permet d'envisager l'intégration de ces matériaux au sein de dispositifs pouvant fonctionner dans des conditions extrêmes (haute température notamment), au titre, par exemple, d'actuateurs pour des applications spatiales ou aéronautiques. Enfin, ces matériaux sont exempts de plomb, ce qui présente un avantage considérable dans le contexte de développement durable actuel. En

effet, cette absence de plomb constitue un atout industriel majeur pour la production de dispositifs électriques et électroniques éco-conçus.

III.2. Les composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ à Lu) à structure pyrochlore cubique

Obtenus pour un rapport des rayons ioniques $r\text{Ln}^{3+}/r\text{Ti}^{4+}$ compris entre 1,46 et 1,78 ($\text{Ln} = \text{Sm}$ à Lu), les composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallisent dans une structure pyrochlore cubique appartenant au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (Figure I-8). De manière générale, cet édifice se compose de huit unités de formule $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$, au sein desquelles les cations positionnés au cœur des sites A et B occupent les positions respectives $16d$ ($1/2, 1/2, 1/2$) et $16c$ ($0, 0, 0$) et définissent un réseau cubique à faces centrées. De plus, la structure pyrochlore se caractérise par la présence de deux types d'ions oxygène de positions différentes. On note ainsi la présence de six ions oxygène occupant le site $48f$ ($x, 1/8, 1/8$) et d'un ion oxygène occupant le site $8b$ ($3/8, 3/8, 3/8$) (Figure I-8) [61, 62].

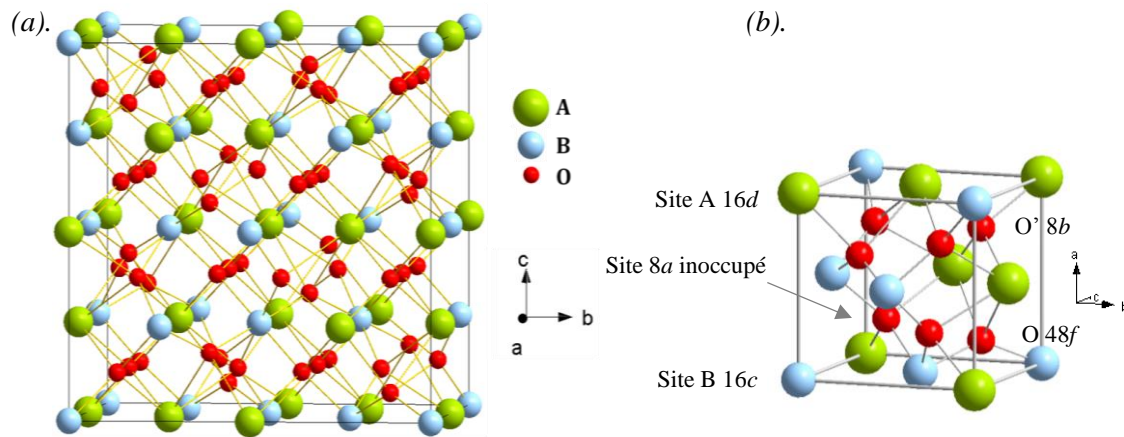


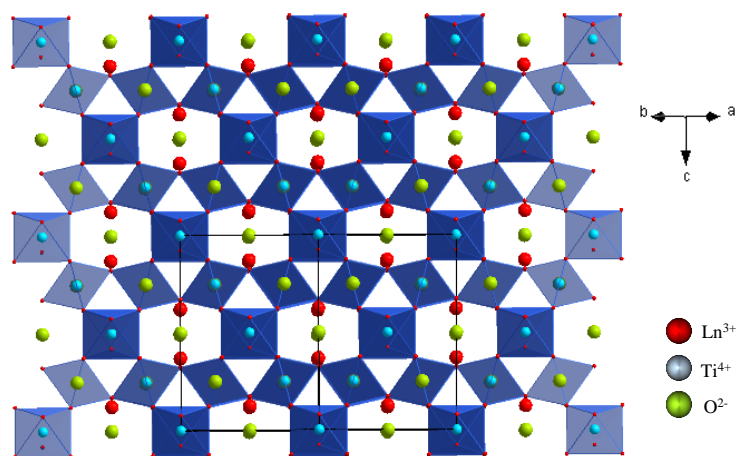
Figure I-8. (a) Vue d'ensemble de la structure pyrochlore cubique ; (b) description de la maille unitaire de la structure pyrochlore (notation de Wyckoff).

Nous pouvons également constater que la structure pyrochlore cubique se démarque de la structure fluorine classique ABO_4 , par la présence d'une lacune en oxygène au niveau du site $8a$. Les ions oxygène placés en position $48f$ forment un octaèdre déformé autour de chaque atome B, tandis que les atomes A plus volumineux se positionnent au centre du polyèdre cubique distordu formé par l'association de deux ions oxygène $\text{O}' 8b$ et de six ions oxygène $\text{O} 48f$. Ainsi, dans le sous réseau anionique, chaque ion oxygène $\text{O} 48f$ est coordonné, à la fois, à deux sites A et deux sites B, alors que les atomes d'oxygène $\text{O}' 8b$ se positionnent à l'intérieur d'un tétraèdre formé par les cations situés sur le site A. Les coordonnées de position des sites A, B, O et O' de la structure pyrochlore cubique sont détaillées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1. Coordonnées des positions cristallographiques de la structure pyrochlore cubique idéale, d'après Subramanian et al. [61].

Atomes	Sites	Coordonnées (x, y, z)			
A	16d	1/2, 1/2, 1/2	1/2, 1/4, 1/4	1/4, 1/2, 1/4	1/4, 1/4, 1/2
B	16c	0, 0, 0,	0, 1/4, 1/4	1/4, 0, 1/4	1/4, 1/4, 0
		x, 1/8, 1/8	\bar{x} , 7/8, 7/8	(1/4-x), 1/8, 1/8	(3/4+x), 7/8, 7/8
O	48f	1/8, x, 1/8	7/8, \bar{x} , 7/8	1/8, (1/4-x), 1/8	7/8, (3/4+x), 7/8
		1/8, 1/8, x	7/8, 7/8, \bar{x}	1/8, 1/8, (1/4-x)	7/8, 7/8, (3/4+x)
O'	8b	3/8, 3/8, 3/8		5/8, 5/8, 5/8	
	8a	1/8, 1/8, 1/8		7/8, 7/8, 7/8	

Comme l'illustre la Figure I-9, la structure pyrochlore cubique obtenue dans le cas des composés du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ à Lu), se définit comme un enchainement tridimensionnel d'octaèdres $[\text{BO}_6]$, liés entre eux par les sommets. Au sein de cet édifice, les cations Ln^{3+} se logent avec les oxygènes du site O(2) dans les interstices de forme hexagonale du réseau et forment un angle O(2)-Ln-O(2) de 180° .

Figure I-9. Structure pyrochlore des composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ à Lu) suivant le plan (110).

Enfin, la structure pyrochlore cubique est connue comme étant centro-symétrique et ne présente par conséquent aucune propriété ferroélectrique. Toutefois, largement étudiés ces dernières années, les composés à structure pyrochlore cubique présentent une large gamme de propriétés et sont aujourd'hui utilisés dans de nombreux domaines d'applications. Ils peuvent être employés au sein de systèmes électrochimiques, en tant que photocatalyseurs pour la dégradation de substances organiques polluantes, ou pour la production d'hydrogène par réaction de dissociation de l'eau. Leur important pouvoir de substitution est également largement exploité avec la réalisation de matrices d'immobilisation de radionucléides hautement actifs, employées pour le stockage et le retraitement des

déchets nucléaires. En outre, ces matériaux constituent un enjeu important pour le développement de nouveaux systèmes luminophores, basés sur les propriétés de luminescence de composés faiblement substitués, du type $\text{La}_{(1-x)}\text{Ln}'_{(x)}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (avec $\text{Ln}' = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu} \dots$).

Les matériaux du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ peuvent être élaborés sous des formes variées, telles que les poudres, les céramiques, les monocristaux et les films minces. Dans la suite de ce chapitre, nous présentons une liste non-exhaustive de différentes méthodes déjà employées pour parvenir à synthétiser de tels matériaux sous forme de poudres ou de couches minces.

IV. Synthèse des composés du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

IV.1. Méthodes de synthèse des composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sous forme de poudres

Parmi les nombreuses voies de synthèse qui permettent l'élaboration de composés pulvérulents, la synthèse par voie solide-solide est certainement la méthode la plus répandue. Relativement simple à mettre en œuvre et particulièrement employée dans l'industrie, cette dernière consiste en une réaction à l'état solide de composés pulvérulents (précurseurs oxydes, carbonates de métaux...), introduits dans les proportions stœchiométriques et calcinés à haute température (généralement supérieure à 1000°C). Ces étapes de calcination ou de recuit à haute température permettent l'interdiffusion des espèces à l'intérieur de la matrice solide et l'obtention d'un corps homogène. L'homogénéité du mélange est assurée par la répétition de plusieurs cycles de recuit, systématiquement précédés d'une étape de broyage.

La synthèse des composés du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ par voie solide-solide et notamment celle de l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a déjà fait l'objet de nombreuses publications. Comme le montre le diagramme de phase de la Figure I-5, Mac Chesney et *al.* [52] ont clairement reporté qu'il est possible de synthétiser ce composé en respectant la stœchiométrie [1 : 2] des précurseurs oxydes La_2O_3 (composé hygroscopique) et TiO_2 , respectivement [51]. De plus, comme l'indique les travaux menés par Fuierer et *al.* [63], la phase pure du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ peut être obtenue après une série de recuits effectués à la température de 1150°C durant 3 heures.

Outre la méthode solide-solide, de nombreuses autres techniques ont été employées par le passé pour la synthèse du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sous sa forme pulvérulente. Parmi celles-ci, la synthèse hydrothermale utilise des autoclaves ou « bombes hydrothermales » dont le but est d'augmenter la pression du milieu réactionnel et ainsi réduire la température de synthèse ($T \approx 180^\circ\text{C}$) [64, 65]. La méthode de synthèse par auto-propagation à haute température [*Self-propagating High-temperature*

Synthesis (SHS)] par activateur inorganique a également été employée afin d'obtenir des grains de taille nanométrique [66, 67]. De la même façon, les synthèses par voie sol-gel sont particulièrement prisées pour l'élaboration de poudres de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, car elles permettent à partir de précurseurs judicieusement choisis, d'élaborer des poudres de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ de grande pureté, et ce, pour des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles [58].

La synthèse et l'utilisation de ces matériaux sous leur forme pulvérulente ou massive a ainsi été particulièrement répandue dans le but d'étudier, puis d'améliorer leurs propriétés, telles que la ferroélectricité, la piézoélectricité, leurs propriétés de luminescence ou encore leurs activités photocatalytiques.

IV.2. Synthèse de films minces du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

De nombreux travaux se sont intéressés à la synthèse et à l'étude de couches minces des composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Généralement obtenues sous forme polycristalline, ces dernières peuvent également être obtenues avec une orientation préférentielle, voire épitaxiées lorsque les méthodes et/ou les conditions de synthèse utilisées sont adéquates. Nous allons maintenant répertorier et décrire brièvement quelques-unes des méthodes les plus couramment employées et qui ont permis d'obtenir des films présentant ces caractéristiques. Pour ce faire, nous distinguerons dans un premier temps, les méthodes de synthèse par voie chimique, telles que les méthodes sol-gel (hydrolytiques et non-hydrolytiques) et les dépôts chimiques en phase vapeur telle que la synthèse MOCVD [*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*], avant de nous intéresser dans un second temps, aux méthodes de synthèse par voie physique et l'utilisation de méthodes telles que l'épitaxie par jet moléculaire, [*Molecular Beam Epitaxy* (MBE)] [68, 69], la pulvérisation cathodique [70, 71], ou encore la méthode d'ablation laser pulsé [*Pulsed Laser Deposition* (PLD)] [72-74].

IV.2.1 *Élaboration de couches minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ par voie chimique*

a. *Synthèse par voie sol-gel*

Découverte en 1844 par J. J. Ebelmen [75] au travers d'expériences portant sur la « conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide », la synthèse par voie sol-gel (contraction des termes « solution-gélification ») ou polymérisation minérale est une méthode traditionnellement employée en chimie du solide. Elle permet la synthèse de matériaux céramiques, de verres ou de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. La synthèse par voie sol-gel trouve ses premières applications industrielles en 1930, en Allemagne, dans l'industrie verrière Schott Glaswerke, qui l'utilise pour la fabrication de rétroviseurs (premier brevet déposé en 1939). Ce procédé

s'effectue dans des conditions dites de « chimie douce », à pression ambiante et à des températures nettement plus basses que celle employées classiquement, dans la voie de synthèse solide-solide par exemple. Réalisée en milieu humide, cette méthode de synthèse favorise, en outre, une meilleure dispersion des éléments précurseurs au sein de la matrice. À l'état de sol, le milieu se définit comme une dispersion stable de particules colloïdales (1 à 100 nanomètres de diamètre) ou d'entités moléculaires dans un liquide. Par chauffage ou vieillissement, le sol conduit à la formation du gel qui se compose d'une matrice poreuse imbibée par le solvant. La cohésion de la matrice est assurée par des liaisons de nature électrostatique (répulsion Coulombienne et Van der Waals) ou par des liaisons chimiques (réactions d'hydrolyse et/ou de condensation) entre les précurseurs de départ [76].

Historiquement, deux voies principales de synthèse sol-gel sont décrites dans la littérature [76]. Nous pouvons ainsi distinguer d'une part, la synthèse sol-gel par voie hydrolytique, qui correspond à la solubilisation d'un sel inorganique dans une solution aqueuse et d'autre part, la synthèse sol-gel par voie non-hydrolytique, avec l'utilisation d'un alcoolate (alcoxyde) dissous dans un solvant organique, en totale absence d'eau.

Parmi les synthèses sol-gel hydrolytiques, nous pouvons citer la méthode Pechini. Mise au point et brevetée en 1967 par M.P. Pechini [77], cette technique fut initialement développée pour la synthèse de films diélectriques intervenant dans la fabrication de condensateurs. Le procédé Pechini utilise l'aptitude de certains acides α -hydroxycarboxyliques, comme par exemple l'acide citrique à former des chélates (complexation métal-ligand par au moins deux liaisons de coordination définissant un cycle avec le métal, à la manière d'une pince) avec les ions métalliques. Les solutions stables ainsi obtenues sont ensuite chauffées en présence d'éthylène glycol, ce qui conduit à la formation de gels par polyestérification des chélates, puis à la formation d'une résine amorphe après évaporation des solvants en excès. Enfin, une dernière étape de calcination de cette résine nous permet d'accéder à la phase cristallisée désirée.

La seconde voie de synthèse présentée dans la littérature est un processus de polymérisation réalisée à partir de précurseurs moléculaires, comme les alcoxydes métalliques de formule $M(OR)_n$, où M est un métal (de degré d'oxydation n) et OR est un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotonné. Cet alcoxyde est généralement mis en présence d'un catalyseur, ou de solvants organiques, ce qui permet la formation du sol. Le chauffage compris entre 20°C et 150°C, permet la polymérisation du milieu et la formation du gel. Cette réaction de polymérisation se déroule en deux étapes successives, que sont l'hydrolyse des groupements alcoxy et la condensation des composés hydroxylés.

En ce qui concerne les méthodes non-hydrolytiques, celles-ci sont souvent basées sur la condensation non-hydrolytique d'alcoxyde sur des sels, des carbonates ou des acétylacétonates métalliques, dans des solvants non aqueux (alcools, amines, solvants carbonylés,...). Ce type de

synthèse a déjà été employé avec succès dans un précédent travail de thèse, pour obtenir des films minces des composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. ZhenMian Shao [78] a permis d'établir un protocole expérimental permettant de synthétiser ces oxydes. Ce protocole est schématisé sur la Figure I-10.

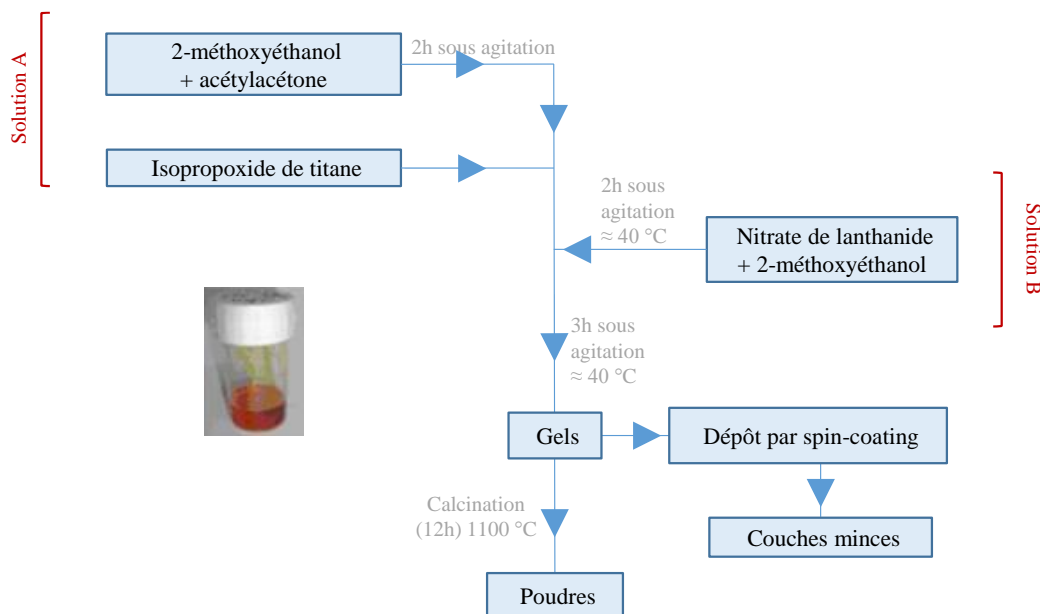


Figure I-10. Schéma du protocole de synthèse par voie sol-gel des oxydes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, d'après les travaux de Shao et al. [78].

Les précurseurs employés durant cette synthèse sont des nitrates de lanthanides hexahydratés du type $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ln = lanthanide) et l'isopropoxyde de titane ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]$). Les solvants utilisés sont le 2-méthoxyéthanol « 2-MOE » ($\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$) et l'acétylacétone ou le 2,4-pentadione ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$).

Dans un premier temps, les solutions d'acétylacétone et de 2-MOE sont mises en présence à température ambiante, puis sont placées sous agitation durant deux heures, au bout desquelles l'isopropoxyde de titane est introduit dans la solution. Ce mélange est placé sous agitation, à température ambiante, pendant deux heures et constitue ce que nous appellerons la Solution A. En parallèle, le nitrate de lanthanide est introduit dans du 2-MOE, puis porté à la température de 40°C et soumis à l'agitation pendant deux heures. Ce mélange constitue alors la Solution B. Enfin, les Solutions A et B sont mélangées, puis maintenues à la température de 40°C et placées sous agitation durant trois heures. Cette dernière étape permet l'obtention du gel. A ce stade, deux voies s'ouvrent à nous : *i*) le gel peut être calciné pour obtenir une poudre ou *ii*) il peut être déposé sous la forme d'une couche mince via la technique du « dip-coating » ou du « spin-coating » [58].

La technique du dip-coating

La réalisation de matériaux en couches minces par la méthode de dip-coating ou trempage-retrait nécessite une préparation en trois étapes : dans un premier temps, le substrat préalablement

nettoyé est immergé dans le gel, puis retiré à vitesse et température contrôlées. Dans un second temps, le solvant recouvrant les deux surfaces du substrat est évaporé ou séché dans un four à basse température. Enfin, le film sec subit une étape de calcination à haute température, afin d'obtenir la phase désirée. L'épaisseur du film peut être contrôlée par ajustement de différents paramètres tels que la vitesse de retrait, la nature et la viscosité du gel ou bien encore la température.

La technique de spin-coating

La synthèse par voie sol-gel couplée à la méthode du spin-coating est, quant à elle, particulièrement adaptée à la réalisation de films minces applicables dans le domaine de l'électronique. Ce procédé, simple à mettre en œuvre, consiste à déposer un large excès de solution à la surface d'un substrat et d'imposer au système solution-substrat une phase de centrifugation. La réalisation de tels films, nécessite quatre phases de préparations (Figure I-11).

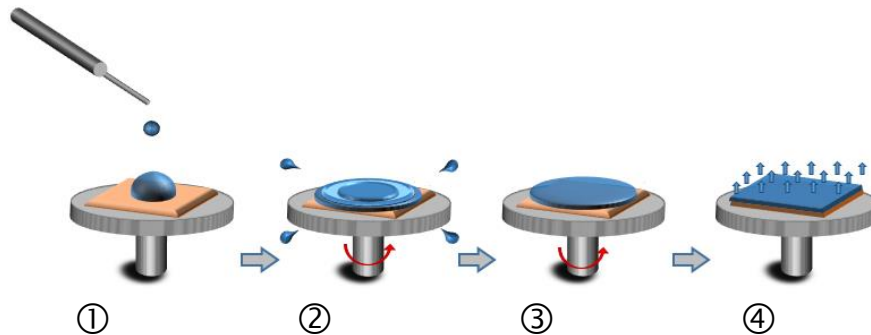


Figure I-11. Processus de préparation de films minces par la technique du spin-coating.

- Phase ① : le dépôt de la solution.
- Phase ② : le début de la phase de rotation (la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du support).
- Phase ③ : la phase de rotation à vitesse constante (cette étape permet l'éjection de l'excès de liquide et provoque la diminution de l'épaisseur du film).
- Phase ④ : l'évaporation des solvants les plus volatils (cette étape entraîne une diminution de l'épaisseur du film).

Ce procédé, réservé à la mise en forme de solutions généralement peu visqueuses permet ainsi, l'obtention de films fins et uniformes grâce au contrôle de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt. L'opération de spin-coating peut être répétée à plusieurs reprises pour obtenir, le cas échéant, des films d'épaisseurs plus importantes, ou des hétérostructures.

Les études effectuées par Prasadarao et *al.* [79], Sandstrom et *al.* [80], ainsi que celles de Todorovsky et *al.* [81], portant sur la synthèse de couches minces du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur des substrats de silicium, pour des températures allant de 700°C à 1000°C , ont permis de mettre en

évidence une très grande dépendance de l'orientation cristallographique des couches minces en fonction de la nature du gel employé. De plus, d'après He et *al.* [82], cette orientation cristallographique peut être également modifiée selon le caractère plus ou moins polaire du solvant et de la température.

La nature et l'orientation du substrat jouent un rôle considérable sur le comportement du film déposé. En effet, des travaux menés au sein du laboratoire par Shao et *al.* [83, 84] sur des films de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés par la méthode sol-gel, couplée à la technique du spin-coating ont permis de mettre en évidence que l'orientation du film est dépendante de l'orientation (100) et (110) du substrat de SrTiO_3 utilisé. Shao et *al.* reportent ainsi que les films obtenus cristallisent suivant la structure monoclinique $P2_1$ attendue, mais qu'ils présentent une orientation (012)/(025) lorsqu'ils sont déposés sur un substrat de SrTiO_3 orienté (100), alors qu'ils privilégient une orientation (00 l) lorsqu'ils sont obtenus sur un substrat de SrTiO_3 orienté (110).

b. Dépôt chimique en phase vapeur : MOCVD

Le procédé de synthèse MOCVD [*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*] est une technique de dépôt en phase vapeur, permettant de réaliser des couches minces à partir de précurseurs gazeux réagissant avec le substrat. Ce processus se déroule en plusieurs étapes, à commencer par l'introduction des précurseurs dans le réacteur, leur transport vers la zone réactionnelle et leur adsorption en surface du substrat où ils vont réagir pour former le film.

La technique MOCVD est basée sur l'utilisation de précurseurs organo-métalliques généralement liquides ou solides à température ambiante. Ces derniers subissent une première étape d'évaporation ou de sublimation, afin de pouvoir être introduits au sein du réacteur. A l'approche du substrat, les précurseurs sont soumis à des interactions solide – gaz entre la surface du substrat et le flux gazeux, qui sont à l'origine de mécanismes chimiques relativement complexes. Ainsi, pour décrire l'ensemble des phénomènes intervenant à l'approche du substrat, nous pouvons utiliser le concept de la « couche limite ». Il s'agit d'une zone dans laquelle le gaz passe d'une vitesse moyenne imposée par le flux gazeux transporteur de matière, à une vitesse nulle au voisinage du substrat. Dans cette zone, des phénomènes physico-chimiques (adsorption-désorption) régissent la vitesse de recouvrement de la surface et de formation de la couche mince. Les espèces se fixent à la surface du substrat pour former des adsorbats ou adatoms, qui selon le cas diffusent à la surface, interagissent avec d'autres adatoms, ou se ré-évaporent. Ces phénomènes dépendent des conditions thermodynamiques (température, pression) et de l'affinité chimique entre les espèces présentes. Les propriétés structurales des films sont liées à la mobilité des atomes en surface durant la synthèse. Une température insuffisante ou une vitesse de dépôt trop importante peut contribuer à limiter le déplacement des atomes et conduit à la formation d'une couche mince amorphe. Lors d'une

stabilisation épitaxiale, la stabilité de la phase déposée, sa compatibilité avec le substrat et les contraintes d'interfaces sont autant de paramètres à considérer.

Du point de vue expérimental, le dispositif de dépôt en phase vapeur se compose traditionnellement de trois parties. La première d'entre elles est dédiée à la préparation et à la distribution des précurseurs, la seconde à la formation du mélange gazeux et la troisième constitue la zone réactionnelle. Cette dernière zone se compose du porte-substrat et du système de chauffage. Le montage expérimental d'un dispositif de dépôt en phase vapeur est schématisé sur la Figure I-12 [85].

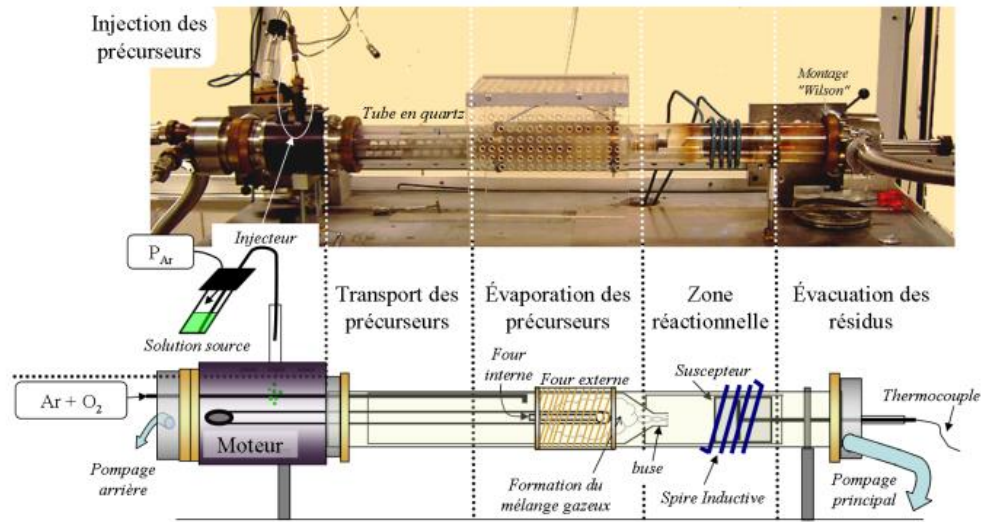


Figure I-12. Schéma détaillé d'un dispositif de dépôt pour la méthode MOCVD, d'après Girardot et al. [85].

Initiée en 1968, l'emploi de cette technique s'est démocratisé avec le développement de l'industrie des semi-conducteurs et le dépôt de composés de type II-VI et III-V. On retrouve aujourd'hui la synthèse de films minces par MOCVD dans de nombreux domaines d'applications tels que les lasers, les cellules solaires, les transistors, les détecteurs... Concernant le dépôt de composés oxydes, outre la relative simplicité du processus de synthèse et les faibles températures de réaction, cette méthode est particulièrement appréciée en raison de la grande homogénéité des films obtenus, mais également pour le contrôle précis de la stœchiométrie. Ce dernier point est en effet, un avantage incontestable lorsqu'il s'agit d'élaborer des films de nature complexe, tels que les oxydes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanide) [86].

IV.2.2 Élaboration de couches minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ par voie physique

a. La pulvérisation cathodique

Découvert en 1853 par Grove, le phénomène de pulvérisation cathodique est basé sur le principe de la formation d'un plasma entre deux électrodes sous une atmosphère de gaz inerte

(généralement de l'Argon). Utilisé pour la réalisation de couches minces, ce procédé appartient à la famille des méthodes de dépôts physiques de matériaux en phase vapeur [*Physical Vapor Deposition* (PVD)]. Cette technique permet l'élaboration de films minces d'oxydes isolants ou conducteurs électriques, d'une épaisseur allant de quelques nanomètres à quelques micromètres (Figure I-13).

Le principe de la pulvérisation cathodique est basé sur le processus d'éjection d'atomes de la surface d'un matériau soumis à un flux de particules énergétiques. Les particules les plus couramment employées sont des ions argon (Ar^+) accélérés sous un champ électrique.

Au cœur d'une enceinte sous vide ($\approx 10^{-7}$ mbar), une première électrode (la cathode) constituée du matériau à déposer (la cible), est polarisée négativement. Positionnée en vis-à-vis de celle-ci, une seconde électrode (l'anode) est quant à elle, assimilée au substrat. L'application d'une différence de potentiel entre ces deux électrodes permet alors la formation d'une décharge lumineuse, appelée plasma. Ce plasma est composé d'ions Ar^+ , d'électrons et de particules neutres. Sous l'action du champ électrique, les ions Ar^+ attirés par la cathode, viennent bombarder la cible. Cette collision entraîne l'éjection des atomes de la surface de la cible, qui viennent se déposer sur le substrat.

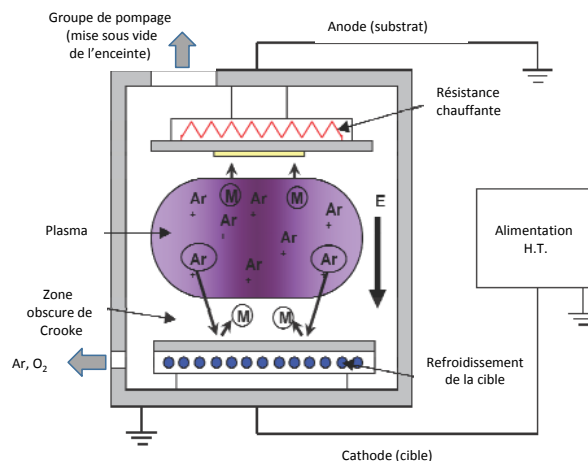


Figure I-13. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique à double électrodes.

Entre les deux électrodes, deux zones peuvent être différenciées. Une zone obscure, appelée zone de Crooke et une zone lumineuse, le plasma. Dans la zone de Crooke, les électrons produits par la cathode vont acquérir l'énergie nécessaire à l'ionisation des atomes d'argon. Les ions formés seront ensuite accélérés avant l'impact avec la surface de la cible. Différents phénomènes liés à l'interaction ion-matière entrent alors en jeu, tels que :

- l'émission d'électrons secondaires dans le plasma
- la réflexion des ions à la surface de la cible
- l'éjection d'atomes de la cible

- le changement topographique à la surface de la cathode

En ce qui concerne la zone lumineuse, cette dernière constitue le site de production des espèces Ar^+ . Lors de la production des ions Ar^+ , les électrons accélérés entrent en collision inélastiques avec les atomes d'argon, ce qui engendre les processus suivants :

- ***l'ionisation*** : l'électron possède assez d'énergie pour ioniser un atome d'argon et produire un électron supplémentaire qui peut être accéléré à son tour ($\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e^-$).
- ***l'absorption*** : l'électron se combine avec un ion Ar^+ pour former un nouvel atome d'argon ($\text{Ar}^+ + e^- \rightarrow \text{Ar}$).
- ***l'excitation*** : L'électron ne possède pas l'énergie nécessaire à l'ionisation. Il peut juste exciter l'atome d'argon sur un niveau Auger ($\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^* + e^-$). L'entité Ar^* n'est pas stable et retourne à son état fondamental par un phénomène de relaxation en émettant un photon ($\text{Ar}^* \rightarrow \text{Ar} + h\nu$). Ce processus est à l'origine de la luminescence du plasma.

Inspirée du même principe de fonctionnement, la technique de pulvérisation cathodique connaît aujourd'hui différentes variantes, parmi lesquelles :

- **la pulvérisation cathodique magnétron**, qui contrôle la répartition du plasma à la surface de la cible. Ce procédé utilise une série d'aimants dont le champ magnétique permet de donner une trajectoire hélicoïdale aux électrons, augmentant ainsi le nombre de collisions à proximité de la cible et par conséquent la densité du plasma.
- **la pulvérisation réactive**, qui consiste à introduire dans le milieu, en plus du gaz plasmagène, un nouveau gaz (O_2 , N_2 ,...) pouvant réagir *in situ* avec les différentes espèces en présence et former le dépôt souhaité.

Le dispositif de pulvérisation cathodique fut d'ailleurs employé pour la première fois en 1965 par Whitmore et *al.* [71] pour l'élaboration de films minces du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Nous pouvons également citer les travaux de Le Paven et *al.* [70, 87-89], qui reportent la synthèse de films minces d'oxydes de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et d'oxynitrures du type LaTiO_xN_y sur différents types de substrats commerciaux de SrTiO_3 (100), de LaAlO_3 (100), de MgO (100) et de Pt (111)/ TiO_2 / SiO_2 / Si (100). La croissance de ces films minces et la caractérisation de leurs propriétés diélectriques entrent dans le cadre de leur intégration en tant que nouvelles antennes miniatures. Ces films de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ont été réalisés à partir d'une cible massive synthétisée à l'aide des précurseurs La_2O_3 et TiO_2 dans les proportions stœchiométriques [1 : 2] et en présence de sels. Lorsqu'ils sont déposés sur des substrats de SrTiO_3 (100), les films minces de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallisent dans une maille monoclinique et présentent l'orientation (012). Le groupe d'espace est $P2_1$. Le comportement des films déposés par pulvérisation cathodique semble donc identique à celui rencontré durant les synthèses sol-gel [58, 84]. En revanche,

lorsqu'ils sont déposés sur des substrats de LaAlO_3 (100), de MgO (100) et de Pt (111)/ TiO_2 / SiO_2 / Si (100), les films minces du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ n'adoptent pas la structure monoclinique $P2_1$, usuellement observée, mais cristallisent suivant les orientations (101) et (022) de la structure orthorhombique appartenant au groupe d'espace $Cmc2_1$ et dont les paramètres de maille sont les suivants : $a = 3,954 \text{ \AA}$, $b = 5,607 \text{ \AA}$ et $c = 25,952 \text{ \AA}$. L'existence de cette structure orthorhombique a d'ailleurs été reportée par Ishizawa et *al.* pour des monocristaux, à des températures supérieures à 780°C [56].

b. L'épitaxie par jet moléculaire

L'épitaxie par jet moléculaire [*Molecular Beam Epitaxy* (MBE)] est une technique de dépôt sous Ultra-Haut-Vide [*Ultra High Vacuum* (UHV)] qui permet l'élaboration de couches minces de très haute qualité. Généralement élaborés sur des substrats monocristallins, les films obtenus sont épitaxiés et présentent des surfaces planes à l'échelle atomique.

Le dispositif expérimental de l'épitaxie par jets moléculaires se compose d'une chambre de dépôt équipée d'un canon à évaporation multi-creusets permettant la combinaison de différents matériaux. Ces matériaux peuvent être évaporés simultanément (alliages binaires) ou séquentiellement (hétérostructures multicouches). De plus, l'adaptation d'un canon RHEED [*Reflection High Energy Electron Diffraction*] sur la chambre permet le contrôle *in situ* de la qualité structurale du dépôt (texture, rugosité de surface).

Basés sur cette technique, des travaux menés par Fompeyrine et *al.* [68] ont permis l'investigation des propriétés structurales du système La-Ti-O, allant du composé LaTiO_3 à structure orthorhombique, jusqu'au composé $\text{LaTiO}_{3,5}$ ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) de structure monoclinique. Des films minces de $\text{LaTiO}_{3,5}$ ont été réalisés à la température de $800^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$, sous flux d'oxygène, sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 orientés (110). Les études microstructurales entreprises par microscopie électronique à transmission ont révélé que ces films étaient épitaxiés et que le mécanisme de croissance était conduit par la diffusion de l'oxygène dans le plan parallèle au plan du substrat. Les relations d'épitaxie ont été déduites de la mesure de diagrammes de diffraction électronique et ont conclu que : $[110] \text{SrTiO}_3 \parallel [010] \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $[001] \text{SrTiO}_3 \parallel [001] \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

c. L'ablation laser pulsé

Présentée pour la première fois en 1965 par Smith et Turner, l'ablation laser pulsé [*Pulsed Laser Deposition* (PLD)] est une méthode d'élaboration de films minces par pulvérisation de matière induite par une impulsion laser de forte puissance. Son principe repose sur l'interaction entre un laser

de haute énergie et la surface d'une cible solide [90]. Lors du dépôt, l'irradiation laser provoque l'expulsion de particules de la surface de la cible, qui viennent se déposer sur le substrat positionné en vis-à-vis et permettent alors la formation d'un film mince. Les principaux avantages de cette technique reposent sur sa capacité à assurer un transfert stœchiométrique de matière de la cible vers le film [91, 92], tout en permettant la réalisation de films homogènes et relativement denses. Ce dernier point est d'ailleurs un critère indispensable pour diminuer les courants de fuite rencontrés par exemple dans la méthode sol-gel. La méthode de l'ablation laser pulsé sera utilisée dans la suite de ce manuscrit pour la synthèse des films minces et une description plus complète de cette technique sera présentée au cours du chapitre III.

Bien que les données bibliographiques concernant la synthèse de films minces du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanide) par ablation laser pulsé sont peu importantes, nous pouvons toutefois reporter quelques travaux entrepris ces dernières années par Havelia et *al.* [72]. Ces derniers portent sur la synthèse de films minces du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ épitaxiés sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 orientés (100) et (110). Ces films minces cristallisent dans la maille monoclinique $P2_1$, suivant les orientations (012) et (00 l), respectivement.

Havelia et *al.* [72] reportent également la possibilité de former des films minces de LaTiO_3 grâce à l'emploi, durant la synthèse, de conditions réductrices spécifiques. En effet, l'utilisation de très faibles pressions en oxygène ou l'introduction au cœur de l'enceinte d'un gaz inerte tel que l'azote favorise la réduction des ions Ti^{4+} en Ti^{3+} [93] et permet la formation du composé LaTiO_3 , de structure orthorhombique et appartenant au groupe d'espace $Pbnm$ [94, 95]. Déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (100) et (110), ces films se présentent suivant les orientations (100) et (110), respectivement. Par ailleurs, un comportement identique a été observé par Ohtomo et *al.* [96] dans le cas de dépôts réalisés sur des substrats de LaAlO_3 orientés (100) et pour lesquels l'emploi d'une très faible pression en oxygène durant le dépôt permet la formation de films de LaTiO_3 orientés (100).

Parmi les travaux portant sur la synthèse de films minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanide), nous pouvons également citer ceux de Havelia et *al.* [74] qui présentent la possibilité de stabiliser des composés du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ lorsque Ln = La, Nd, Sm, Gd et Dy. Ces films cristallisent suivant une phase orthorhombique, appartenant au groupe d'espace $Ammm$ (phase γ). De plus, cette nouvelle phase γ de structure pérovskite en feuillets est obtenue pure pour les oxydes $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, qui privilégient habituellement à l'état massif une structure du type pyrochlore cubique. Ces derniers résultats suggèrent qu'en plus de permettre la synthèse de films minces d'oxydes complexes par transfert stœchiométrique d'espèces entre la cible et le substrat, la technique de l'ablation laser pulsé favorise également la stabilisation de nouvelles phases métastables.

V. Stabilisation de structures métastables du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Comme nous l'avons vu précédemment, les composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanide) présentent deux types de structures dont la stabilité dépend du rapport des rayons ioniques (Figure I-14). Ces composés possèdent ainsi, soit une structure pérovskite en feuillets, soit une structure du type pyrochlore cubique, suivant le cas. Sachant que la structure pérovskite en feuillets est non centrosymétrique, cette dernière est particulièrement intéressante en raison des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques potentielles dont elle dispose.

En vue d'élargir la gamme de stabilité de ce type de structure, quelques équipes de recherche se sont lancées dans la stabilisation de phases métastables à structures pérovskites en feuillets. En ce qui concerne les composés du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, nous pouvons de nouveau citer les travaux de Havelia et *al.* [74], lesquels sont parvenus, par la technique d'ablation laser pulsé à stabiliser sous la forme de structures pérovskites en feuillets des films minces de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Ces composés cristallisent suivant une nouvelle phase notée γ , appartenant au groupe d'espace $Ammm$, alors qu'ils cristallisent à l'état massif suivant une structure pyrochlore cubique. Néanmoins, ce groupe d'espace $Ammm$ fait partie des classes de Laue, et ne présente par conséquent aucune propriété piézoélectrique/ferroélectrique.

La stabilisation de phases métastables du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a également porté sur des films élaborés par la méthode sol-gel. Nous pouvons ainsi citer des travaux entrepris au laboratoire et qui ont permis la fabrication par voie sol-gel couplée la méthode du spin-coating, de films minces de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallisant suivant une structure pérovskite en feuillets. La stabilisation sous forme de couches minces de ces composés permet ici le déplacement de la limite de stabilité entre les structures pérovskites en feuillets et pyrochlores observées sous forme massive (Figure I-14) [97]. Des films minces du composé $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallisant dans la maille monoclinique de groupe d'espace $P2_1$ ont par ailleurs fait l'objet d'investigations au moyen de la microscopie à force atomique en mode piézoélectrique [*Piezoresponse Force Microscope* (PFM)], ce qui a permis de révéler son caractère ferroélectrique [84]. La porosité importante des films produits, induite par la méthode de synthèse employée, tend cependant à fortement dégrader les performances de ces derniers avec la présence de courants de fuite importants. L'emploi d'une technique de synthèse telle que l'ablation laser pulsé pourrait permettre ici, la production de couches minces beaucoup plus denses et disposant d'un état de surface de haute qualité (faible rugosité) permettant ainsi d'améliorer les propriétés électriques de ces composés.

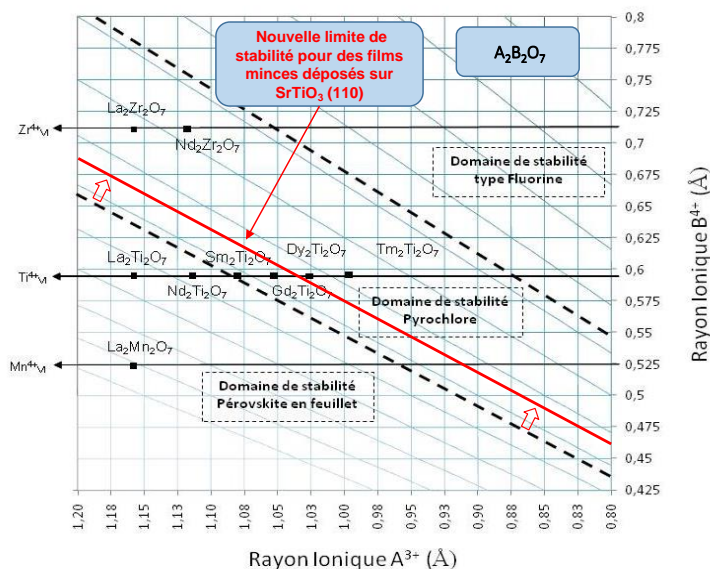


Figure I-14. Diagramme représentant les différents domaines de stabilité structurale pour les composés $A_2B_2O_7$ en fonction des rayons ioniques des ions $^{VIII}A^{3+}$ et $^{VI}B^{4+}$, d'après les travaux de Shao et al.[97].

La stabilisation sous forme de films minces de structures pérovskites en feuillets ouvre donc la voie vers la synthèse de nouveaux matériaux à propriétés remarquables, ce qui constitue une perspective intéressante de travail en vue du développement de nouveaux dispositifs à propriétés piézoélectriques et/ou ferroélectriques. Ceci constitue une part importante des travaux réalisés au cours de cette thèse.

VI. Quelques propriétés remarquables des structures du type $Ln_2Ti_2O_7$

Les matériaux du type $Ln_2Ti_2O_7$ suscitent l'intérêt d'un nombre considérable d'équipes de recherche à travers le monde du fait de leur multifonctionnalité. En effet, ces oxydes peuvent présenter des propriétés électriques, magnétiques, ou bien encore optiques et être employés sous diverses autres formes applicatives comme dispositifs luminescents (les structures $A_2B_2O_7$ peuvent servir de matrice hôte pour l'insertion de terres rares afin d'obtenir de nouveaux luminophores), pour le stockage et le retraitement des déchets nucléaires où la structure peut servir de matrice d'immobilisation ou bien encore en photocatalyse pour la dégradation des composés organiques polluants et la production d'hydrogène. Dans cette partie nous nous proposons de présenter et de détailler de façon non-exhaustive quelques-unes de ces propriétés.

VI.1. Les propriétés photocatalytiques

La photocatalyse peut être décrite comme une réaction photoélectrochimique, basée sur la conversion d'une énergie lumineuse en une énergie électrochimique. Très proche de la catalyse hétérogène, son principe repose sur l'activation d'un catalyseur semi-conducteur, à l'aide d'une

énergie lumineuse. Lors de ce processus, l'impact des photons sur le catalyseur provoque l'excitation d'électrons de la bande de valence qui migrent vers la bande de conduction et provoquent la formation de paires électron-trou ($e^- - h^+$) à la surface du catalyseur [98]. Le nombre de paires électron-trou formées est proportionnel au flux lumineux absorbé par le matériau. Ainsi, pour avoir un grand nombre de porteurs de charge, il est nécessaire d'avoir un recouvrement important entre le spectre lumineux incident et le spectre d'absorption de matériau. Ces paires électron-trou formées deviennent alors le siège de réactions d'oxydation-réduction, conduisant à la formation de radicaux hydroxyles (HO^\bullet), qui peuvent interagir avec les autres constituants du milieu ou se recombiner entre eux.

Parmi les ditanates de lanthanides, le composé $La_2Ti_2O_7$ est connu pour disposer de bonnes propriétés photocatalytiques. On recense en particulier son utilisation pour des applications aux visées énergétiques et environnementales telles que la production d'hydrogène à partir de la dissociation de l'eau [99-101] et la dégradation de composés organiques en solution [102-105].

VI.1.1 La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau

Le « *water splitting* » est un processus photoélectrochimique, permettant la production d'hydrogène H_2 à partir de la dissociation de molécules d'eau H_2O soumises à une irradiation lumineuse. La réaction d'électrolyse de l'eau est représentée sur la Figure I-15.

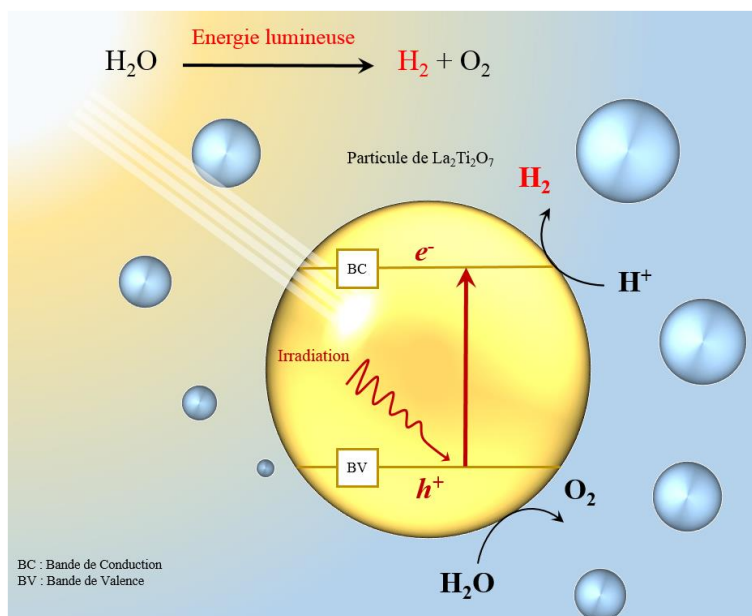


Figure I-15. Représentation schématique de la réaction de production d'hydrogène par dissociation de l'eau.

Depuis l'élaboration par A. Fujishima et *al.* [106], au début des années 1970, de la première électrode de TiO_2 utilisée pour la décomposition de l'eau sous lumière UV, de nombreux efforts ont été entrepris pour augmenter l'activité catalytique de ce type de système [107]. En effet, particulièrement étudié pour ses propriétés photocatalytiques, l'oxyde TiO_2 sous sa forme anatase

possède un large « *band gap* » (3.2 eV) [108], qui lui permet d'absorber les radiations émises dans l'ultra-violet. Malheureusement, ce type de radiation constitue moins de 5 % des radiations solaires naturelles, ce qui limite l'activité catalytique [109, 110]. L'intérêt de la communauté scientifique s'est alors naturellement portée vers d'autres types de matériaux actifs pour des radiations proches du visible et notamment vers les composés à structures pérovskites et pérovskites en feuillets. Ces derniers, présentent des structures cristallographiques et électroniques particulières qui leur confèrent de meilleures activités photocatalytiques. Le Tableau I-2 répertorie les activités catalytiques de quelques composés à structures pérovskite ou pérovskite en feuillets, en comparaison au TiO₂ (Degusa P₂₅). Parmi les différents systèmes catalytiques proposés, nous observons que les résultats obtenus pour La₂Ti₂O₇ sont particulièrement intéressants. En effet avec un taux d'hydrogène H₂ formé de 441 μmol/h en comparaison au 0.3 μmol/h obtenus en utilisant du TiO₂ [99], l'oxyde La₂Ti₂O₇ constitue un candidat de choix pour des applications photocatalytiques potentielles.

Il est à noter qu'à l'exception de l'oxyde TiO₂, l'ensemble des catalyseurs présentés ont subi un dopage par imprégnation au nickel Ni (1,0 % en masse). En effet, l'élément nickel permet d'accroître les propriétés catalytiques des composés à structure pérovskite, grâce à la formation de jonctions p-n entre l'oxyde de nickel et le matériau pérovskite [99].

Tableau I-2. Tableau répertoriant les propriétés de surface, le taux d'hydrogène H₂ formé ainsi que le rendement obtenu lors des réactions de dissociation de l'eau réalisées sur différents catalyseurs à structure pérovskite en feuillets, d'après Hwang et al. [99].

Catalyseurs	Surface spécifique (m ² /g)	Gap (eV)	Evolution du taux de H ₂ (μmol/h)	Rendement (%)
Ca ₂ Nb ₂ O ₇	4,2	4,3	101	7 (< 288 nm)
Sr ₂ Nb ₂ O ₇	5,1	4,1	402	23 (< 300 nm)
La ₂ Ti ₂ O ₇	5,2	3,2	441	12 (< 360 nm)
SrTiO ₃	4,0	3,2	3	0,81 (< 360 nm)
CaTiO ₃	4,0	3,5	16	0,85 (< 350 nm)
TiO ₂	50,0	3,1	0,3	<< 1 (< 360 nm)

Bien que l'oxyde TiO₂ (Degusa P₂₅) dispose de la plus grande valeur de surface spécifique (50,0 m²/g), il est aisé de constater que celui-ci présente de très faibles rendements face aux catalyseurs à structure pérovskite, eux-mêmes devancés par les catalyseurs aux structures pérovskites en feuillets, tel que le La₂Ti₂O₇. Afin d'expliquer cette différence d'activité, plusieurs hypothèses ont été appréhendées. La première d'entre elles fut de considérer les zones inter-feuillets comme des sites privilégiés de réaction, ce qui expliquerait la meilleure activité des structures pérovskites en feuillets. Or, il est aujourd'hui admis, que lors de la réaction de photocatalyse, ces sites ne sont pas hydratés. L'évolution en H₂ et O₂ ne se produit alors qu'en surface du catalyseur. La seconde hypothèse se porte

quant à elle sur une influence de la structure électronique particulière des composés pérovskites en feuillets. Ainsi, les travaux de Hwang *et al.* [111], portant sur l'étude des composés du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ et Nd , mettent clairement en évidence que l'activité photocatalytique d'un composé dépend fortement de sa structure électronique et notamment de la largeur de sa bande interdite, appelée « *band gap* ».

Ainsi, dans le cas des composés $\text{La}_2\text{-}, \text{Pr}_2\text{-}, \text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, isostructuraux, les activités photocatalytiques pour la production d'hydrogène par dissociation de l'eau sont variables. Le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présente la meilleure activité devant les oxydes $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [111].

Le comportement du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ s'explique par la présence au sein de sa structure électronique d'ions La^{3+} dont le niveau $4f$ est vide et dont l'énergie est plus élevée que celle des composés $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Figure I-16). Pour être efficace, le processus de photocatalyse nécessite la séparation à la fois énergétique et géométrique des paires électron-trou. La structure de bande du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est donc appropriée, car aucun obstacle entre les bandes de valence et de conduction ne peut venir perturber la séparation des charges.

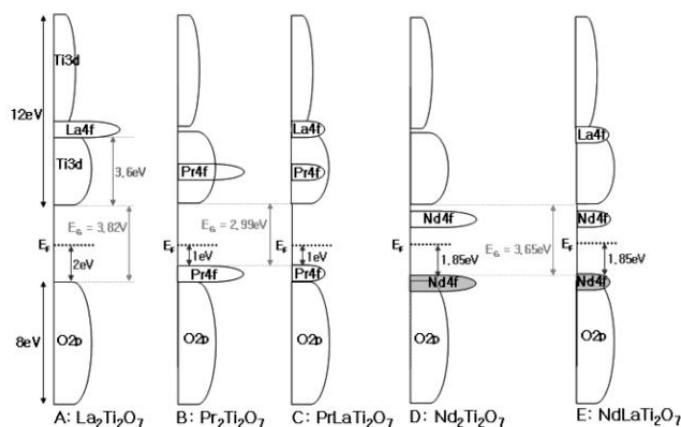


Figure I-16. Représentation des structures électroniques des composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ et Nd), d'après les travaux de Hwang *et al.* [111].

VI.1.2 Retraitement de déchets industriels, réduction des ions $\text{Cr}(\text{VI})$

Outre ses applications pour la production d'hydrogène par dissociation de l'eau, le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présente une forte activité photocatalytique. Il est ainsi employé pour procéder à la réduction des ions $\text{Cr}(\text{VI})$, qui sont reconnus comme étant particulièrement toxiques (le chrome hexavalent entre dans la composition de nombreux composés CMR [*cancérogène, mutagène, reprotoxique*]) [112]. Présents dans de nombreux déchets industriels, ces ions $\text{Cr}(\text{VI})$ sont issus de la galvanoplastie, de la production de cuir, de peinture ou de l'exploitation minière [105]...

Traditionnellement, les déchets industriels aqueux contenant des ions Cr (VI) peuvent être retraités grâce à des méthodes comme la précipitation d'hydroxyde, le traitement par membranes échangeuses d'ions, par réduction bactérienne... Cependant, depuis quelques années, les procédés de retraitement évoluent vers l'utilisation de dispositifs de réduction photocatalytique, avec l'utilisation de photocatalyseurs semi-conducteurs tels que ZnO [113, 114], ZrO₂, WO₃ [114], ou différentes variantes du TiO₂ [115, 116]. Toutefois, à l'exception de l'oxyde TiO₂, la plupart de ces catalyseurs sont peu stables au regard des conditions réactionnelles rigoureuses employées (forte acidité des solutions). Dans le but d'identifier de nouveaux matériaux plus résistants, Yang *et al.* [117] se sont intéressés à l'étude du composé La₂Ti₂O₇ (Figure I-17). Ils reportent ainsi que sous irradiations UV ($\lambda = 348$ nm), le composé La₂Ti₂O₇ permet la réduction des ions Cr (VI) en Cr (III), et ce, avec un taux de conversion de 98 % en 3 heures. De plus, la bonne stabilité de ce composé permet d'effectuer une série de vingt recyclages à l'issue desquels le taux de conversion des ions Cr (VI) en ions Cr (III) reste supérieur à 50 %. Enfin, à l'exception du KCl, la présence de sels (NaCl, CaCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄...) dans la solution ne semble pas altérer l'efficacité catalytique du composé La₂Ti₂O₇. Ce dernier point constitue un avantage non négligeable en vue du retraitement de déchets industriels dont les eaux polluées sont relativement riches en sels.

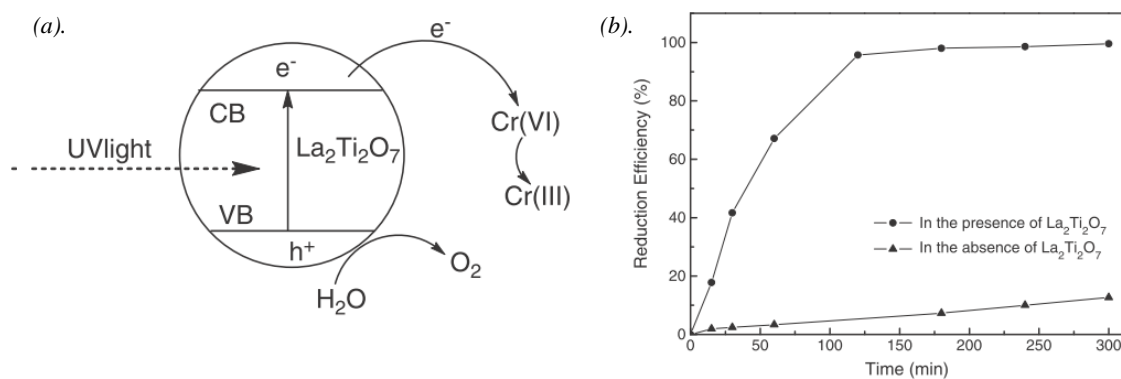


Figure I-17. (a) Représentation schématique du mécanisme de photoréduction des ions Cr (VI) en ions Cr (III) catalysé par l'oxyde La₂Ti₂O₇ sous irradiation UV ; (b) Evolution du taux de réduction des ions Cr(VI) en ions Cr(III) sous irradiation à 348 nm en présence ou non de La₂Ti₂O₇, d'après Yang *et al.* [117].

Les propriétés photocatalytiques de l'oxyde La₂Ti₂O₇ sont également appréciées pour procéder à la dégradation des composés organiques toxiques, parmi lesquels nous pouvons citer l'exemple du chlorométhane [111], ou de l'isopropanol [103]...

VI.1.3 Propriétés photocatalytiques du composé La₂Ti₂O₇ sous lumière visible

À ce jour, le nombre de systèmes photocatalytiques opérationnels sous lumière visible est encore relativement limité [118]. La plupart des dispositifs photocatalytiques développés pour la dégradation des polluants organiques sont efficaces sous irradiation UV, alors que celle-ci constitue malheureusement moins de 5% des radiations solaires naturelles [109, 110]. Afin d'étendre la gamme

des matériaux photo-actifs sous lumière visible, les premiers efforts se sont orientés vers le dopage de composés déjà efficaces sous irradiations UV, parmi lesquels l'oxyde TiO_2 sous sa forme anatase. Cette méthode rencontre cependant quelques limites. En effet, les dopages du composé TiO_2 anatase par des anions [109, 119] ou des cations [120, 121] engendrent la présence d'états localisés entre la bande de valence et la bande de conduction. Or, la présence de ces états intermédiaires conduit à une diminution de la mobilité des porteurs de charges, tout en augmentant le taux de recombinaison des paires électron-trou, ce qui tend à limiter l'activité photocatalytique. Les recherches se sont donc portées vers la préparation de matériaux dopés disposant de *band-gap* plus étroits et opérationnels sous lumière visible. Dans cette optique, Meng et al. [122] se sont intéressés à l'étude de nano-feuillets de l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dopées à l'azote (Figure I-18). De structure pérovskite en feuillets, le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est déjà connu pour disposer d'une mobilité de porteurs de charges importante, favorisée par le réseau d'octaèdres constituant sa structure [123].

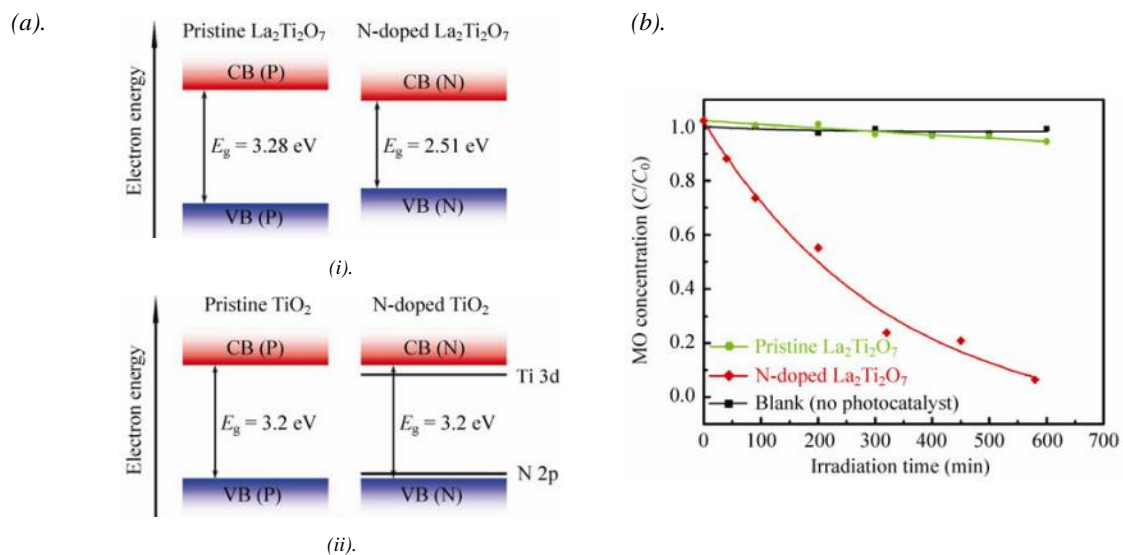


Figure I-18. (a) Représentation schématique de l'effet du dopage à l'azote sur les structures électroniques des composés (i) $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et (ii) TiO_2 anatase; (b) Dégradation photocatalytique d'une solution de méthyle orange à partir de nano-feuillets de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dopés et non dopés à l'azote soumises à l'irradiation visible, d'après et al. [122].

Lorsqu'il est dopé à l'azote (Figure I-18 (a)), l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ possède un *band-gap* plus étroit (2,51 eV) que celui du $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ non dopé (3,28 eV), ce qui lui confère une activité photocatalytique dans le domaine du visible. La Figure I-18 (b), illustre d'ailleurs ce phénomène par la dégradation totale en dix heures d'une solution de méthyle orange. À titre de comparaison et pour un temps de réaction équivalent, les valeurs mesurées pour le blanc en l'absence de catalyseur (*Blank*) et pour le $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ non dopé (*Pristine $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$*) illustrent des taux de dégradation de la solution de méthyle orange relativement faibles et estimés à seulement 3 % et 5 %, respectivement.

VI.2. Propriétés de photoluminescence

Etudiés depuis les années 60 pour leurs remarquables propriétés optiques, les matériaux luminescents à base d'ions lanthanides (Ln^{3+}) sont au cœur de nombreux sujets de recherche. Présents dans l'industrie, ces composés sont particulièrement appréciés pour leur interaction avec la lumière et sont utilisés au sein d'applications de haute technologie [124]. On les retrouve notamment dans la fabrication d'équipements lumineux tels que les diodes luminescentes, les lampes à économie d'énergie, mais aussi pour la production d'écrans d'ordinateurs, de téléviseurs, de filtres optiques, d'amplificateurs optiques, ou encore de lasers... Les propriétés optiques et de luminescence des ions lanthanides sont également très prisées pour des applications biomédicales. On les emploie par exemple pour les analyses et diagnostics médicaux en tant que traceurs luminescents ou pour l'imagerie cellulaire [125].

Par définition, la propriété de luminescence caractérise la capacité de certaines substances à restituer, sous forme de photons, une partie de l'énergie qu'elles ont pu absorber au cours d'une excitation préalable. L'origine de ces photons émis doit être non-thermique, car l'incandescence n'est pas considérée comme un phénomène de luminescence. De façon simplifiée et comme l'illustre la Figure I-19, le phénomène de luminescence peut être considéré comme la désactivation d'une molécule excitée vers un état énergétique moindre, avec l'émission d'un ou de plusieurs photons. Les sources d'excitation capables de déclencher le comportement luminescent sont multiples et correspondent à une dénomination particulière de la luminescence. Ainsi, pour une excitation de type chimique, nous parlerons de chimiluminescence alors que, dans le cas par exemple d'une excitation par frottement, nous parlerons plutôt de triboluminescence. En ce qui nous concerne, la suite de ce chapitre portera principalement sur les propriétés de photoluminescence (excitation par la lumière) des composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

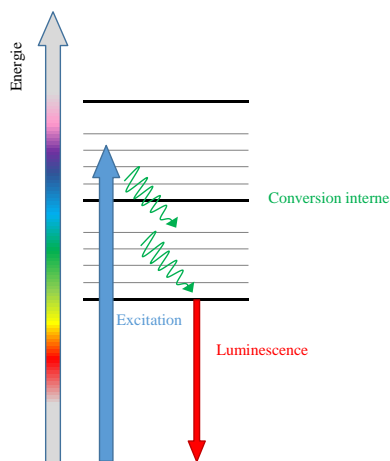


Figure I-19. Schéma de principe du phénomène de luminescence.

Les propriétés de luminescence des composés du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ font à ce jour l'objet de nombreuses publications. Nombre d'entre elles reportent l'utilisation d'une matrice hôte d'insertion (généralement l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), dopée ou substituée par un ou plusieurs autres cations lanthanides. Ces substitutions permettent l'obtention de structures aux compositions complexes du type $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, avec $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \dots$, valorisables pour la fabrication de nouveaux luminophores de couleurs variées [67, 126-129].

Parmi l'ensemble des composés du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ constitue la matrice d'insertion la plus répandue dans la littérature [67, 128, 130]. Dans sa phase monoclinique, de groupe d'espace $P2_1$, le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présente une structure du type pérovskite en feuillets, qui permet une grande adaptabilité structurale et favorise l'insertion d'importantes concentrations d'éléments dopants. Ainsi, dans le cas de poudres de formules $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ synthétisées par la méthode sol-gel, Shao et al. [130] indiquent que le taux d'incorporation de cations Sm^{3+} au sein de la structure pérovskite en feuillets s'élève à près de 80 %, sans modification structurale. De plus, pour des taux d'incorporation d'ions Sm^{3+} de $0 \leq x \leq 0,8$, l'affinement des paramètres de maille révèle la diminution de façon linéaire, suivant la loi de Végard [131], des paramètres a et b , alors que le paramètre c reste quand à lui, quasi-constant. Cette variation linéaire confirme la formation d'une solution solide, avec l'insertion des ions Sm^{3+} à la place des ions La^{3+} .

Bien que les matrices employées disposent d'importantes capacités de substitution et de dopage, les matériaux luminophores à base de lanthanides présentent une concentration optimale en éléments activateurs. Il est en effet difficile de créer une émission lumineuse efficace lorsque la concentration en éléments actifs est trop faible. De la même manière, une concentration trop importante de ces éléments actifs engendre également une diminution de l'intensité du signal lumineux. Les activateurs étant très proches les uns des autres, des interactions de relaxation croisées entre activateurs lanthanides voisins se produisent et perturbent le signal émis. Il existe donc une

concentration optimale, appelée « *quenching concentration* », au-delà de laquelle l'intensité du signal de luminescence décroît [132]. De manière générale, cette concentration optimale est de l'ordre de 3 % à 5 % en activateurs lanthanides mais peut parfois être beaucoup plus importante. Enfin, nous pouvons également citer les travaux entrepris par les équipes de Yang et al. [128] et de Park et al. [133], qui se tournent vers l'utilisation d'éléments tels que Li^+ ou Al^{3+} , agissant en tant que co-activateurs et/ou compensateurs de charges, ce qui conduit à une amélioration sensible de l'efficacité des systèmes luminescents à base de lanthanides.

VI.3. Stockage et retraitement de nucléides radioactifs

L'utilisation de l'énergie nucléaire concerne actuellement deux principaux domaines d'activités que sont la production d'énergie électrique civile et la propulsion navale militaire. Bien qu'indispensable, l'utilisation d'une telle énergie provoque aujourd'hui la levée de quelques réticences de la part des gouvernements ou de différents organismes environnementaux. La question du retraitement des déchets issus de la production d'énergie nucléaire est au cœur de nombreuses craintes et interrogations. Le retraitement des déchets nucléaires consiste en majeure partie à trier, isoler, réutiliser ou stocker de façon durable les différents composants du combustible utilisé. Nous pouvons ainsi identifier deux catégories de déchets :

- L'Uranium (95 %) et le Plutonium (1 %), incorporés au cycle de recyclage pour la production de nouveaux combustibles (Uranium de retraitement et MOX [*Mixed Oxides*]).
- Les déchets « ultimes » (4 %), non recyclables qui doivent être conditionnés dans des matrices de grande durabilité, avec un volume et un taux de radioactivité le plus bas possible.

Dans ce contexte, les structures de la famille $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ et en particulier les composés à structure pyrochlore cubique du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $\text{Ln} = \text{Sm}$ à Lu , ont suscité l'intérêt d'un grand nombre d'équipes de recherche [134]. Parmi l'ensemble des structures pyrochlores étudiées, les titanates et notamment les composés $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sont très appréciés car ils présentent une bonne résistance à l'irradiation [135]. Leurs structures sont en effet faiblement influencées par les phénomènes d'amorphisation engendrés par la présence de radiations. De plus, leur haute stabilité thermique, ainsi que leur forte capacité de substitution (notamment avec les actinides) en font des candidats de choix pour des applications en tant que matrice d'insertion et de stockage de nucléides radioactifs. De plus, cette résistance élevée à l'irradiation offre à ces matériaux de nouvelles possibilités d'applications, dont notamment la réalisation de dispositifs électroniques nanostructurés, utilisables en micro- ou nano-électronique [136].

VI.4. Propriétés piézoélectriques et ferroélectriques

Les oxydes de type pérovskite en feuillets de formule générale $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ et Nd , cristallisent sous la forme d'une phase monoclinique, appartenant au groupe d'espace $P2_1$ [55, 137]. Celle-ci, non-centrosymétrique, possède des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques intéressantes et prometteuses en vue d'applications dans le domaine de l'électronique. Ces propriétés sont notamment prises en compte pour la fabrication de capteurs piézoélectriques ultrasensibles ou bien encore pour la fabrication de mémoires ferroélectriques [*Ferroelectric Random Access Memory* (FeRAM)] [138, 139]. De plus, l'importante stabilité thermique de ces composés, alliée à une température de Curie élevée ($T_C \approx 1500^\circ\text{C}$), leur ouvrent la voie vers des applications à visées spatiales ou aéronautiques, en tant que dispositifs opérant en milieux sévères (haute température par exemple) [140].

Parmi les membres de la famille $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à structure pérovskite en feuillets, l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est le plus étudié ; les premières investigations de ses propriétés diélectriques remontent aux années 50. C'est au cours des années 70 que Nanamatsu et *al.* [49] parviennent à mettre en évidence les performances de cet oxyde et le présentent comme un matériau ferroélectrique bénéficiant d'une température de Curie particulièrement élevée ($T_C \approx 1461^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$). Ce composé possède en outre de fortes constantes diélectriques ($\epsilon = 42\text{-}62$), un faible coefficient de dilatation et présente peu de pertes diélectriques dans les fréquences micro-ondes. Sous la forme d'un monocristal, l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ possède une polarisation spontanée P_s égale à $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, un champ coercitif E_C proche de $45 \text{ kV}/\text{cm}$ et une direction de polarisation suivant l'axe \vec{b} [49, 141, 142]. Synthétisé par la méthode sol-gel et déposé sous forme de couches minces via la technique du spin-coating, le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présente une polarisation rémanente P_R de $1,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et un champ coercitif E_C d'environ $75 \text{ kV}/\text{cm}$ [143].

Connu pour être un oxyde hautement résistant à l'irradiation, le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a également été employé pour la fabrication de dispositifs piézoélectriques nanostructurés. Nous pouvons ainsi citer les travaux de Ferri et *al.* [136] qui reportent la fabrication de nanoplots de diamètres allant de 300 nm à 500 nm , réalisés à partir d'un film mince de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé par la méthode sol-gel sur un substrat de SrTiO_3 dopé au niobium (STO : Nb) et recouvert d'une électrode supérieure de platine. Ces nano-dispositifs (Pt/LTO/STO : Nb), réalisés par le biais d'un faisceau d'ions Ga^+ focalisé, ont ensuite fait l'objet d'investigations à l'échelle locale de leurs propriétés piézoélectriques par la microscopie à force piézoélectrique (PFM). Au travers de l'enregistrement de cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux, il a pu être montré que les réponses piézoélectriques mesurées sur les nanostructures étaient d'un niveau semblable à celles obtenues sur les films. Ces mesures confirment donc la résistance élevée de ce type de matériaux à l'irradiation [144], ce qui constitue un avantage non négligeable par rapport au composé $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT), pour lequel les

propriétés piézoélectriques se dégradent fortement pour des doses d'ions appliquées relativement faibles [145-147] lorsque ce matériau ne subit pas de recuit ultérieur. En conséquence, l'emploi de nanostructures de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ obtenues par FIB [*Focused Ions Beam*] semble particulièrement adapté pour la réalisation de nano-dispositifs aux propriétés piézoélectriques non-dégradées. Ces premiers résultats sont de bon augure pour le développement de films minces sans plomb utilisables en tant que mémoires haute densité ou au sein de systèmes nanoélectromécaniques (NEMS).

En ce qui concerne les oxydes $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($T_C = 1555 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) [148, 149] et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($T_C = 1482 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) [44], les études portant sur les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques sont beaucoup plus rares. Ces composés sont tous les trois isostructuraux à l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et présentent une structure monoclinique de groupe d'espace $P2_1$. Les monocristaux de l'oxyde $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sont ferroélectriques à température ambiante et disposent d'une polarisation spontanée P_s égale à $9 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$, de hautes valeurs de permittivité ϵ proches de 31-47 et d'un champ coercitif E_C d'environ $200 \text{ kV}/\text{cm}$ [141, 142, 150, 151]. Synthétisé sous forme de couches minces par la méthode sol-gel couplée à la technique du spin-coating, la valeur de polarisation rémanente P_R est égale à $4,4 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et le champ coercitif E_C est de $131 \text{ kV}/\text{cm}$ [143]. En comparaison aux autres membres de la famille, les composés $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sont très peu référencés dans la littérature. Au meilleur de nos connaissances et en raison de la difficulté rencontrée pour stabiliser le cérium sous sa forme Ce^{3+} , le composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ne fait l'objet que de deux publications [138, 152]. Seule une étude présente la synthèse de films minces de $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ferroélectriques [138]. Ces derniers déposés sur des substrats de $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$, sont polycristallins et possèdent une structure proche de celle du $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Kim et al. [138] reportent également dans cette publication, la valeur de la polarisation rémanente P_r égale à $4,16 \text{ } \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ et la valeur du champ coercitif E_c proche de $126,8 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. Dans le cas de l'oxyde $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, bien qu'il puisse être préparé sous différentes formes, en poudre par voie solide-solide [66, 148], sous forme de monocristaux [153, 154], ou sous forme de couches minces [97], les propriétés de cet oxyde restent encore très peu connues. Seule une étude menée par Z.P. Gao et al. reporte la synthèse d'une céramique texturée pour laquelle la valeur de la température de Curie T_C a été mesurée à $1560 \text{ }^\circ\text{C}$ et la valeur du coefficient piézoélectrique d_{33} estimée après polarisation à $0.5 \pm 0.1 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ [149].

Les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques des oxydes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ont jusqu'à présent fait l'objet d'un nombre d'études relativement restreint. Toutefois le caractère multifonctionnel de ces composés renforce tout l'intérêt qui doit être porté à de telles études, notamment sous forme de couches minces, et ce, en vue de leur intégration au sein de nano-dispositifs écologiquement acceptables.

Ce premier chapitre a été consacré à la présentation de la structure pérovskite pour laquelle nous avons exposé le rôle joué par la valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt sur son évolution structurale et ses propriétés physiques. Une fois cette structure de base introduite, nous avons présenté les grandes familles de structures pérovskites en feuillets que sont les phases Dion-Jacobson, les phases Ruddlesden-Popper et les phases Aurivillius ainsi que les composés du type $A_nB_nO_{3n+2}$, pour lesquels $n = 1$ à 6. Les composés de formule $A_2B_2O_7$ ($n = 4$), pour lesquels A est un lanthanide et B le titane ou le zirconium, constituent le point central des travaux de cette thèse. À ce titre, nous avons présenté les principales caractéristiques structurales des oxydes du type $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = La$ à Lu) et abordé les différentes méthodes de synthèse déjà connues qui permettent leur élaboration sous forme de poudres et en couches minces. Enfin, une dernière partie a été consacrée à la mise en évidence du potentiel multifonctionnel de ces oxydes $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln =$ lanthanide) grâce à la description non-exhaustive des principales propriétés physiques des composés $A_2B_2O_7$, telles que la photocatalyse, la luminescence, la piézoélectricité, la ferroélectricité...

Au cours du chapitre suivant, nous présenterons le protocole de synthèse par voie solide-solide employé pour la réalisation des cibles d'oxydes $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln =$ lanthanide) utilisées en ablation laser pulsé. Nous étudierons ensuite les propriétés structurales de solutions solides du type $(La_{(1-x)}Ln_{(x)})_2Ti_2O_7$ pour lesquelles nous pourrions déterminer les limites de solubilités. Puis nous aborderons les propriétés de luminescence sous excitation UV de ces oxydes au moyen d'études menées par spectroscopie Raman, ou spectrofluorimétrie.

1. Goldschmidt, V.M., *Laws of crystal chemistry*. Naturwissenschaften, 1926. **14**: p. 477-485.
2. Cai, L., A.L. Arias, J.C. Nino, *The tolerance factors of the pyrochlore crystal structure*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(11): p. 3611-3618.
3. Aschauer, U., N.A. Spaldin, *Competition and cooperation between antiferrodistortive and ferroelectric instabilities in the model perovskite SrTiO₃*. Journal of Physics : Condensed Matter, 2014. **26**(12): p. 122203.
4. Hermet, P., M. Goffinet, J. Kreisel, P. Ghosez, *Raman and infrared spectra of multiferroic bismuth ferrite from first principles*. Physical Review B, 2007. **75**(22): p. 220102.
5. S.J. Schneider, R.S.R., J.L. Warin, *Solid State Reactions Involving Oxides of Trivalent Cations*. Journal of Research of the National Bureau of Standards A. Physics and Chemistry, 1961. **65A**(4): p. 345-374.
6. Glazer, A.M., *The Classification of the Tilted Octahedra in Perovskites*. Acta Crystallographica B, 1972. **28**: p. 3384-92.
7. Woodward, P.M., *Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical considerations*. Acta crystallographica B, 1997. **53**: p. 32-43.
8. Woodward, P.M., *Octahedral tilting in perovskites. II. structure stabilizing forces*. Acta Crystallographica B, 1997. **53**: p. 44-66.
9. Howard, C.J., H.T. Stokes *Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites*. Acta Crystallographica B, 1998. **54**: p. 782-789.
10. Reaney, I.M., E. L. Colla, N. Setter, *Dielectric and structural characteristics of Ba- and Sr-based complex perovskite as a function of tolerance factor*. Japanese Journal of Applied Physics, 1994. **33**(7A): p. 3984-3990.
11. Suarez, D.Y., I. M. Reaney, W. E. Lee *Relation between tolerance factor and T_c in Aurivillius compounds*. Journal of Materials Research 2001. **16**(11): p. 3139-3149.
12. Schaak, R.E., T. E. Mallouk, *Perovskite by design : A toolbox of solid-state reactions*. Journal of Chemistry of Materials, 2002. **14**(4): p. 1455-1471.
13. Dion, M., M. Ganne, M. Tournoux, *Nouvelles familles de phases M^IM^{II2}Nb₃O₁₀ a feuillets perovskites*. Materials Research Bulletin, 1981. **16**: p. 1429.
14. Jacobson A.J., J.W.J., J.T. Lewandowski, *Interlayer chemistry between thick transition-metal oxide layers : synthesis and intercalation reactions of K[Ca₂Na_{n-3}Nb_nO_{3n+1}]* Inorganic Chemistry, 1985. **24**(23): p. 3727.
15. Jacobson A.J., J.W.J., J.T. Lewandowski, *Intercalation of the layered solid acid HCa₂Nb₃O₁₀ by organic amines*. Materials Research Bulletin, 1987. **22**(1): p. 45.
16. Gopalakishnan, J., V. Bhat, B. Raveau, *A^ILaNb₂O₇ : A new series of layered perovskites exhibiting ion exchange and intercalation behaviour*. Materials Research Bulletin, 1987. **22**(3): p. 413.
17. Wang, C., K. Tang, D. Wang, Z Liu, L. Wang, Y. Zhu, Y. Qian, *A new carbon intercalated compound of Dion-Jacobson phase HLaNb₂O₇*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(22): p. 11086-11092.

18. Liang, F., Z. Hui, Y. Run-zhang, *Synthesis and characterization of a new triple-layered perovskite $KSr_2Nb_3O_{10}$ and its protonated compounds*. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2002. **17**(2): p. 22-25.
19. Ruddlesden, S.N. and P. Popper, *New compounds of the K_2NiF_4 type*. Acta Crystallographica, 1957. **10**(8): p. 538-539.
20. Ruddlesden, S.N. and P. Popper, *The compound $Sr_3Ti_2O_7$ and its structure*. Acta Crystallographica, 1958. **11**(1): p. 54-55.
21. Beznosikov, B.V., K.S. Aleksandrov, *Perovskite-like crystal of the Ruddlesden-Popper series*. Crystallography reports, 1998. **45**(5): p. 792-798.
22. Elcombe, M.M., E.H. Kisi, K.D. Hawkins, T.J. White, P. Goodman, S. Matheson, *Structure determinations for $Ca_3Ti_2O_7$, $Ca_4Ti_3O_{10}$, $Ca_{3.6}Sr_{0.4}Ti_3O_{10}$ and a refinement of $Sr_3Ti_2O_7$* . Acta Crystallographica Section B, 1991. **47**(3): p. 305-314.
23. Bednorz, J.G., K.A. Müller, *Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*. Z. Physik B Condensed Matter, 1986. **64**: p. 189-193.
24. Lichtenberg, F., A. Cantana, J.M. Schlom, *Sr_2RuO_4 : A metallic substrate for the epitaxial growth of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* Applied Physics Letters, 1992. **60**(9): p. 1138-1140.
25. Maeno, Y., et al., *Superconductivity in a layered perovskite without copper*. Nature, 1994. **372**(6506): p. 532-534.
26. Aurivillius, B., *Mixed bismuth oxide with layer lattices. I. Structure type of $CaCb_2Bi_2O_9$* . Arkiv for kemi, 1949. **1**: p. 463-480.
27. Aurivillius, B., *Mixed oxides with layer lattices. II. Structure of $Bi_4Ti_3O_{12}$* Arkiv for kemi, 1949. **1**(58): p. 499-512.
28. Aurivillius, B., *Mixed oxides with layer lattices. III. Structure of $BaBi_4Ti_4O_{15}$* . Arkiv for kemi, 1950. **2**(37): p. 519-527.
29. Fang, P.H., C.R. Robbins, B. Aurivillius, *Ferroelectricity in $Bi_4Ti_3O_{12}$ and its solid solutions*. Physical Review B, 1962. **126**(3): p. 892.
30. Subbarao, E.C., *Ferroelectricity in $Bi_4Ti_3O_{12}$ and its solid solutions*. Physical Review 1961. **122**(3): p. 804-807.
31. Mihara, T., H. Yoshimori, H. Watanabe, C.A. Paz de Araujo *Characteristics of Bismuth Layered $SrBi_2Ta_2O_9$ Thin-Film Capacitors and Comparison with $Pb(Zr,Ti)O_3$* . Japanese Journal of Applied Physics, 1995. **34**(9B): p. 5233-5239.
32. Desu, S.B., D.P. Vijay, *Novel fatigue-free layered structure ferroelectric thin films*. Materials Science and Engineering : B, 1995. **32**(1-2): p. 75-81.
33. Pirovano, C., M. S. Islam, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, *Modelling the crystal structures of Aurivillius phases*. Solid State Ionics, 2001. **140**(1-2): p. 115-123.
34. Capry, A., P. Amestoy, J.C., Galy, *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences de Paris*, 1972. **275**: p. 833.

35. Nanot, M., F. Queyroux, J.C. Gilles, A. Carpy, J. Galy, *Phases multiples dans les systèmes $Ca_2Nb_2O_7$ - $NaNbO_3$ et $La_2Ti_2O_7$ - $CaTiO_3$: Les séries homologues de formule $A_nB_nO_{3n+2}$* . Journal of Solid State Chemistry, 1974. **11**(4): p. 272-284.
36. Lichtenberg, F., A. Herrnberger, K. Wiedenmann, J. Mannhart, *Synthesis of perovskite-related layered $A_nB_nO_{3n+2} = ABO_x$ type niobates and titanates and study of their structural, electric and magnetic properties*. Progress in Solid State Chemistry, 2001. **29**(1-2): p. 1-70.
37. Titov, Y.A., A.M. Sych, V.Y. Markiv, N.M. Belyavina, A.A. Kapshuk, V.P. Yaschuk, *Synthesis, structure and ferroelectric properties of heteroblock slab phases in $La_2Ti_2O_7$ - $LaTaO_4$ system*. Journal of Alloys and Compounds, 2001. **316**(1-2): p. 309-315.
38. Levin, I., L.A. Bendersky, T.A. Vanderah, R.S. Roth, O.M. Stafsudd, *A Series of Incommensurately Modulated $A_nB_nO_{3n+2}$ Phases in the $SrTiO_3$ - $Sr_2Nb_2O_7$ Quasibinary System*. Materials Research Bulletin, 1998. **33**(3): p. 501-517.
39. Allen, L.C., *Electronegativity is the average one-electron energy of the valence-shell electrons in ground-state free atoms*. Journal of the American Chemical Society, 1989. **111**(25): p. 9003-9014.
40. Allred, A.L., *Electronegativity values from thermochemical data*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1961. **17**(3-4): p. 215-221.
41. Abakumov, A.M., M. Batuk, A. A. Tsirlin, O. A. Tyablikov, D. V. Sheptyakov, D. S. Filimonov, K. V. Pokholok, V. S. Zhidal, M. G. Rozova, E. V. Antipov, J. Hadermann, G. Van Tendeloo, *Structural and Magnetic Phase Transitions in the $A_nB_nO_{3n-2}$ Anion-Deficient Perovskites $Pb_2Ba_2BiFe_5O_{13}$ and $Pb_{1.5}Ba_{2.5}Bi_2Fe_6O_{16}$* . inorganic Chemistry, 2013. **52**: p. 7834-7843.
42. Galy, J., Capry A. , *Defects and diffusion paths in perovskite-like structures ABO_{3+x}* . Philosophical Magazine, 1974. **29**: p. 1207.
43. Lichtenberg, F., D. Widmer, J.G. Bednorz, T. Williams, A.Z. Reller *Electric and magnetic properties of the first layered conducting titanium and niobium oxides*. Phys B, 1991. **82**(3): p. 211.
44. Yan, H., H. Ning, Y. Kan, P. Wang, M.J. Reece *Piezoelectric Ceramics with Super-High Curie Points*. J. Am. Ceram. Soc., 2009. **92**(10): p. 2270-2275.
45. Daniels P., F.L., S. Van Smaalen *Perovskite-related $LaTiO_{3.41}$* . Acta Crystallographica C, 2003. **59**.
46. Subramanian, M.A., G. Aravamudan, G.V. Subba Rao, *Oxide pyrochlores - A review*. Progress in Solid State Chemistry, 1983. **15**(2): p. 55-143.
47. Cheetham, A.K., B.E.F. Fender, D. Steele, R.I. Taylor, B.T.M. Willis., *Defect structure of fluorite compounds containing excess anions*. Solid State Communications, 1970. **8**(3): p. 171-173.
48. Glerup, M., O.F. Nielsen, F.W. Poulsen, *The Structural Transformation from the Pyrochlore Structure, $A_2B_2O_7$, to the Fluorite Structure, AO_2 , Studied by Raman Spectroscopy and Defect Chemistry Modeling*. Journal of Solid State Chemistry, 2001. **160**(1): p. 25-32.
49. Nanamatsu, S., M. Kimura, K. Doi, S. Matsushita, N. Yamada, *A new ferroelectric : $La_2Ti_2O_7$* . Ferroelectrics, 1974. **8**(1): p. 511-513.

50. Kimura, T., T. Yoshimoto, N. Lida, Y. Fujita, T. Yamaguchi, *Mechanism of grain orientation during hot-pressing of bismuth titanate*. J. Am. Ceram. Soc., 1989. **72**(1): p. 85-89.
51. Skapin, S.D., D. Kolar, D. Suvorov, *Phase stability and equilibria in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ system*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**(8): p. 1179-1185.
52. MacChesney, J.B., H.A. Sauer *The system $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$; phase equilibria and electrical properties* J. Am. Ceram. Soc. , 1962. **45**(9): p. 416-422.
53. Gasperin, M., *Dititanate de lanthane*. Acta Crystallographica B, 1975. **31**: p. 2129-2130.
54. Ishizawa, N.F., S. Marumo, M. Iwai, M. Kimura, T. Kawamura, *Compounds with perovskite-type slabs. III. The structure of a monoclinic modification of $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$* . Acta Crystallographica B, 1980. **36**: p. 763-766.
55. Tanaka, M., H. Sekii, K. Ohi, *Structural study of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ by convergent-beam electron diffraction and electron microscopy*. Japanese Journal of Applied Physics, 1985. **24**: p. 814-816.
56. Ishizawa, N., F. Marumo, S. Wai, M. Kimura, T. Kawamura *Compounds with perovskite-type slabs. V. A high-temperature modification of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$* . Acta Crystallographica B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. , 1982. **38**: p. 368-372.
57. Lopez-Perez, J., J. Iniguez *Ab initio study of proper topological ferroelectricity in layered perovskite $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$* . Physical Review B, 2011. **84**(7): p. 075121.
58. Shao, Z., S. Saitzek, P. Roussel, M. Huvé, R. Desfeux, O. Mentré, F. Abraham, *An easy sol-gel route for deposition of oriented $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) films on SrTiO_3 substrates*. Journal of Crystal Growth, 2009. **311**(16): p. 4134-4141.
59. Nanot, M., F. Queyroux, J.C. Gilles *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences Série C*, 1973. **277**: p. 505.
60. Schmalle, H.W., T. Williams, A. Reller, *The twin structure of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: X-ray and transmission electron microscopy*. Acta Crystallographica B, 1993. **49**: p. 235-244.
61. Subramanian, M.A., G. Aravamudan, G.V. Subba Rao, *Oxide pyrochlores - a review*. Progress in Solid State Chemistry, 1983. **15**(2): p. 55-143.
62. Longo, J.M., P.M. Raccach, J.B. Goodenough, *$\text{Pb}_2\text{M}_2\text{O}_7\text{-x}$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Ir}, \text{Re}$) ; Preparation and properties of oxygen deficient pyrochlores*. Materials Research Bulletin, 1969. **4**(3): p. 191-202.
63. Fuierer, P.A., R.E. Newnham, *$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1991. **74**(11): p. 2876-2881.
64. Chen, D., R. Xu *Hydrothermal synthesis and characterization of $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) powders*. Materials Research Bulletin, 1998. **33**(3): p. 409.
65. Song H., T.P., P. Cai, H. Yi, C. Yan *Hydrothermal synthesis of flaky crystallized $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ for producing hydrogen from photocatalytic water splitting*. Catalysis Letters, 2007. **113**(1-2): p. 54.
66. Krishnankutty, K., K.R. Dayas, *Synthesis and characterization of monoclinic rare earth titanates, $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), by a modified SHS method using inorganic activator*. Vol. 31. 2008. 12.

67. Joseph, L.K., K.R. Dayas, S. Damodar, B. Krishnan, K. Krishnankutty, V.P.N. Nampoory, P. Radhakrishnan, *Photoluminescence studies on rare earth titanates prepared by self-propagating high temperature synthesis method*. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2008. **71**(4): p. 1281-1285.
68. Fompeyrine, J., J.W. Seo, J.P. Locquet, *Growth and characterization of ferroelectric LaTiO_{3.5} thin films*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(6-7): p. 1493-1496.
69. Seo, J.W., J. Fompeyrine, A. Guiller, G. Norga, C. Marchiori, H. Siegwart, J. P. Locquet, *Interface formation and defect structures in epitaxial La₂Zr₂O₇ thin films on (111) Si*. Applied Physics Letters, 2003. **83**(25): p. 5211-5213.
70. Le Paven, C., Y. Lu, H.V. Nguyen, R. Benzerga, L. Le Gendre, S. Rioual, D. Benzegoutta, F. Tessier, F. Cheviré, A. Sharaiha, C. Delaveaud, X. Castel, *Lanthanum titanium perovskite compound : Thin film deposition and high frequency dielectric characterization*. Thin Solid Films, 2014. **553**: p. 76-80.
71. Whitmore, R.E., J.L., Vossen, *Plasma anodized lanthanum titanate films* Radio Corporation of America, Communications Système Division New-York, 1965. **1**(1): p. 10.
72. Havelia, S., K.R. Balasubramaniam, S. Spurgeon, F. Cormack, P.A. Salvador, *Growth of La₂Ti₂O₇ and LaTiO₃ thin films using pulsed laser deposition*. Journal of Crystal Growth, 2008. **310**(7-9): p. 1985-1990.
73. Havelia, S., S. Wang, K.R. Balasubramaniam, P.A. Salvador, *Epitaxial stabilization of (110)-layered perovskites of the RE₂Ti₂O₇ (RE =La, Nd, Sm, Gd) family*. Journal of Solid State Chemistry, 2009. **182**(7): p. 1603-1610.
74. Havelia, S., S. Wang, K. R. Balasubramaniam, P.A. Salvador *Thin film synthesis and structural characterization of a new kinetically preferred polymorph in the RE₂Ti₂O₇ (RE = La-Y) Family*. Cryst. Growth Des., 2009. **9**: p. 4546-4554.
75. J., E.J., *Sur l'hyalite artificielle et l'hydrophane*. C. R. Acad. Sci. , 1844. **25**: p. 854.
76. Henry, M., J.P., Jolivet, J., Livage, *Ultrastructure Processing of Advances Materials*. Role of complexation in the sol-gel chemistry of metal oxides, ed. J.W. Sons. 1992, New-York.
77. Pechini, M.P., *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using he same to form a capacitor*, 1967.
78. Shao, Z., *Les nouveaux systèmes ferroélectriques (La_{1-x}Ln_x)₂Ti₂O₇ (Ln = Pr, Nd, Sm) : synthèse, caractérisations structurales et mesures électriques sur céramiques et couches minces*, 2010, Université Lille 1. p. 207.
79. Prasadarao, A.V., U. Selvaraj, S. Komarneni, A.S. Bhalla, *Sol-gel synthesis of Ln₂(Ln = La, Nd)Ti₂O₇*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(10): p. 2859-2863.
80. Sandstrom M. M., P.F., *Sol-gel synthesis of textured lanthanum titanate thin films*. Journal of Materials Research, 2003. **18**(2): p. 357.
81. Todorovsky, D.S., R.V. Todorovska, M.M. Milanova, D.G. Kovacheva, *Deposition and characterization of La₂Ti₂O₇ thin films via spray pyrolysis process*. Applied Surface Science, 2007. **253**(10): p. 4560-4565.
82. Haiyan, H., *Processing dependences of microstructure of ferroelectric thin films*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2008. **12**(2): p. 19-25.

83. Shao, Z., S. Saitzek, P. Roussel, A. Ferri, E. Bruyer, A. Sayede, M. Rguiti, O. Mentré, R. Desfeux, *Microstructure and Nanoscale Piezoelectric/Ferroelectric Properties in La₂Ti₂O₇ Thin Films Grown on (110)-Oriented Doped Nb : SrTiO₃ Substrates*. Advanced Engineering Materials, 2011. **13**(10): p. 961-969.
84. Shao, Z., S. Saitzek, P. Roussel, A. Ferri, O. Mentre, R. Desfeux, *Investigation of microstructure in ferroelectric lead-free La₂Ti₂O₇ thin film grown on (001)-SrTiO₃ substrate*. CrystEngComm, 2012. **14**(20): p. 6524-6533.
85. Girardot, C., *Structure et propriétés physiques de films minces RENiO₃ (RE = Sm, Nd) élaborées par MOCVD* 2009, Institut National Polytechnique de Grenoble. p. 210.
86. Li, A.D., Y.J. Wang, S. Huang, J.B. Cheng, D. Wu, N.B. Ming, *Effect of in situ applied electric field on the growth of La₂Ti₂O₇ thin films by chemical solution deposition*. Journal of Crystal Growth, 2004. **268**(1-2): p. 198-203.
87. Lu, Y., C. Le Paven-Thivet, R. Benzerga, L. Le Gendre, A. Sharaiha, F. Tessier, F. Cheviré, *Influence of the sputtering reactive gas on the oxide and oxynitride LaTiON deposition by RF magnetron sputtering*. Applied Surface Science, 2013. **264**: p. 533-537.
88. Lu, Y., A. Ziani, C. Le Paven-Thivet, R. Benzerga, L. Le Gendre, D. Fasquelle, H. Kassem, F. Tessier, V. Vigneras, J.C. Carru, A. Sharaiha, *Perovskite oxynitride LaTiO_xN_y thin films : Dielectric characterization in low and high frequencies*. Thin Solid Films, 2011. **520**(2): p. 778-783.
89. Le Paven-Thivet, C., L. Le Gendre, J. Le Castrec, F. Cheviré, F. Tessier, J. Pinel, *Oxynitride perovskite LaTiO_xN_y thin films deposited by reactive sputtering*. Progress in Solid State Chemistry, 2007. **35**(2-4): p. 299-308.
90. Brech, F., L. Cross *Optical micromission stimulated by a ruby maser*. Appl. Spectrosc., 1962. **16**(2): p. 59.
91. Martino, M., A.P. Caricato, M. Fernandez, G. Leggieri, A. Jha, M. Ferrari, M. Mattarelli, *Pulsed laser deposition of active waveguides*. Thin Solid Films, 2003. **433**(1-2): p. 39-44.
92. Krebs, H.U., M. Weisheit, J.Faupel, E. Suske, T. Scharf, C. Fuhse, M. Stormer, K. Sturm, M. Seibt, H. Kijewski, D. Nelke, E. Panchenko, M. Buback, *Pulsed Laser Deposition (PLD) - a Versatile Thin Film Technique*. Advances in Solid State Physics, 2003. **43**: p. 505-518.
93. Shibuya, K., T. Ohnishi, M. Kawasaki, H. Koinuma, M. Lippmaa *Metallic LaTiO₃/SrTiO₃ superlattice films on the SrTiO₃ (100) surface*. Japanese Journal of Applied Physics, 2004. **43**(2): p. 1178.
94. MacLean, D.A., N.G. Hok-Nam, J.E. Greedan, *Crystal structures and crystal chemistry of the RETiO₃ perovskites: RE = La, Nd, Sm, Gd, Y*. Journal of Solid State Chemistry, 1979. **30**(1): p. 35-44.
95. MacLean, D.A., J.E. Greedan, *Crystal growth, electrical resistivity, and magnetic properties of lanthanum titanate and cerium titanate. Evidence for a metal-semiconductor transition*. Inorganic Chemistry, 1981. **20**(4): p. 1025-1029.
96. Ohtomo, A., D.A. Muller, J.L. Grazul, H.Y. Hwang, *Epitaxial growth and electronic structure of LaTiO_x films*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(21): p. 3922-3924.

97. Shao, Z., S. Saitzek, P. Roussel, R. Desfeux, *Stability limit of the layered-perovskite structure in $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{lanthanide}$) thin films grown on (110)-oriented SrTiO_3 substrates by the sol-gel route.* Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(47): p. 24894-24901.
98. Shiraishi, Y., T. Hirai *Selective organic transformations on titanium oxide-based photocatalysts.* Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews, 2008. **9**(4): p. 157-170.
99. Hwang, D.W., H.G. Kim, J. Kim, K.Y. Cha, Y.G. Kim, J.S. Lee, *Photocatalytic Water Splitting over Highly Donor-Doped (110) Layered Perovskites.* Journal of Catalysis, 2000. **193**(1): p. 40-48.
100. Takata, T., K. Shinohara, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen *A Highly Active Photocatalyst for Overall Water Splitting with a Hydrated Layered Perovskite Structure.* J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 1997. **106**(1-3): p. 45-49.
101. Takata, T., Y. Furumi, K. Shinohara, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, *Photocatalytic decomposition of water on spontaneously hydrated layered perovskites.* Chem. Mater, 1997. **9**(5): p. 1063-1064.
102. Hwang, D.W., K.Y. Cha, J. Kim, H.G. Kim, S.W. Bae, J.S. Lee, *Photocatalytic Degradation of CH_3Cl over a Nickel-Loaded Layered Perovskite.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003. **42**(6): p. 1184-1189.
103. Young, K., L.C. Wang, C.M. Ma *Photocatalytic Oxidation of Isopropanol in Aqueous Solution Using Perovskite-Structured $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.* Chem. Eng. Technol., 2007. **30**(7): p. 895-900.
104. Li, Z., H. Xue, X. Wang, X. Fu, *Characterizations and photocatalytic activity of nanocrystalline $\text{La}_{1.5}\text{Ln}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Er}$) solid solutions prepared via a polymeric complex method.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. **260**(1-2): p. 56-61.
105. Wang, L., N. Wang, L. Zhu, H. Yu, H. Tang, *Photocatalytic reduction of Cr(VI) over different TiO_2 photocatalysts and the effects of dissolved organic species.* Journal of Hazardous Materials, 2008. **152**(1): p. 93-99.
106. Fujishima, A., K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode.* Nature, 1972. **238**(37): p. 215-217.
107. Linsebigler, A.L., G. Lu, J.T. Yates *Photocatalysis on TiO_2 Surfaces : Principles, Mechanisms, and Selected Results.* Chem. Rev. , 1995. **95**(3): p. 735.
108. He, Z., X. Xu, S. Song, L. Xie, J.J. Tu, J.M. Chen, B. Yan *A visible light-driven titanium dioxide photocatalyst codoped with lanthanum and iodine: An application in the degradation of oxalic acid.* J. Phys. Chem. C, 2008. **112**(42): p. 16431-16437.
109. Tafen, D.N., J. Wang, N.Q. Wu, J.P. Lewis, *Visible light photocatalytic activity in nitrogen-doped TiO_2 nanobelts.* Appl. Phys. Lett, 2009. **94**(34): p. 093101.
110. Dimitrijevic, N.M., Z.V. Saponjic, D.M. Bartels, M.C. Thurnauer, D.M. Tiede, T. Rajh, *Revealing the Nature of Trapping Sites in Nanocrystalline Titanium Dioxide by Selective Surface Modification.* J. Phys. Chem. B, 2003. **107**(30): p. 7368-7375.
111. Hwang, D.W., J.S. Lee, W. Li, S.H. Oh, *Electronic Band Structure and Photocatalytic Activity of $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$).* The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(21): p. 4963-4970.

112. Ashley, K., A.M. Howe, M. Demange, O. Nygren, *Sampling and analysis considerations for the determination of hexavalent chromium in workplace air*. J Environ Monit., 2003. **5**(5): p. 707-716.
113. Parida, K.M., S.S. Dash, D.P. Das, *Physico-chemical characterization and photocatalytic activity of zinc oxide prepared by various methods*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **298**(2): p. 787-793.
114. Khalil, L.B., W.E. Mourad, M.W. Rophael, *Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination*. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. **17**(3): p. 267-273.
115. Tuprakay, S., W. Liengcharernsit, *Lifetime and regeneration of immobilized titania for photocatalytic removal of aqueous hexavalent chromium*. Journal of Hazardous Materials, 2005. **124**(1-3): p. 53-58.
116. Rengaraj, S., S. Venkataraj, J. W. Yeon, Y. Kim, X.Z. Li, G.K.H. Pang, *Preparation, characterization and application of Nd-TiO₂ photocatalyst for the reduction of Cr(VI) under UV light illumination*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **77**(1-2): p. 157-165.
117. Yang, Q.L., S.Z. Kang, Z.C. Hong, B. Wenbo, M. Jin, *La₂Ti₂O₇: An efficient and stable photocatalyst for the photoreduction of Cr(VI) ions in water*. Desalination, 2011. **266**(1-3): p. 149-153.
118. Zhang, B., J.K. Jian, Y. Zheng, Y. Sun, Y. Chen, L. Cui, *Low temperature hydrothermal synthesis of CdS submicro- and microspheres self-assembled from nanoparticles*. Materials Letters, 2008. **62**(12-13): p. 1827-1830.
119. Shanmugasundaram, S., K. Horst, *Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide*. Angewandte Chemie International Edition, 2003. **42**(40): p. 4908-4911.
120. Henderson, M.A., J.M. White, H. Uetsuka, H. Onishi, *Photochemical Charge Transfer and Trapping at the Interface between an Organic Adlayer and an Oxide Semiconductor*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(49): p. 14974-14975.
121. Wang, J., T. De Nyago, J.P. Lewis, Z. Hong, A. Manivannan, M. Zhi, M. Li, N. Wu, *Origin of Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanobelts*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(34): p. 12290-12297.
122. Meng, F., Z. Hong, J. Arndt, M. Li, M. Zhi, F. Yang, N. Wu, *Visible Light Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped La₂Ti₂O₇ Nanosheets Originating from Band Gap Narrowing*. Nano. Res., 2012. **5**(3): p. 213-221.
123. Abe, R., M. Higashi, K. Sayama, Y. Abe, H. Sugihara, *Photocatalytic Activity of R₃MO₇ and R₂Ti₂O₇ (R = Y, Gd, La; M = Nb, Ta) for Water Splitting into H₂ and O₂*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(5): p. 2219-2226.
124. Kido, J., Y. Okamoto, *Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials*. Chem. Rev, 2002. **102**(6): p. 2357.
125. S. Faulkner, S.J.A.P.a.B.P.B.-P., *Lanthanide complexes for luminescence imaging applications*. Appl. Spectrosc. Rev., 2005. **40**: p. 1-31.
126. Diallo, P.T., P. Boutinaud, R. Mahiou, J.C. Cousseins, *Luminescence properties of (La,Pr)₂Ti₂O₇*. Journal of Alloys and Compounds, 1998. **275-277**: p. 307-310.

127. Diallo, P.T., P. Boutinaud, R. Mahiou, *Anti-Stokes luminescence and site selectivity in $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: Pr^{3+}* . Journal of Alloys and Compounds, 2002. **341**(1-2): p. 139-143.
128. Yang, H.H., H. Cheng, Z.G. Tang, Z.G. Lu, *Photoluminescence Enhancement of $(\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Nanophosphors via Li^+ Doping*. Journal of the American Ceramic Society, 2009. **92**(4): p. 931-933.
129. Li, X., H. Cai, L. Ding, X. Dou, W. Zhang, *Synthesis and luminescence properties of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: Er^{3+} nanocrystals with pyrochlore structure*. Journal of Alloys and Compounds, 2012. **541**: p. 36-40.
130. Shao, Z., S. Saitzek, J.F. Blach, A. Sayede, P. Roussel, R. Desfeux, *Structural Characterization and Photoluminescent Properties of $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Solid Solutions Synthesized by a Sol-Gel Route*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2011. **2011**(24): p. 3569-3576.
131. Denton, A.R., et N. W. Ashcroft, *Vegard's law*. Physical Review A, 1991. **43**(6): p. 3161-3164.
132. Pang, M.L., J. Lin, J. Fu, Z.Y. Cheng, *Luminescent properties of $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} phosphor films prepared by sol-gel process*. Materials Research Bulletin, 2004. **39**(11): p. 1607-1614.
133. Park, J.K., C.H. Kim, K.J. Choi, H.D. Park, S.Y. Choi, *Photoluminescence behavior of Al^{3+} , Pr^{3+} doped perovskite $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ and pyrochlore $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$* . Journal of Materials Research, 2001. **16**(09): p. 2568-2571.
134. Sickafus, K.E., L. Minervini, R. W. Grimes, J. A. Valdez, M. Ishimaru, F. Li, K. J. McClellan, et T. Hartmann, *Radiation Tolerance of Complex Oxides* Science, 2000. **289**(4): p. 748-751.
135. Zhang, Y., V. Shutthanandan, R. Devanathan, S. Thevuthasan, D.E. McCready, J. Young, G. Balakrishnan, D.M. Paul, W.J. Weber, *Damage accumulation and amorphization in samarium titanate pyrochlore*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2004. **218**: p. 89-94.
136. Ferri, A., S. Saitzek, Z. Shao, G. Declercq, J. Costecalde, D. Rémiens, D. Deresmes, D. Troadec, R. Desfeux *Ion-beam etching on Nanostructured $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Piezoelectric Thin Films*. J. Am. Ceram. Soc., 2013. **96**(12): p. 1-6.
137. M., G., *Dititanate de Lanthane*. Acta Crystallographica B, 1975. **31**: p. 2129.
138. Kim, W.S., J.K. Yang, C.K. Lee, H.S. Lee, H.H. Park, *Synthesis and characterization of ferroelectric properties of $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films with Ce^{3+} by chemical solution deposition*. Thin Solid Films, 2008. **517**(2): p. 506-509.
139. Atuchin, V.V., T.A. Gavrilova, J.C. Grivel, V.G. Kesler, *Electronic structure of layered titanate $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$* . Surface Science, 2008. **602**(19): p. 3095-3099.
140. Sayir, A., S.C. Farmer, F. Dynys, *High Temperature Piezoelectric $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$* , in *Advances in Electronic and Electrochemical Ceramics*. 2006, John Wiley & Sons, Inc. p. 57-68.
141. Kimura, M., S. Nanamatsu, T. Kawamura, S. Matsushita, *Ferroelectric, Electrooptic and Piezoelectric Properties of $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Single Crystal*. Jpn. J. Appl. Phys. , 1974. **13**(9): p. 1473-1474.
142. Yamamoto, J.K., A.S. Bhalla, *Piezoelectric properties of layered perovskite $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{La}$ and Nd) single-crystal fibers*. Journal of Applied Physics, 1991. **70**(8): p. 4469-4471.

143. Kim, W.S., S.M. Ha, J.K. Yang, H.H. Park, *Fabrication and Characterization of La₂Ti₂O₇ Films for Ferroelectric-Gate Field Effect Transistor Applications*. ferroelectrics, 2002. **271**(1): p. 333-339.
144. Whittle, K.R., G.R. Lumpkin, M.G. Blackford, R.D. Aughterson, K.L. Smith, N.J. Zaluzec, *Ion-beam irradiation of lanthanum compounds in the systems La₂O₃-Al₂O₃ and La₂O₃-TiO₂*. Journal of Solid State Chemistry, 2010. **183**(10): p. 2416-2420.
145. Remiens, D.R.H.L., C. Soyer, D. Deresmes, D. Troadec, S. Quignon, A. Da Costa, R. Desfeux, *Analysis of the degradation induced by focused ion Ga³⁺ beam for the realization of piezoelectric nanostructures*. Journal of Applied Physics, 2010. **108**(4): p. 042008-6.
146. Liang, R.H., D. Remiens, D. Deresmes, C. Soyer, D. Troadec, X.L. Dong, L.H. Yang, R. Desfeux, A. Da Costa, J.F. Blach, *Enhancement in nanoscale electrical properties of lead zirconic titanate island fabricated by focused ion beam*. Journal of Applied Physics, 2009. **105**(4): p. 044101-7.
147. Preuss, A., R. Gruehn, *Preparation and structure of cerium titanates Ce₂TiO₅, Ce₂Ti₂O₇, Ce₄Ti₉O₂₄*. Journal of Solid State Chemistry, 1994. **110**(2): p. 363-369.
148. Atuchin, V.V., T.A. Gavrilova, J.C. Grivel, V.G. Kesler, I.B. Troitskaia, *Electronic structure of layered ferroelectric high-k titanate Pr₂Ti₂O₇*. Journal of Solid State Chemistry, 2012. **195**(0): p. 125-131.
149. Gao, Z.P., H.X. Yan, H.P., Ning, M.T., Reece *Ferroelectricity of Pr₂Ti₂O₇ ceramics with super high Curie point*. Adv. Appl. Ceram., 2013. **112**: p. 69.
150. Winfield, G., F. Azough, R. Freer *DiP224 : Neodymium titanate (Nd₂Ti₂O₇)ceramics*. Ferroelectrics, 1992. **133**(1): p. 181.
151. Yamamoto, J.K., A.S. Bhalla, *Microwave dielectric properties of layered perovskite A₂B₂O₇ single-crystal fibers*. Materials Letters, 1991. **10**(11-12): p. 497-500.
152. Martos, M., B.J. López, J.V. Folgado, E. Cordoncillo, P. Escribano, *Sol-gel synthesis of tunable cerium titanate materials*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2008. **2008**(20): p. 3163-3171.
153. Zakharov, N.A., V.S. Krikorov, E.F. Kustov, S.Y. Stephanovitch *New non-linear crystals in the A₂B₂O₇ series*. Phys Status Solidi, 1978. **50**(A): p. K13-K16.
154. Kozmin, P.A., N.A. Zakharov, M.D. Surazhskaya, *Crystal structure of Pr₂Ti₂O₇*. Inorg. Mater., 1997. **33**(8): p. 850-852.

Chapitre II. Synthèse et étude des propriétés
structurales et de luminescence de composés
massifs $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanide ; B = Ti, Zr)

Ce deuxième chapitre est consacré à l'étude sous forme massive d'oxydes à base de lanthanide de type $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ avec Ln = La à Lu et B = Ti, Zr. Cette étude constitue un préalable indispensable dans l'élaboration des cibles qui seront utilisées dans la suite de ce manuscrit pour la synthèse de films minces par ablation laser pulsé.

Dans une première partie, nous décrirons un protocole de synthèse basé sur la voie solide-solide. Des caractérisations structurales par diffraction de rayons X et des études spectroscopiques par spectrométrie Raman seront menées sur les composés élaborés ; les résultats obtenus seront discutés. Ces caractérisations structurales permettront de mettre en évidence les différentes structures qui caractérisent les titanates de lanthanides, notamment, en soulignant la limite de stabilité entre la structure pérovskite en feuillets/monoclinique et la structure pyrochlore/cubique en fonction du ratio des rayons ioniques $r(\text{Ln}^{3+})$ et $r(\text{Ti}^{4+})$. Les études spectroscopiques menées sur les oxydes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ par spectrométrie Raman mettront également en évidence des propriétés de luminescence dans le domaine du visible ou proche infrarouge.

Dans une seconde partie, nous présenterons une étude sur la limite de stabilité de la structure pérovskite en feuillets dans les solutions solides de type $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec Ln = lanthanide. En effet, la substitution du site Ln^{3+} peut s'avérer doublement intéressante : i) pour l'élaboration de nouvelles phases ferroélectriques sans plomb et ii) pour l'élaboration de nouveaux luminophores. Nous étudierons donc l'ensemble de la famille $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec Ln = La à Lu afin de déterminer le taux de substitution maximal pour chaque ion Ln^{3+} au sein de la matrice $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Les résultats expérimentaux seront confrontés à la limite théorique de stabilité de la phase pérovskite en feuillets, ce qui nous permettra de délimiter les zones de stabilité structurale des phases monoclinique et cubique. Récemment, Yang et al. [1] ont montré que l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pouvait être une excellente matrice d'insertion pour des ions lanthanides Ln^{3+} afin de développer de nouveaux matériaux luminescents pouvant émettre dans une large gamme de longueur d'onde sous excitation UV. Ces propriétés de luminescence seront également discutées dans cette partie, notamment avec une étude des bandes d'émission et d'excitation par spectrofluorométrie sur les solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Une étude sur l'influence de la concentration en ion Ln^{3+} sera également réalisée afin de déterminer son influence sur l'intensité de luminescence.

Dans une troisième partie, nous aborderons la possibilité de substituer l'ion titane (IV) par l'ion zirconium (IV). Cette substitution peut être intéressante à double titre : i) du point de vue des propriétés ferroélectriques en fonction du taux de substitution si on réalise une analogie avec les composés $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ et ii) du point de vue de l'étude des propriétés ferroélectriques au sein de composés à structure pyrochlore géométriquement contrainte, notamment dans le cas d'une couche mince lors de la croissance épitaxiale.

Enfin, nous concluons ce chapitre par une quatrième partie consacrée à la préparation de poudres de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ synthétisées par réaction solide-solide et par voie sol-gel.

I. Préparation des composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sous forme massive – Réalisation des cibles destinées à l'ablation laser pulsé

L'ablation laser pulsé est une technique qui se caractérise par l'existence d'un transfert stœchiométrique de la cible vers le substrat [2, 3]. La préparation minutieuse des cibles constitue donc une première étape cruciale vers l'élaboration de couches minces de bonne qualité. Afin d'élaborer les cibles de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, nous avons tout d'abord considéré la voie solide-solide [4]. Pour cela, nous sommes partis des précurseurs oxydes de Ln_2O_3 (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu), Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 [Strem chemicals (99,9%)] et de TiO_2 [Gerac (99,9%)]. Le protocole de synthèse mis en place a été le suivant. Les composés oxydes à base de lanthanides sont généralement hygroscopiques et conduisent en présence d'humidité à la formation d'hydroxyde $\text{Ln}(\text{OH})_3$ [5]. Afin d'éviter toute erreur de stœchiométrie lors de la pesée, ces oxydes (Ln_2O_3) ont donc subi dans un premier temps, un prétraitement à 900°C durant 12 heures. Ils ont ensuite été pesés directement après le retour à la température ambiante. Un mélange stœchiométrique d'oxydes Ln_2O_3 et TiO_2 en ratio [1 : 2] est alors réalisé, puis broyé manuellement en présence d'éthanol durant 20 minutes. Afin d'obtenir la phase souhaitée, ce mélange subit pour finir un traitement thermique.

La température optimale de calcination des précurseurs permettant l'obtention de la phase $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ désirée a été déterminée grâce à une étude en température via une caractérisation par diffraction de rayons X. Pour cela, nous avons entrepris différents essais à partir de mélanges d'oxydes Nd_2O_3 et TiO_2 . Ces mélanges ont subi différentes calcinations allant de 700°C à 1300°C sous air durant 12 heures, et avec des rampes de montée et de descente fixées à $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Les poudres obtenues ont ensuite été caractérisées par diffraction de rayons X, au moyen d'un diffractomètre Ultima IV[®] de la marque Rigaku. L'ensemble des diffractogrammes a été enregistré pour des angles 2θ allant de 10° à 60° , avec un pas de $0,02^\circ$ et pour une vitesse d'acquisition de $0,5^\circ/\text{min}$.

La Figure II-1 montre les diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour les différentes températures considérées. Pour les températures les plus faibles, c'est-à-dire à 700°C et à 800°C , la phase $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ n'est pas encore formée et seules les raies de diffraction attribuées aux précurseurs oxydes de Nd_2O_3 et de TiO_2 peuvent être identifiées. À partir de 900°C , nous observons toujours la présence des raies attribuées aux deux précurseurs ; nous constatons toutefois l'apparition de raies de diffraction supplémentaires attribuées au composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. À la température de 1000°C , la phase $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ devient alors majoritaire ; la phase pure du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est obtenue pour une température de 1100°C . Lorsque la température augmente, c'est-à-dire pour 1200°C et 1300°C , on remarque que le diffractogramme obtenu reste inchangé par rapport à celui obtenu pour la synthèse réalisée à 1100°C . Les intensités diffractées ainsi que la largeur à mi-hauteur sont quasi-inchangées, la cristallinité ne s'améliore pas de façon significative. Nous pouvons observer que le composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

reste stable à très haute température. Les diffractogrammes obtenus à partir de 1100°C confirment que le composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallise dans la structure pérovskite en feuillets avec la maille monoclinique de groupe d'espace $P2_1$.

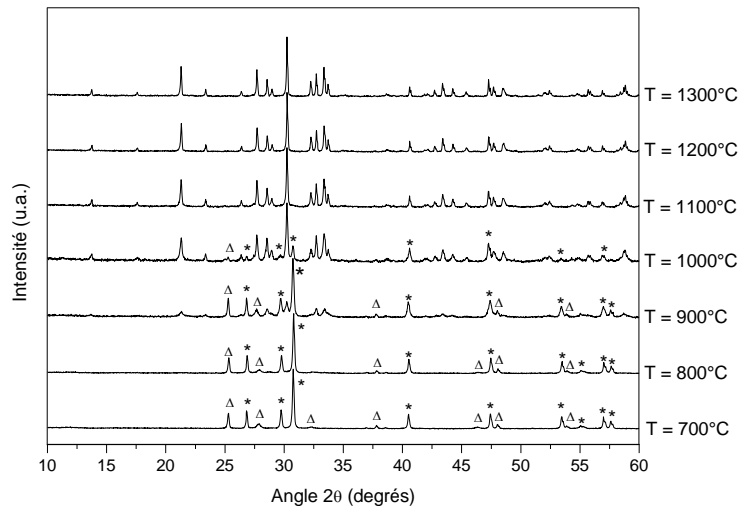


Figure II-1. Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour un mélange stœchiométrique [1 : 2] de Nd_2O_3 et TiO_2 soumis à différentes températures de recuit allant de $T = 700^\circ\text{C}$ à $T = 1300^\circ\text{C}$; * correspond à l'oxyde Nd_2O_3 , Δ correspond à l'oxyde TiO_2 et les raies non-indexées correspondent à l'oxyde $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Des études similaires réalisées sur les composés $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ indiquent des comportements analogues et les mêmes conclusions en termes de température de calcination peuvent être tirées. Cette température de 1100°C a donc été choisie afin d'obtenir les phases pures de type La_2 -, Pr_2 -, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à structure pérovskite en feuillets.

L'étude de la température de calcination des précurseurs oxydes a également été menée pour les composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec Ln allant de Sm à Lu (structure pyrochlore/cubique). Les diffractogrammes obtenus pour un mélange stœchiométrique [1 : 2] en précurseurs Sm_2O_3 et TiO_2 calciné à différentes températures, sont présentés sur la Figure II-2. Pour de faibles températures (de 700°C à 900°C), un mélange des précurseurs d'oxydes Sm_2O_3 et TiO_2 est observé. À $T = 1000^\circ\text{C}$, la phase $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ commence à se former, elle coexiste avec les oxydes précurseurs dont quelques raies de diffraction sont encore visibles. Afin d'obtenir la cristallisation complète d'une phase pure de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, la température de calcination doit être fixée à 1100°C .

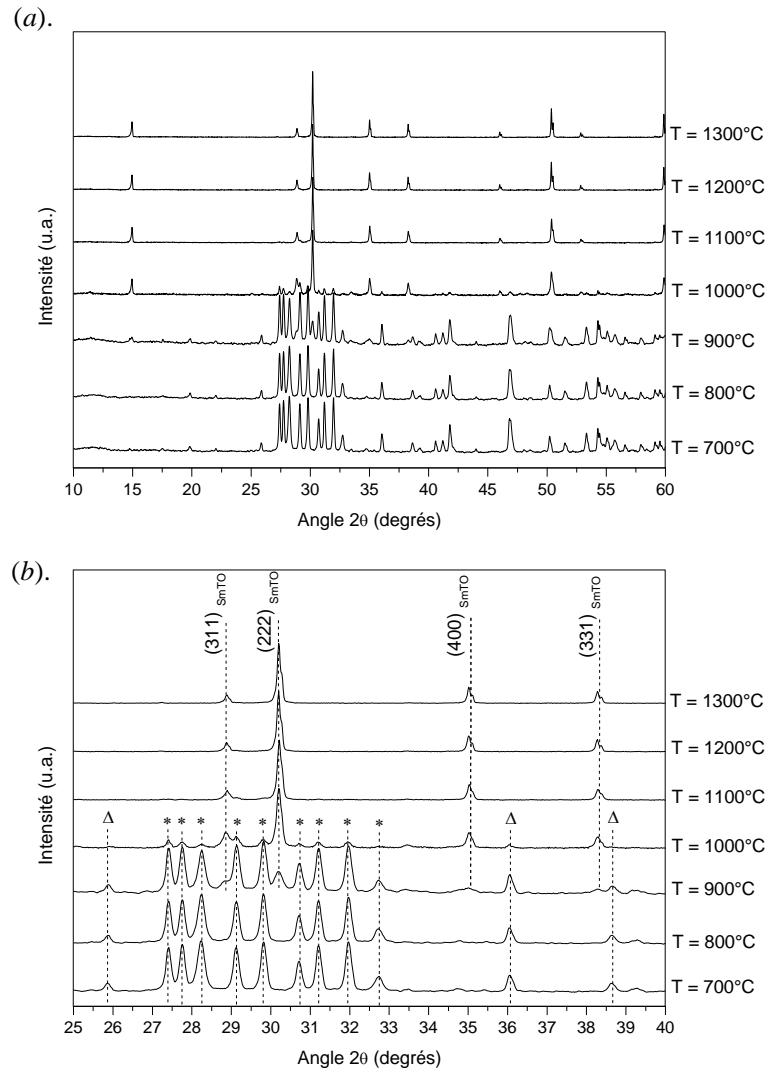


Figure II-2. Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour un mélange stœchiométrique [1 : 2] de Sm_2O_3 et TiO_2 soumis à différentes températures de recuit allant de $T = 700^\circ\text{C}$ à $T = 1300^\circ\text{C}$; * correspond à l'oxyde Sm_2O_3 , Δ correspond à l'oxyde TiO_2 et SmTO correspond aux raies de l'oxyde $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

À l'instar des résultats obtenus dans le cas des composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Pr et Nd) à structure pérovskite en feuillets, on constate que les oxydes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = Sm à Lu) à structure pyrochlore cubique peuvent également être obtenus à partir d'une température de calcination fixée à 1100°C .

En conclusion, la température optimale pour la synthèse des titanates de lanthanides est de 1100°C . Nous avons donc naturellement choisi cette température de calcination pour notre protocole de synthèse. Ce protocole est présenté sur la Figure II-3. À l'issue de cette étape, les poudres sont broyées une troisième et dernière fois avant d'être mises en forme à l'aide d'une presse uni-axiale (2 tonnes/cm²). On obtient alors des pastilles dont le diamètre est égal à 2,54 cm (1 pouce). Celles-ci subissent enfin une étape de frittage réalisée sous air à la température de 1300°C pendant 12 heures.

Les cibles sont de nouveau caractérisées par diffraction de rayons X afin de confirmer la présence unique de la phase souhaitée.

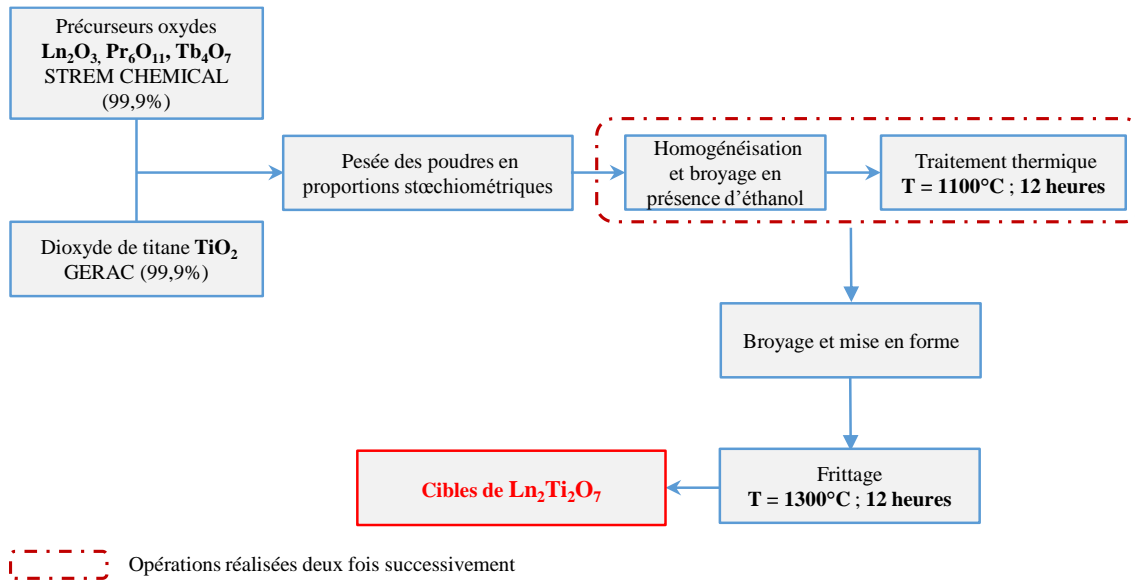


Figure II-3. Présentation schématique du processus de préparation par réaction solide-solide des cibles des composés du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ destinées aux dépôts de couches minces par ablation laser.

Ce frittage à haute température nous permet ici d'obtenir des cibles denses (compacité de 90%), capables de résister durablement aux impulsions laser.

I.1. Étude fine des propriétés structurales des poudres de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = La à Lu)

Les oxydes de formule $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanide) sont issus de la famille des composés $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ pour lesquels $n = 4$ ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$) ; A est un lanthanide et B le titane. Comme nous l'avons vu au cours du Chapitre I, ces composés présentent sous forme massive deux types de structures dont la stabilité dépend du rapport des rayons ioniques $r_{\text{Ln}^{3+}}/r_{\text{Ti}^{4+}}$. La Figure II-4 reporte les valeurs des rapports $r_{\text{Ln}^{3+}}/r_{\text{Ti}^{4+}}$ pour l'ensemble des lanthanides. Les rapports des rayons ioniques ont été calculés pour chaque oxyde $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à partir des valeurs théoriques des rayons ioniques des cations Ln^{3+} en coordination (VIII) définis par Shannon et al. [6] et en considérant le rayon ionique du cation Ti^{4+} égal à 0,605 Å. La figure reporte également la limite de stabilité des structures pérovskites en feuillets/monoclinique et pyrochlore/cubique. Ainsi, pour un rapport des rayons ioniques $r_{\text{Ln}^{3+}}/r_{\text{Ti}^{4+}}$ supérieur à 1,78 [7], les composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = La à Nd) cristallisent dans une maille monoclinique de groupe d'espace $P2_1$, alors que pour un rapport des rayons ioniques $r_{\text{Ln}^{3+}}/r_{\text{Ti}^{4+}}$ compris entre 1,46 et 1,78 (Ln = Sm à Lu) une structure du type pyrochlore/cubique et de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ est privilégiée.

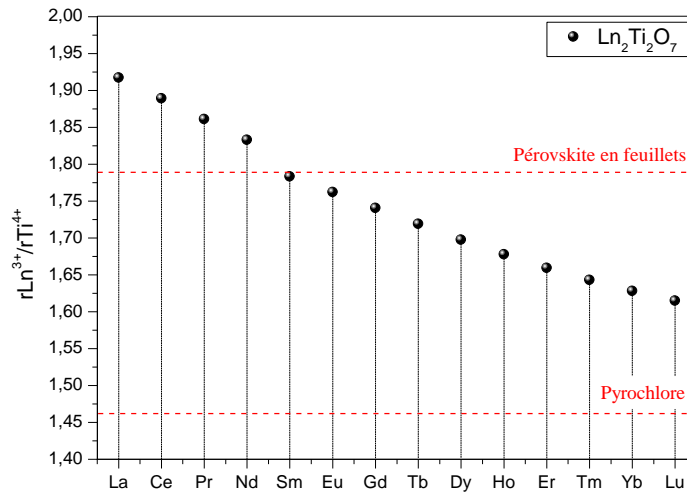


Figure II-4. Valeurs des rapports $r_{\text{Ln}^{3+}}/r_{\text{Ti}^{4+}}$ pour Ln^{3+} allant de La^{3+} à Lu^{3+} et limite de stabilité des structures pérovskite en feuillets/monoclinique et pyrochlore/cubique.

Afin de *i*) confirmer les résultats précédemment obtenus concernant la nature de la phase formée ainsi que la limite de stabilité attendue et *ii*) déterminer les paramètres structuraux exacts des composés que nous avons synthétisés, nous avons décidé de mener une étude structurale fine sur les composés élaborés par réaction solide-solide. Ainsi, les paramètres de maille expérimentaux pourront être pris en compte afin de déterminer les désaccords de maille utiles dans la suite de ce manuscrit.

1.1.1 Cas de poudres de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $\text{Ln} = \text{La}$ à Nd

Pour les rayons ioniques les plus importants (Ln = La à Nd), les diagrammes de rayons X obtenus confirment clairement que les composés $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ synthétisés cristallisent bien dans la structure pérovskite en feuillets/monoclinique de groupe d'espace $P2_1$ attendue (Figure II-5 (a) et Figure II-5 (b)).

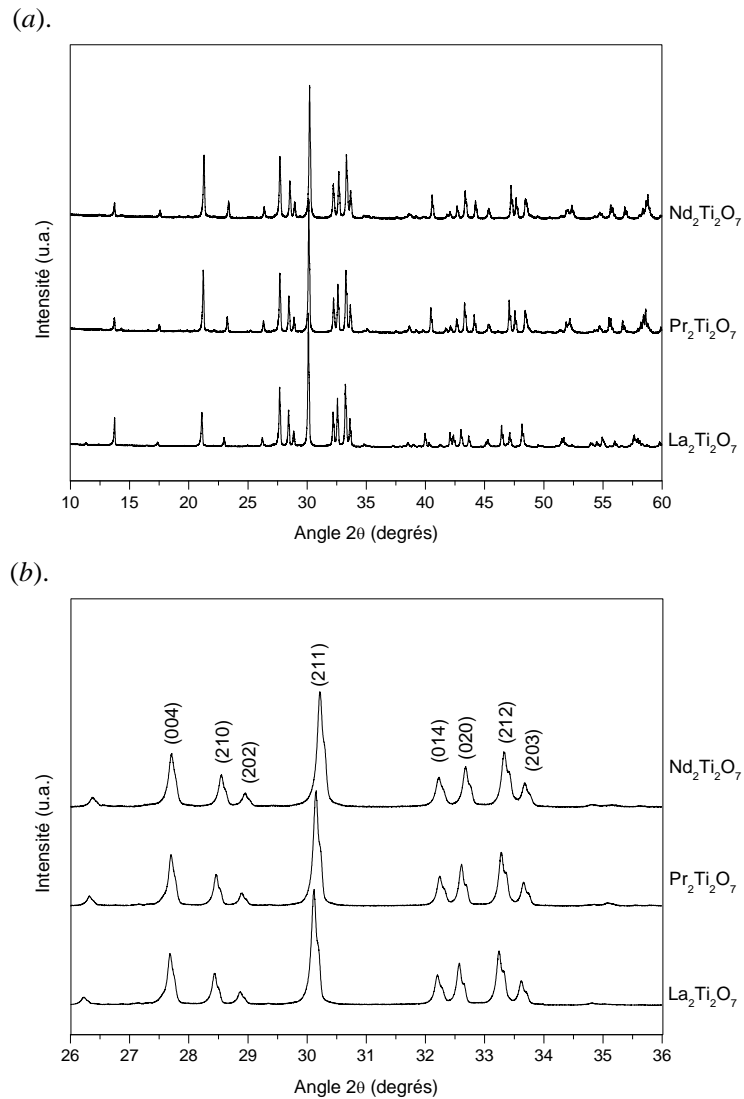


Figure II-5. Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour les poudres de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ synthétisées par voie solide-solide à 1100°C sous air. Les diffractogrammes de la figure (b) sont les mêmes que ceux de la figure (a) hormis qu'ils sont présentés entre 26° et 36° afin de mieux distinguer les raies de diffractions dans cette gamme d'angles.

Les paramètres de maille de ces composés ont été déterminés en utilisant le logiciel *Unit Cell* [8] (Tableau II-1). Ce programme permet en fait d'affiner des paramètres de maille d'un composé à partir des données de diffraction de rayons X obtenues sur poudre. Les paramètres de maille sont déterminés en se basant sur l'accord entre les valeurs des angles 2θ calculées et les positions des plans (hkl) théoriques correspondantes. Nous pouvons alors observer que les paramètres de maille a et b , ainsi que le volume global V des mailles des composés $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, diminuent lorsque la taille du rayon ionique du cation Ln^{3+} diminue ($r_{\text{La}^{3+}} > r_{\text{Pr}^{3+}} > r_{\text{Nd}^{3+}}$), alors que la valeur de paramètre c reste quant à elle quasi constante. Ce phénomène peut s'expliquer, pour le paramètre c , par la présence au sein de ces structures pérovskite en feuillets, de zones libres positionnées entre les feuillets (zones inter-feuillets) capables d'amortir et de compenser les éventuelles modifications structurales suivant l'axe \vec{c} .

Tableau II-1. Valeurs des paramètres de maille expérimentaux des composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = La à Nd) à structure pérovskite en feuillets déterminées en utilisant le logiciel Unit Cell [8].

$\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
	$a = 7,8091(9) \text{ \AA}$	$a = 7,7104(0) \text{ \AA}$	$a = 7,6745(4) \text{ \AA}$
Paramètres de	$b = 5,5467(4) \text{ \AA}$	$b = 5,4868(3) \text{ \AA}$	$b = 5,4661(1) \text{ \AA}$
maille (groupe	$c = 13,0080(7) \text{ \AA}$	$c = 13,0031(4) \text{ \AA}$	$c = 13,0048(9) \text{ \AA}$
d'espace $P2_1$)	$\beta = 98,6295(3)^\circ$	$\beta = 98,5240(3)^\circ$	$\beta = 98,4394(7)^\circ$
	$V = 557,072(6) \text{ \AA}^3$	$V = 544,030(0) \text{ \AA}^3$	$V = 539,645(2) \text{ \AA}^3$

En se référant aux données disponibles dans la littérature, nous confirmons que les valeurs obtenues dans cette étude sont en accord avec celles qui sont publiées [9-13]. Par ailleurs, il est à noter que le composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallise également dans une structure pérovskite en feuillets, mais que celui-ci ne peut pas être obtenu par le protocole de synthèse décrit ci-dessus. En effet, la stabilisation du cation Ce^{3+} nécessite de travailler sous une atmosphère hautement réductrice (calcination sous H_2 par exemple). Néanmoins, une cible d'un mélange stœchiométrique de $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2$ sera réalisée afin d'étudier la possibilité de synthétiser la phase $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ par ablation laser pulsé en contrôlant la pression dans l'enceinte durant le dépôt.

1.1.2 Cas de poudres de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec Ln = Sm à Lu

Pour des rayons ioniques de plus petite taille, c'est-à-dire Ln = Sm à Lu, les oxydes obtenus cristallisent dans une structure pyrochlore/cubique de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ [7]. La Figure II-6 montre les diffractogrammes obtenus sur les poudres de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = Sm à Lu) synthétisées.

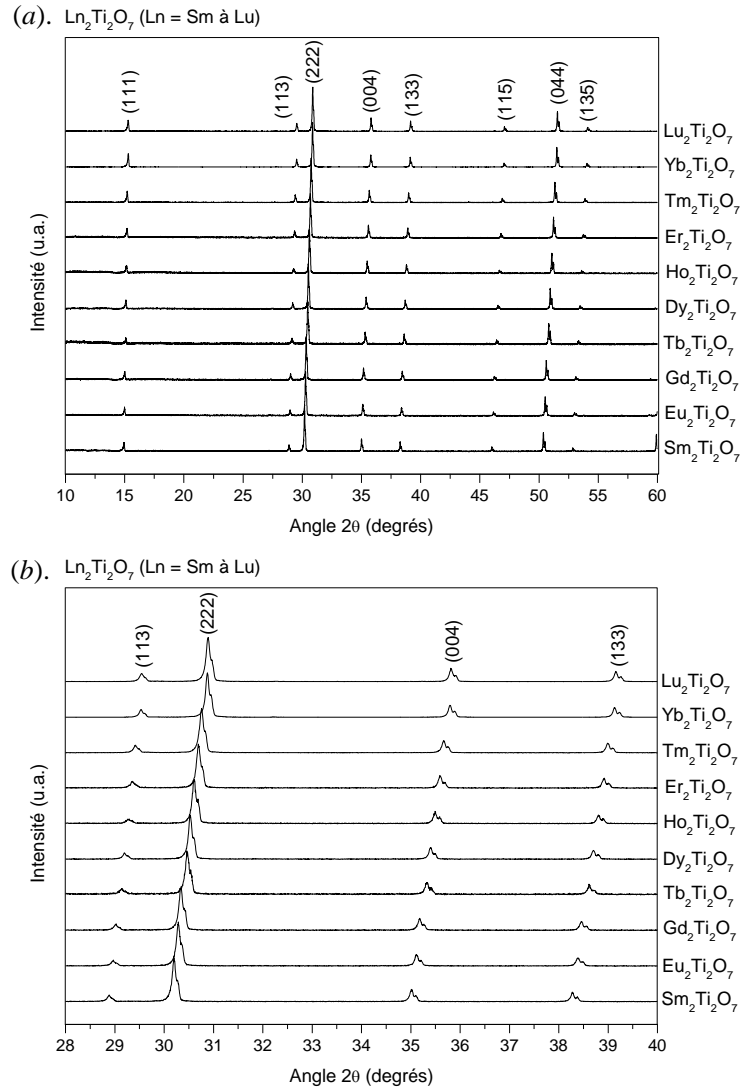


Figure II-6. Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour des poudres des composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec Ln = Sm à Lu ; (a) diffractogrammes obtenus pour des angles 2θ allant de 10° à 60° , (b) diffractogrammes présentés sur une plage d'angle 2θ réduite (de 28° à 40°).

Nous pouvons observer que ces diagrammes de diffraction de rayons X présentent plusieurs raies de diffraction pouvant toutes être indexées à partir de la phase pyrochlore/cubique $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Notons par ailleurs que la position de ces raies de diffraction évolue comme attendu, de façon linéaire avec la diminution de la taille du rayon ionique de l'ion Ln^{3+} considéré (Figure II-6 (b)). Les paramètres de maille de chacun de ces composés ont ensuite été déterminés en utilisant le logiciel *Unit Cell* [8] et sont présentés dans le Tableau II-2.

Tableau II-2. Valeurs des paramètres de maille des composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = Sm à Lu) à structure pyrochlore cubique déterminées en utilisant le logiciel Unit Cell [8].

$\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
Paramètres de maille (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$)	$a = 10,2334(6) \text{ \AA}$ $V = 1071,685(7) \text{ \AA}^3$	$a = 10,2056(9) \text{ \AA}$ $V = 1062,983(6) \text{ \AA}^3$	$a = 10,1862(0) \text{ \AA}$ $V = 1056,907(8) \text{ \AA}^3$	$a = 10,1503(2) \text{ \AA}$ $V = 1045,776(5) \text{ \AA}^3$	$a = 10,1184(1) \text{ \AA}$ $V = 1035,943(8) \text{ \AA}^3$
$\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
Paramètres de maille (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$)	$a = 10,1004(1) \text{ \AA}$ $V = 1030,425(9) \text{ \AA}^3$	$a = 10,0774(4) \text{ \AA}$ $V = 1023,413(5) \text{ \AA}^3$	$a = 10,0518(6) \text{ \AA}$ $V = 1015,637(7) \text{ \AA}^3$	$a = 10,0319(1) \text{ \AA}$ $V = 1009,603(9) \text{ \AA}^3$	$a = 10,0190(4) \text{ \AA}$ $V = 1005,724(1) \text{ \AA}^3$

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de la littérature [14-16]. Ces valeurs de paramètres de maille obtenus pourront être utilisées dans la suite de ce travail afin de déterminer les désaccords de maille dans le cadre de nos travaux menés sur les couches minces.

I.2. Etude spectroscopique des poudres de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Afin d'obtenir de plus amples informations sur les propriétés structurales de nos composés, nous avons également entrepris des études par spectroscopie Raman. Pour cela, les poudres $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanide) ont été caractérisées au moyen d'un spectromètre DILOR (XY-800)[®] de la société Horiba-JobinYvon équipé d'un LASER argon crypton. La longueur d'onde de la source employée est de 514 nm (vert) et sa puissance est fixée à 17 mW. L'ensemble des spectres a été enregistré entre 70 cm^{-1} et 4500 cm^{-1} (516 nm et 670 nm), pour un temps d'acquisition de 10 secondes.

La Figure II-7 présente les spectres Raman obtenus pour les poudres des composés $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; la zone entre 100 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} , agrandie, est présentée sur la Figure II-7 (b) pour un meilleur rendu. Les spectres Raman obtenus peuvent être interprétés en considérant deux zones distinctes : *i*) une première zone allant de 70 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} , correspondant à l'information Raman, nous renseigne sur la structure du matériau analysé et *ii*) une seconde zone comprise entre 1000 cm^{-1} et 4500 cm^{-1} , nous informe sur les propriétés de luminescence du matériau considéré. Ces propriétés seront d'ailleurs discutées dans la suite de ce chapitre au paragraphe II.3.

Tout d'abord, nous observons que les trois spectres présentés sont similaires. Ces composés sont donc isostructuraux ce qui est en accord avec les résultats obtenus par diffraction de rayons X. Néanmoins, une identification précise des pics et une interprétation complète de ces spectres reste délicate. En effet, la structure complexe de ces composés donne lieu à de nombreux modes de vibration. La structure monoclinique $P2_1$ dans laquelle cristallisent ces composés comprend 22

positions atomiques par maille et donne accès à près de 132 modes de vibrations [17]. De plus, ce nombre important de modes de vibration laisse apparaître la possibilité d'observer de nombreux chevauchement de raies. Toutefois, une attribution probable de certaines raies a été annoncée par Krishnankutty *et al.* [18]. Ainsi les raies observées à environ 615 cm^{-1} et à 800 cm^{-1} ont été attribuées aux vibrations A_{1g} et B_{2g} du TiO_2 (Figure II-7).

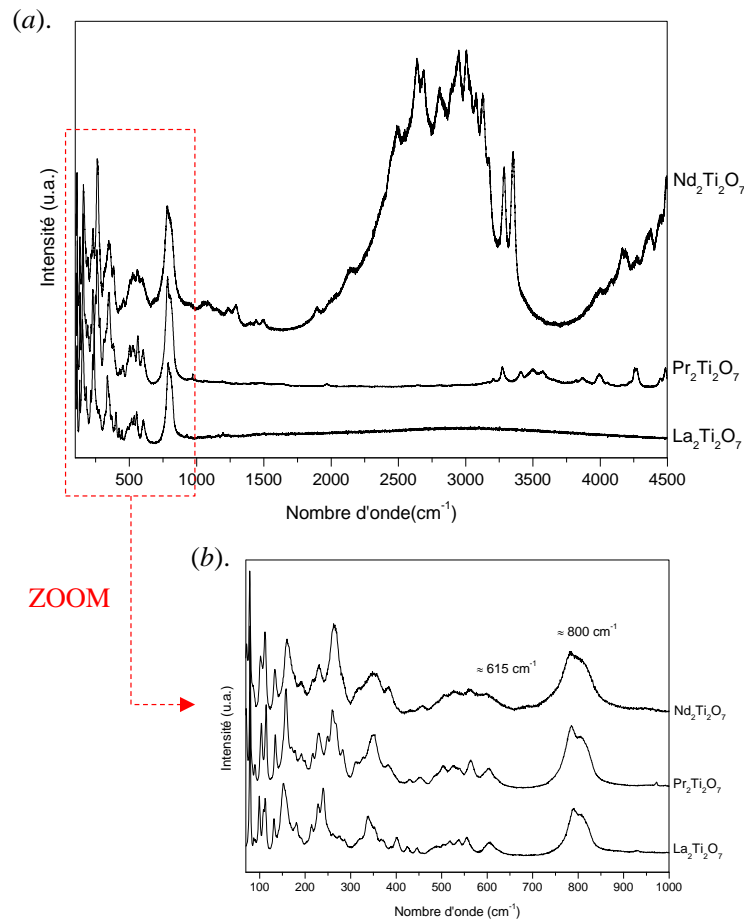


Figure II-7. Spectres Raman obtenus pour des poudres de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Pr et Nd) enregistrés sur une zone allant (a) de 70 cm^{-1} à 4500 cm^{-1} et (b) de 70 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} .

Dans le but d'identifier plus précisément certains modes de vibration intervenant dans le cadre de nos composés à structure pérovskite en feuillets, nous avons enregistré le spectre infrarouge (IR) d'une poudre de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Ce spectre IR a été obtenu au moyen d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier IR Prestige-21[®] de la marque Shimadzu et a été enregistré sur une gamme allant de 500 cm^{-1} à 1500 cm^{-1} . Les Figure II-8 (a) et Figure II-8 (b) présentent respectivement les spectres IR et Raman obtenus sur notre échantillon de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Bien que les raies observées puissent présenter de légers déplacements, les spectres IR et Raman enregistrés sur notre échantillon possèdent un profil semblable à ceux observés dans la littérature [9, 18].

Comme l'illustre la Figure II-8 (a), le spectre IR du composé $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présente une bande intense de vibration visible pour une valeur proche de 550 cm^{-1} . Cette large bande est attribuée aux modes de déformation des octaèdres $[\text{TiO}_6]$ engendrés par la modification de l'angle au sein de la liaison $\text{O}_{\text{II}}\text{-Ti-O}_{\text{I}}$ [19]. Le pic de vibration observé à 631 cm^{-1} ainsi que ceux observés entre 750 cm^{-1} et 807 cm^{-1} peuvent être attribués aux vibrations de la liaison Ti-O [9]. En ce qui concerne le spectre Raman enregistré sur la poudre de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Figure II-8 (b)), les raies de vibrations observées avant la valeur 490 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de la liaison Pr-O [9, 20, 21]. Les raies mesurées au-delà de cette valeur, c'est-à-dire entre 490 cm^{-1} et 558 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations des octaèdres $[\text{TiO}_6]$. Ces raies Raman correspondent d'ailleurs aux bandes observées sur le spectre IR autour de la valeur de 550 cm^{-1} . Les raies obtenues à 606 cm^{-1} et entre 785 cm^{-1} et 808 cm^{-1} sur le spectre Raman correspondent quant à elles aux bandes observées aux valeurs de 631 cm^{-1} et 750 cm^{-1} sur le spectre IR et sont attribuées aux vibrations liées aux liaisons Ti-O présentes au cœur des octaèdres $[\text{TiO}_6]$ [18].

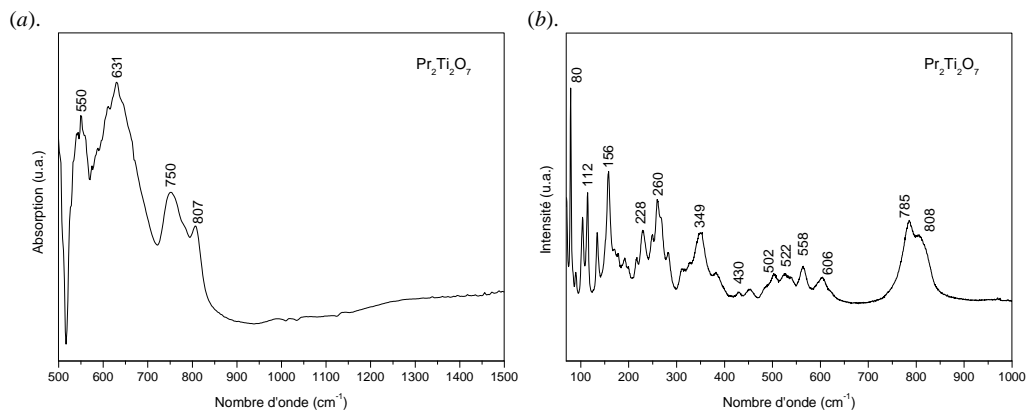


Figure II-8. Spectres (a) Infra-rouge et (b) Raman obtenus pour une poudre du composé $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Ces résultats sont en accord avec ceux reportés par Atuchin et *al.* [9]. Ils confirment que notre composé $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallise bien dans une structure monoclinique ; ils permettent également une identification précise des différents modes de vibration intervenant dans le composé $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. De plus, les composés $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ étant isostructuraux, les résultats présentés ci-dessus peuvent être étendus aux autres composés du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = La à Nd) à structure pérovskite en feuillets.

Les Figure II-9 (a) et Figure II-9 (b) montrent les spectres Raman obtenus pour les poudres des composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = Sm à Lu). Ces spectres peuvent être interprétés comme précédemment, en considérant deux zones bien distinctes. La première d'entre elles, enregistrée entre 70 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} correspond à l'information Raman liée à la structure de notre matériau. La seconde s'étend quant à elle de 1000 cm^{-1} à 4500 cm^{-1} et est caractéristique des propriétés de luminescence de nos composés. Celles-ci seront discutées au cours de la partie II.3 de ce chapitre.

Les spectres Raman enregistrés pour les composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = Sm à Lu) entre 70 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} sont présentés sur la Figure II-9 (b). Ces spectres présentent une allure similaire et sont caractéristiques de la structure pyrochlore/cubique [22]. En effet, tous ces composés sont isostructuraux et présentent des spectres Raman identiques. Ces résultats sont donc en accord avec ceux obtenus par diffraction de rayons X. Néanmoins, un léger déplacement des raies de vibration peut être observé en fonction de la nature du lanthanide. Par ailleurs, les travaux menés par Martos et *al.* [15], portant sur une étude structurale et spectroscopique du composé $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ indiquent que la présence des raies de vibration de fortes intensités observées sur nos spectres Raman aux valeurs proches de 310 cm^{-1} et 520 cm^{-1} est caractéristique de la bonne cristallisation sous la forme pyrochlore/cubique de nos échantillons.

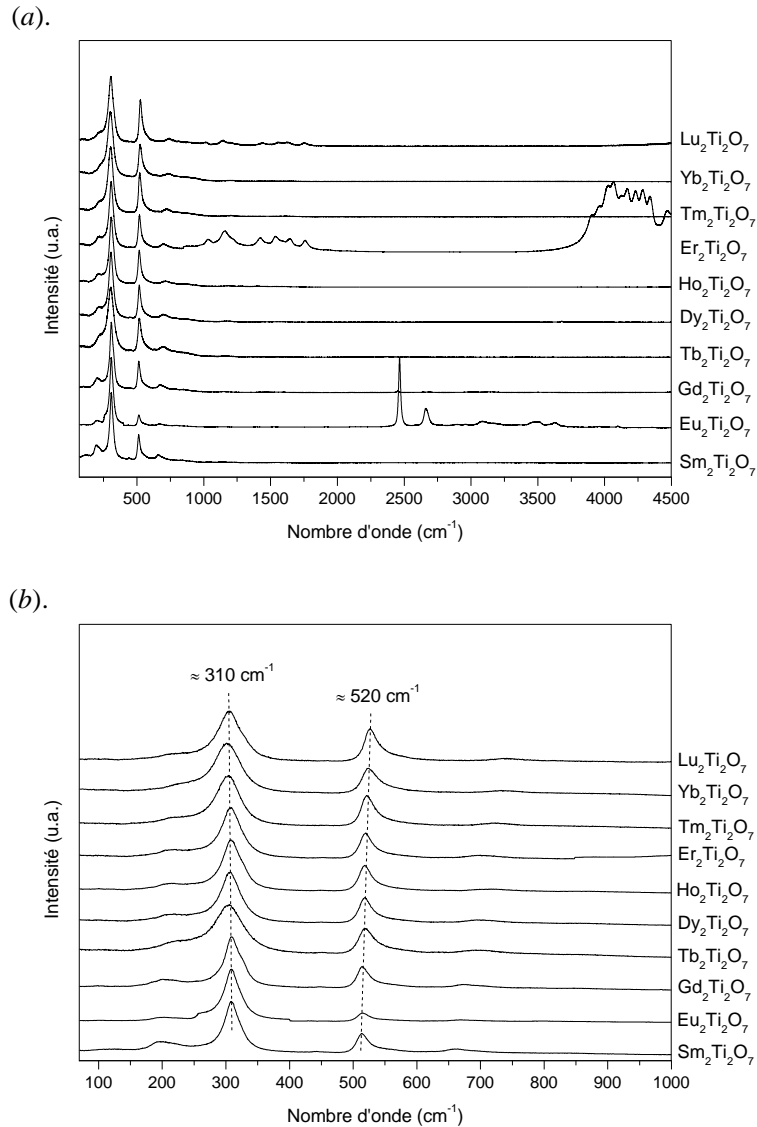


Figure II-9. Spectres Raman obtenus à partir de poudres des composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = Sm à Lu) enregistrés entre (a) 70 cm^{-1} et 4500 cm^{-1} ; (b) 70 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} .

Les caractérisations Raman effectuées sur nos échantillons nous ont permis dans un premier temps de mettre en évidence l'évolution structurale des composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Ces derniers cristallisent suivant deux types de structures en fonction de la taille du rayon ionique du cation Ln^{3+} . On distingue alors la structure pérovskite en feuillets/monoclinique et la structure pyrochlore/cubique. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment par diffraction de rayons X. Dans un second temps, cette étude menée par spectroscopie Raman nous a également permis d'identifier les principaux modes de vibrations des composés $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à structures pérovskite en feuillets. Enfin, les spectres Raman enregistrés à la longueur d'onde de 514 nm semblent mettre en évidence l'existence de phénomènes de luminescence pour quelques-uns de nos composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ que nous développerons dans la partie suivante.

I.3. Étude des propriétés de luminescence des poudres de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Comme nous l'avons vu à partir des spectres présentés précédemment, la spectroscopie Raman permet d'identifier de façon simultanée les informations liées à la structure du matériau analysé (zone avant 1000 cm^{-1}), mais également celles relevant des phénomènes de luminescence (zone au-delà de 1000 cm^{-1}). Ces phénomènes sont d'ailleurs clairement observables ici, pour les composés $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ou $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dont les spectres Raman ont été enregistrés à une longueur d'onde de 514 nm . En effet, contrairement aux raies correspondant à l'information Raman qui restent inchangées, les raies de vibration relatives aux phénomènes luminescents se déplacent tous de la même valeur lorsque la longueur d'onde est modifiée. C'est ce que nous avons vérifié en changeant la longueur d'onde de la source en passant de 514 nm (vert) à 488 nm (bleu). La Figure II-10 montre ainsi les spectres Raman obtenus pour le composé $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, dans la zone allant de 70 cm^{-1} à 4500 cm^{-1} . Les résultats obtenus montrent clairement le déplacement des raies présentes dans la zone allant de 2500 cm^{-1} à 4500 cm^{-1} , ce qui confirme bien que ces raies peuvent être attribuées aux propriétés de luminescence du composé $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. De plus, le déplacement observé au niveau des raies de vibration correspond précisément à la différence de longueur d'onde entre les deux sources Raman utilisées.

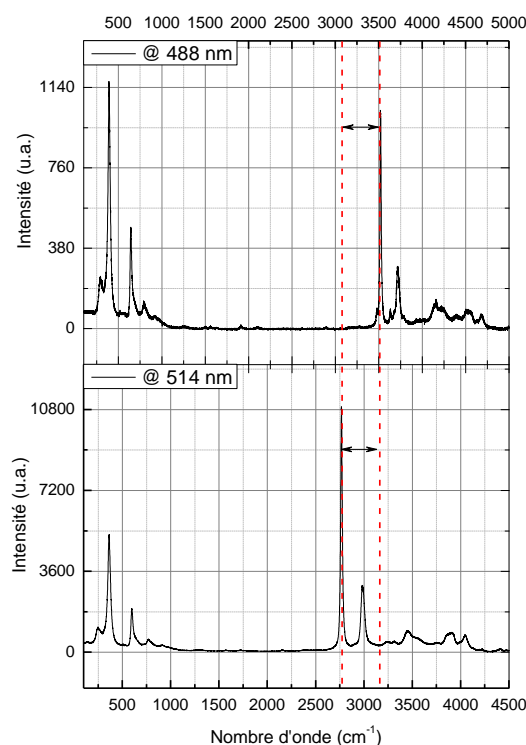


Figure II-10. Spectres Raman obtenus du composé $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ enregistrés avec une source de longueur d'onde égale à 488 nm (spectre du haut) et une source de longueur d'onde égale à 514 nm (spectre du bas).

La modification de la source Raman (longueur d'onde passant de 514 nm à 488 nm) nous a donc permis de mettre en évidence le caractère luminescent de l'oxyde $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Ce type de

comportement peut par ailleurs être extrapolé à d'autres composés possédant des propriétés de luminescence pour une excitation à 514 nm et appartenant à la famille $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec Ln = Pr, Nd, Tm... Ce résultat est intéressant et ouvre de nouvelles perspectives quant à l'exploitation du caractère multifonctionnel de ces composés et à l'utilisation de ceux-ci en tant que nouvelles sources de lumière colorée [14], comme matériaux actifs dans les afficheurs photoluminescents, ou bien encore comme capteurs UV.

Cette étude menée par spectroscopie Raman nous a permis de remplir un double objectif. D'une part, ces mesures Raman permettent de conforter les résultats précédemment obtenus par diffraction de rayons X et de confirmer qu'il existe une évolution structurale des oxydes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en fonction de la taille du rayon ionique du cation lanthanide Ln^{3+} . D'autre part, cette étude met également en évidence les propriétés de luminescence de quelques-uns des composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, lorsqu'ils sont irradiés à la longueur d'onde de 514 nm. Les bandes d'émission observées dans le domaine du visible ou IR sont dues à la présence de centres émetteurs (activateurs) au sein de la structure cristalline. Dans le cas présent, la luminescence est induite par la présence d'ions luminogènes issus de la famille des lanthanides. Les bandes d'émissions observées sont généralement fines et peu sensibles à l'environnement cristallographique car elles sont dues aux transitions électroniques possibles (règles de sélection) entre les orbitales 4f de l'ion Ln^{3+} considéré [23]. Cependant, l'intensité émise est sensible à la concentration du cation luminescent et passe généralement par un maximum. Ce seuil d'extinction (effet de « *quenching* ») au niveau de l'intensité de luminescence est dû à la présence de transitions non-radiatives entre les activateurs qui augmentent avec la concentration en ions Ln^{3+} [24, 25]. Ainsi, pour obtenir un matériau luminophore, il faut un matériau hôte à large band-gap (isolant) tel que $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dans lequel il est possible d'introduire des ions luminogènes tels que Ln = Pr^{3+} à Lu^{3+} . C'est pourquoi dans la suite de ce travail, nous allons nous intéresser aux solutions solides de $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ afin de déterminer à la fois les limites de solubilité et leurs possibles propriétés de luminescence.

II. Solutions solides du type $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ – Substitution sur le site A

II.1. Étude structurale des solutions solides du type $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Les poudres des solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanide) étudiées dans la suite de ce travail ont été préparées par réaction solide-solide suivant le même protocole de synthèse que celui décrit dans la partie I.1. Ces solutions solides ont été préparées pour différentes compositions avec x allant de 0 à 1. Chacune de ces poudres a été caractérisée par diffraction de rayons X au moyen d'un diffractomètre Ultima IV[®] de la marque Rigaku. Au vu du nombre important d'échantillons analysés, nous nous limiterons dans cette partie à une étude détaillée de deux familles de solutions solides

particulières que sont les familles $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Nous présenterons ensuite les limites de solubilité obtenues pour chacune de nos solutions solides.

II.1.1 La solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ – cas des composés iso-structuraux

Les Figure II-11 (a) et Figure II-11 (b) montrent des diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour les solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec x variant de 0 à 1. Ceux-ci nous permettent de montrer que ces diffractogrammes présentent une évolution progressive de la position des raies (hkl) (avec h et $k \neq 0$) en fonction du taux de substitution x, alors que la position des raies (00l) n'évolue quasiment pas. L'évolution progressive des angles de diffraction des raies (hkl) avec x obéit à une loi de Vegard, qui traduit l'existence d'une solution solide [26]. Notons par ailleurs que cette solution solide est complète, c'est-à-dire que la substitution du lanthane par le praséodyme est totale. Ces solutions solides conduisent ainsi à l'existence d'une structure pérovskite en feuillets et cristallisent dans une maille monoclinique de groupe d'espace $P2_1$. Des conclusions similaires ont déjà pu être formulées au cours de précédents travaux menés au laboratoire par Shao et al. [27] et portant sur l'étude de solutions solides du type $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ synthétisées par la méthode sol-gel.

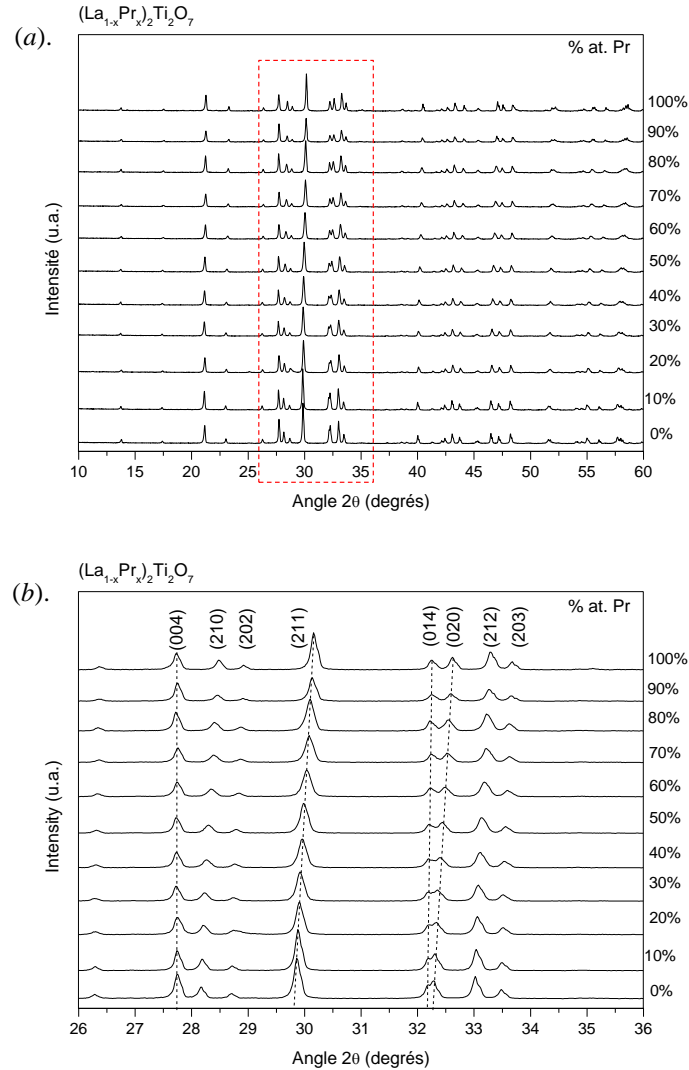


Figure II-11. Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour les solutions solides de $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pour x variant de 0 à 1 ; (a) pour 2θ allant de 10° à 60° , (b) pour 2θ variant de 26° à 36° .

Le décalage progressif des raies de diffraction en fonction du taux de substitution x , traduit une variation significative des paramètres de maille a et b , alors que le paramètre c reste quasi constant. L'affinement des paramètres de maille a été réalisé pour l'ensemble des solutions solides en utilisant le logiciel *Unit Cell* [8]. La Figure II-12 montre l'évolution des paramètres de maille des solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pour x variant de 0 à 1, pour lesquelles nous pouvons observer une variation du paramètre a de $7,8091(9) \text{ \AA}$ à $7,7104(0) \text{ \AA}$ et du paramètre b de $5,5467(4) \text{ \AA}$ à $5,4868(3) \text{ \AA}$. Ces valeurs conduisent à une variation du volume global de la maille V de $557,072(6) \text{ \AA}^3$ à $554,030(0) \text{ \AA}^3$. En revanche, les paramètres de maille c ainsi que les angles β ne varient que très sensiblement. Le paramètre c et l'angle β sont alors compris entre $13,0080(7) \text{ \AA}$ et $13,0031(4) \text{ \AA}$ et $98,6295(3)^\circ$ et $98,5240(3)^\circ$, respectivement [28].

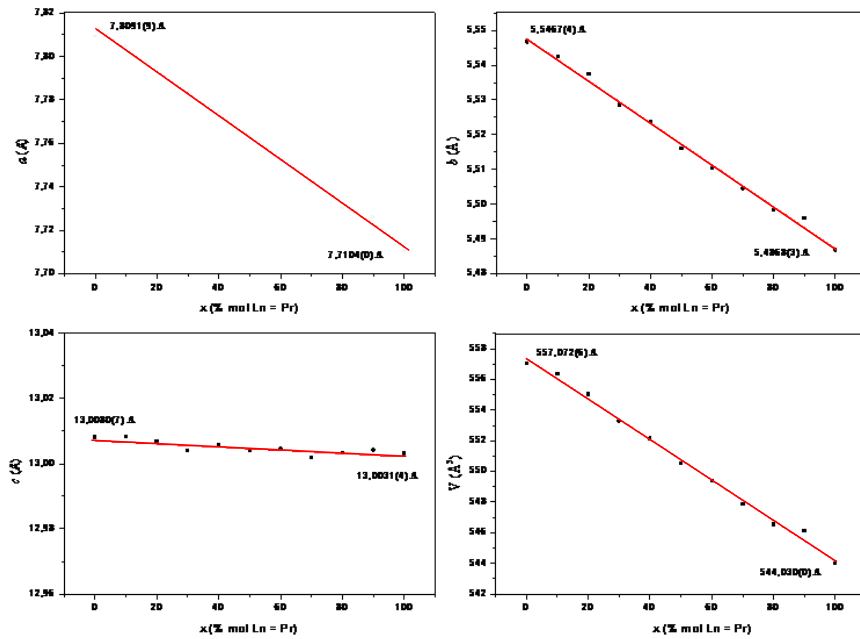


Figure II-12. Evolution des paramètres de maille des solutions solides de $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pour x variant de 0 à 1.

La diminution des paramètres de maille a et b , ainsi que du volume global de la maille V lorsque x augmente est en accord avec la valeur plus petite du rayon ionique de l'ion lanthanide Pr^{3+} par rapport à celui de l'ion La^{3+} ($r\text{La}^{3+} = 1,160 \text{ \AA}$ et $r\text{Pr}^{3+} = 1,109 \text{ \AA}$) [6].

D'un point de vue structural, la diminution des paramètres de maille a et b peut s'expliquer en tenant compte de la structure pérovskite en feuillets de ces composés. En effet, cette structure est décrite par l'enchaînement infini d'octaèdres $[\text{TiO}_6]$ liés entre eux par les sommets suivant les axes \vec{a} et \vec{b} . Une diminution de la taille des cations lanthanides Ln^{3+} au sein de ces cages pérovskites conduit à une diminution des paramètres de maille a et b . En ce qui concerne le paramètre de maille c , dont la valeur reste quasi constante, ceci s'explique en considérant que la structure est composée de feuillets constitués de quatre plans d'octaèdres $[\text{TiO}_6]$ liés par les sommets et séparés les uns des autres par une distance d'environ $2,3 \text{ \AA}$. Cette distance « inter-feuillets » serait alors suffisamment grande pour amortir la variation de la taille du lanthanide [27].

II.1.2 La solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ – cas des oxydes à structure différente

La Figure II-13 montre les diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec x variant de 0 à 1. Comme nous l'avons vu dans le cas de la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, les diffractogrammes mettent en évidence un déplacement progressif des raies de diffraction en fonction de la variation du taux de substitution x . Cependant, nous constatons que ce

déplacement est perturbé et que des raies de diffraction supplémentaires apparaissent à partir de la valeur x égale 0,8. Sachant que le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallise dans une structure pérovskite en feuillets/monoclinique alors que le composé $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallise dans une structure pyrochlore/cubique, ces résultats nous indiquent que la substitution du lanthane (La) par le samarium (Sm) dans la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, sans changement de structure, est possible pour un taux de substitution compris entre $x = 0$ et $x = 0,7$. Au-delà de cette composition, la structure pyrochlore apparait, il y a alors pour $x = 0,8$ et $x = 0,9$ coexistence de deux phases : pérovskite en feuillets et pyrochlore. En revanche, pour la valeur $x = 1$, on obtient la phase pyrochlore uniquement.

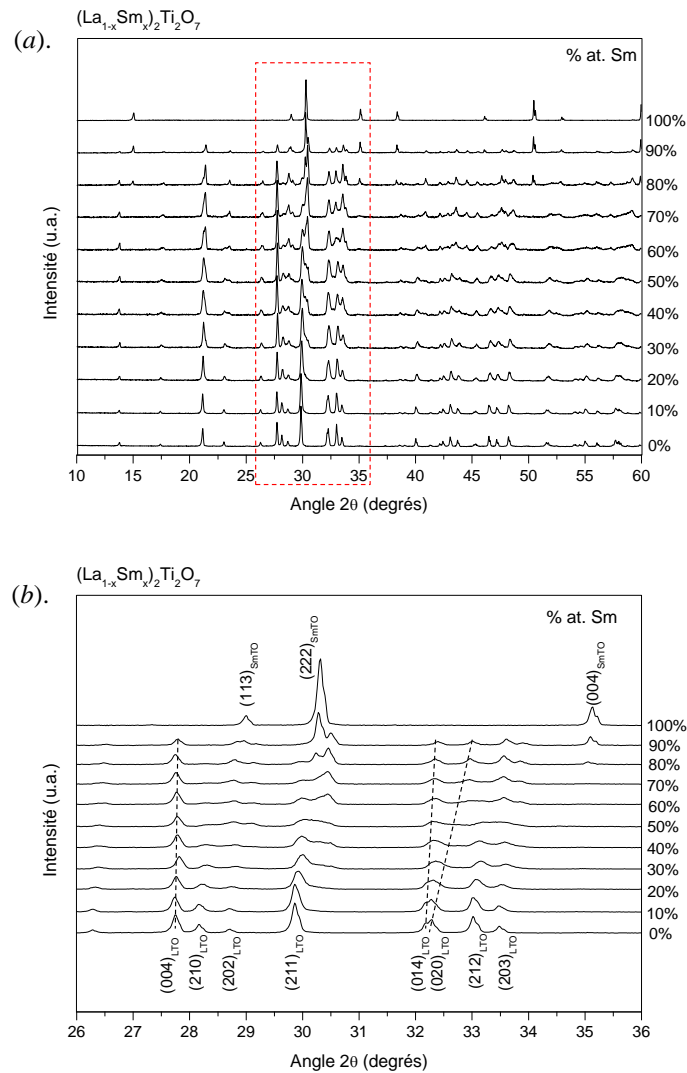


Figure II-13. Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour les solutions solides de $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pour x variant de 0 à 1 ; (a) 2θ varie de 10° à 60° , (b) 2θ varie de 26° à 36° .

A l'instar de ce que nous avons observé pour les raies de la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, nous constatons que les positions angulaires des raies de diffraction attribuées à la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ évoluent de manière progressive suivant la valeur de x , lorsque celle-ci est comprise entre $x = 0$ et $x = 0,7$. Les affinements des paramètres de maille réalisés au moyen du logiciel *Unit Cell* [8]

traduisent des variations significatives des paramètres a et b alors que les paramètres c et β restent quasi constants (Figure II-14).

Ainsi lorsque x varie entre 0 et 0,7, nous observons que le paramètre a varie de 7,8091(9) Å à 7,6645(6) Å, le paramètre b évolue de 5,5467(4) Å à 5,4563(2) Å et que le volume global de la maille V passe de 557,072(6) Å³ à 537,398(8) Å³. En revanche les paramètres c et β évoluent peu en passant respectivement de 13,0080(7) Å à 13,0008(7) Å et de 98,6995(3)° à 98,7078(3)°.

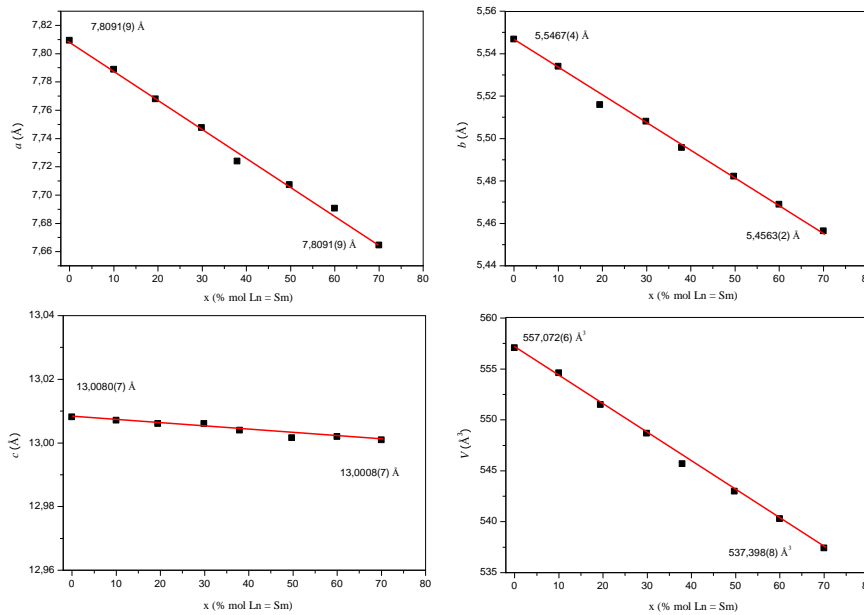


Figure II-14. Evolution des paramètres de maille des solutions solides de $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pour x variant de 0 à 0.7.

L'évolution des paramètres de maille pour la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, lorsque $0 \leq x \leq 0,7$ s'explique comme dans le cas de la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ par les tailles relatives des cations ($r\text{La}^{3+} = 1,160$ Å et $r\text{Sm}^{3+} = 1,079$ Å) [6].

En conclusion, cette étude structurale montre qu'il est possible d'obtenir par réaction solide-solide une solution solide du type $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en réalisant la substitution du lanthane par le samarium. Nous pouvons également noter qu'à la différence de la solution solide complète obtenue pour $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ n'est que partielle, avec un taux de substitution de $x = 0,7$.

II.1.3 Limite de solubilité des solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec Ln = Pr à Lu

La Figure II-15 regroupe sous forme d'un histogramme les limites de solubilité obtenues pour l'ensemble des solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à structure pérovskite en feuillets avec Ln allant de

Pr à Lu. Ces résultats montrent que des poudres de solutions solides du type $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = Pr à Lu) peuvent être synthétisées par réaction solide-solide en réalisant la substitution du lanthane par un autre lanthanide (allant de Pr à Lu). Néanmoins, nous constatons que seules deux solutions solides complètes ont été obtenues : lors de la substitution du lanthane par le praséodyme (Pr) et par le néodyme (Nd). Toutes les autres solutions solides ne sont en effet que partielles. Ce comportement n'est pas surprenant sachant que les composés La_2 -, Pr_2 - et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sont iso-structuraux avec une structure pérovskite en feuillets, alors que les composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec Ln = Sm à Lu cristallisent plutôt dans une structure pyrochlore/cubique. En ce qui concerne les solutions solides partielles, nous pouvons constater que les limites de solubilité évoluent en fonction de l'ion lanthanide et que le taux de substitution de l'ion La^{3+} diminue lorsque la taille du rayon ionique du cation Ln^{3+} introduit dans la matrice de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ diminue. Le taux d'insertion obtenu diminue alors de façon significative. En effet, on observe que le taux de substitution est de 70 % dans le cas de l'ion Sm^{3+} alors qu'il n'atteint que 20 % dans le cas de l'ion Eu^{3+} . Au-delà de cette valeur, le pourcentage d'insertion en ion Ln^{3+} dans le $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ diminue encore de façon progressive pour atteindre un taux d'insertion égal à environ 2 % dans le cas des ions Lu^{3+} .

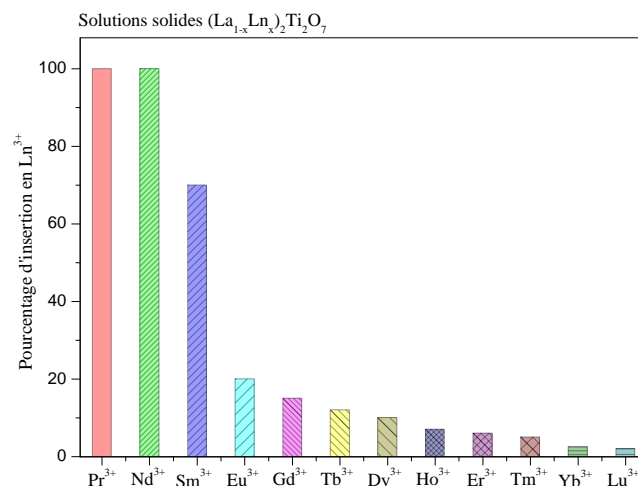


Figure II-15. Représentation graphique de l'évolution de la limite de solubilité des solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec Ln = Pr à Lu à structure pérovskite en feuillets.

Les valeurs de limites de solubilité déterminées expérimentalement et présentées ci-dessus nous montrent qu'il est donc possible de synthétiser par réaction solide-solide des solutions solides du type $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à structure pérovskite en feuillets, et ce, pour de nombreuses compositions. Toutefois, les taux de substitution obtenus expérimentalement peuvent être confrontés aux valeurs théoriques obtenues pour les mêmes solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec Ln = Ce à Lu et déterminées par calcul en considérant le rapport de rayons ioniques $r(\text{Ln}^{3+})/r(\text{Ti}^{4+})$ (Figure II-16). L'ensemble de ces valeurs théoriques a été calculé à partir des valeurs des rayons ioniques déterminées

par Shannon et *al.* [6] Ainsi, nous avons pu tracer le diagramme théorique illustrant les limites de solubilité obtenues pour chacune des solutions solides du type $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = Ce à Lu). De plus, quelques-unes des valeurs expérimentales obtenues précédemment ont été reportées sur le diagramme. Ces valeurs permettent ainsi de définir la limite de stabilité expérimentale des solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à structure pérovskite en feuillets, lorsqu'elles sont synthétisées par réaction solide-solide. Cette limite expérimentale suit une fonction linéaire : $R = r(\text{Ln}^{3+} ; \text{Ln}^{2+3+})/r(\text{Ti}^{4+}) = 1,92 - 6,1 \cdot 10^{-2} \cdot x$. Où l'on retrouve une limite à 1,79 pour $x = 2$ proche de la limite théorique de 1,78 pour la famille $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ décrite par Subramanian et *al.* [7].

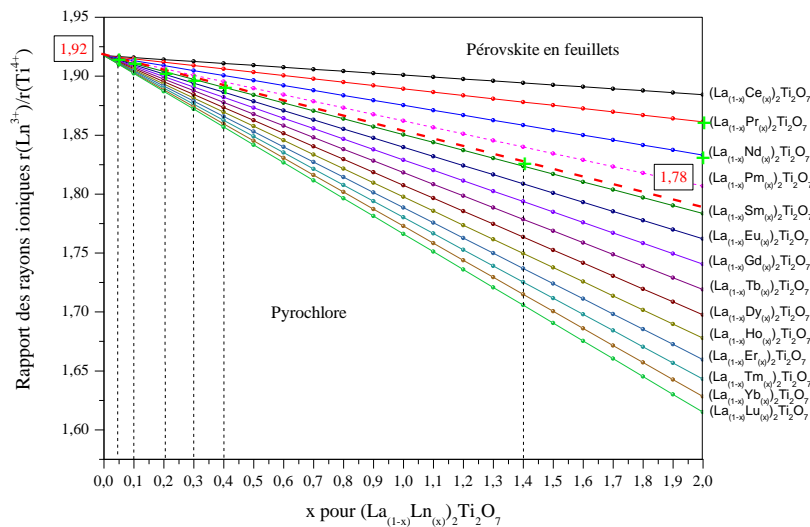


Figure II-16. Représentation graphique de l'évolution de la limite de solubilité théorique de solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = Ce à Lu) en fonction du rapport des rayons ioniques $r(\text{Ln}^{3+})/r(\text{Ti}^{4+})$.

La synthèse par voie solide-solide de ces solutions solides montre donc qu'il est possible de substituer l'ion lanthane (La^{3+}) par d'autres ions Ln^{3+} (Ln = Pr à Lu). Cette substitution sur le site A nous permet ainsi d'obtenir des oxydes mixtes à base de lanthanides et ouvre la voie vers l'exploration des propriétés de nouveaux types d'oxydes multifonctionnels.

II.2. Étude des propriétés de luminescence des solutions solides du type $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Comme nous l'avons introduit au cours du chapitre I, la propriété de luminescence désigne la capacité de certaines substances à restituer, sous forme de photons (émission lumineuse), une partie de l'énergie qu'elles ont pu absorber au cours d'une excitation préalable. Ce phénomène de luminescence est considéré comme la désactivation d'une molécule excitée vers un état énergétique moindre avec l'émission d'un ou de plusieurs photons.

Du point de vue expérimental, les premières caractérisations des propriétés de luminescence de nos poudres ont été réalisées sous lumière UV. Pour cela, nous avons utilisé une lampe UV de puissance 4 W de marque Jeulin. Cette lampe nous permet de travailler sous des excitations de 254 nm et de 365 nm afin de sélectionner les poudres présentant une luminescence visible à l'œil nu. La Figure II-17 montre des photographies prises sur des poudres de $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pour $x = 10\%$. Celles-ci ont été prises successivement sous lumière naturelle, puis sous lumière UV ($\lambda = 365$ nm). Nous observons que ces deux poudres sont de couleur blanche sous lumière naturelle, alors que sous lumière UV la poudre de $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ prend une couleur rouge-orangée et que la poudre de $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est plutôt de couleur verte. Ces premiers résultats mettent donc clairement en évidence l'existence d'un phénomène de luminescence pour les poudres de $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pour $x = 10\%$ et sont encourageant pour l'études des propriétés de luminescence de l'ensemble de nos composés.

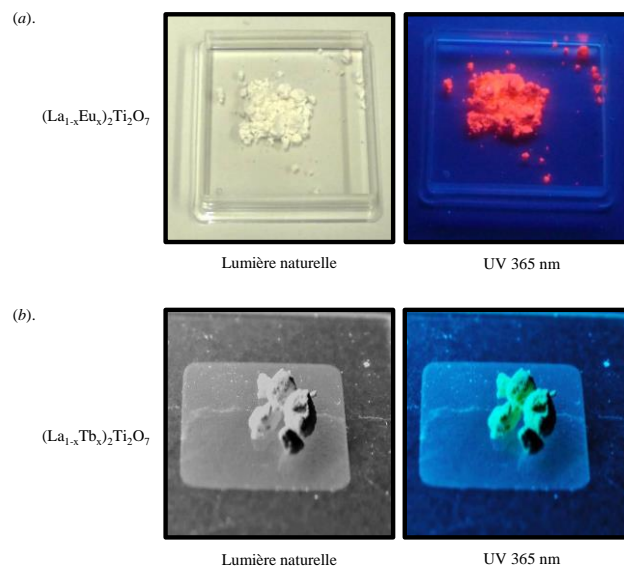


Figure II-17. Photographies de poudres de (a) $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et (b) $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ prises sous lumière naturelle et sous excitation UV ($\lambda = 365$ nm).

Avant d'aborder l'exploitation des résultats expérimentaux obtenus sur nos échantillons par spectrométrie Raman et par spectrofluorimétrie, il nous semble important d'effectuer quelques rappels théoriques concernant les transitions électroniques, ainsi que sur les termes spectroscopiques qui régissent les phénomènes de luminescence. Par ailleurs, le schéma de principe du spectrofluorimètre sera également détaillé (Figure II-18).

II.2.1 Rappels théoriques sur les transitions électroniques - Termes spectroscopiques

Afin de caractériser les propriétés radiatives de nos poudres à base des ions lanthanides, nous les avons analysées par spectrofluorimétrie. Cette technique nous permet d'avoir accès aux spectres d'excitation et d'émission de nos composés. Les raies visibles sur les spectres proviennent des

transitions électroniques qui peuvent être de caractère dipolaire électrique ou dipolaire magnétique. Dans le cas d'un ion trivalent libre Ln^{3+} , les transitions dipolaires électriques entre deux états de la configuration 4f sont interdites alors que les transitions dipolaires magnétiques sont autorisées. À contrario, dans le cas d'un ion contenu dans un cristal hôte (matrice), les transitions dipolaires électriques sont rendues possibles par le mélange de plusieurs configurations (par exemple $4f^N$ mélangé à $4f^{N-1} 5d$). Les caractéristiques optiques des matériaux luminescents (la probabilité de transition radiative de l'émission spontanée, la durée de vie radiative des états excités,...) sont décrits par la théorie de Judd-Oflet [29, 30]. Cependant, les transitions dipolaires magnétiques ou électriques entre états, sont généralement décrits par l'utilisation des termes spectroscopiques. En mécanique quantique, ce terme spectroscopique noté ^{2S+1}L , se définit de la manière suivante :

i) $L = \sum m_l$ représente le moment cinétique orbital total et il est représenté par une lettre $L = 0 \rightarrow S ; L = 1 \rightarrow P ; L = 2 \rightarrow D, \dots$

ii) Le nombre $2S + 1$ en exposant gauche représente le nombre de spin total $S = \sum m_s$

iii) J représente le nombre quantique interne (couple de Russel-Saunders). $J = |L-S|$ si la couche est remplie à moins de la moitié, $J = S$ si la couche est à demi-remplie et $J = L + S$ si la couche est remplie à plus de la moitié.

Exemple de calcul d'un terme spectroscopique d'un élément dans un niveau fondamental (en respectant les règles de Hund), si on considère une sous-couche $l = 1$ possédant 5 électrons.

m_l	+1	0	-1
s	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow

$L = \sum m_l = +1 \rightarrow L = P$ et $S = \sum m_s = +1/2 \rightarrow$ Terme spectroscopique fondamental : $^2P_{3/2}$.

À noter, que si toutes les couches et sous-couches sont pleines le terme fondamental est 1S_0 . Notons également que les transitions entre les niveaux décrits par ces termes spectroscopiques ne sont possibles que dans le respect de certaines règles de sélection. Si on considère le cas des lanthanides avec $l = 3$.

Pour les transitions dipolaires électroniques, ces règles sont :

$$\Delta l = \pm 1, \Delta S = 0, |\Delta L| \leq 2l, |\Delta J| \leq 2l$$

Pour les transitions dipolaires magnétiques, elles sont :

$\Delta S = \Delta L = 0, \Delta J = 0, \pm 1$ (0 \rightarrow 0 étant exclu).

Au point de vue expérimental, l'ensemble de nos échantillons a été analysé par spectrofluorimétrie au moyen d'un spectrofluorimètre Xenius XOF[®] de la marque Safas disponible au laboratoire UCCS. Cet appareil permet de réaliser des spectres d'émission et d'excitation sur poudre. Le dispositif utilisé permet de réaliser des spectres sur une large gamme spectrale allant de 200 nm à 1000 nm. Le suivi de l'intensité en fonction de la concentration en élément actif peut également être obtenu grâce au contrôle de la tension du photomultiplicateur. L'ensemble des spectres présentés dans ce mémoire a été réalisé à température ambiante.

Le schéma de principe du dispositif de mesure est présenté sur la Figure II-18. Pour obtenir un spectre d'émission, on fixe la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} et on balaye les longueurs d'onde d'émission λ_{em} sur un domaine spectral supérieur à la longueur d'onde d'excitation. Inversement, pour obtenir un spectre d'excitation, on fixe la longueur d'onde d'émission λ_{em} (choisi pour un maximum d'émission correspondant à une transition entre niveaux énergétiques spécifiques) et on balaye les longueurs d'onde d'excitation λ_{exc} sur un domaine spectral inférieur à la longueur d'onde d'émission.

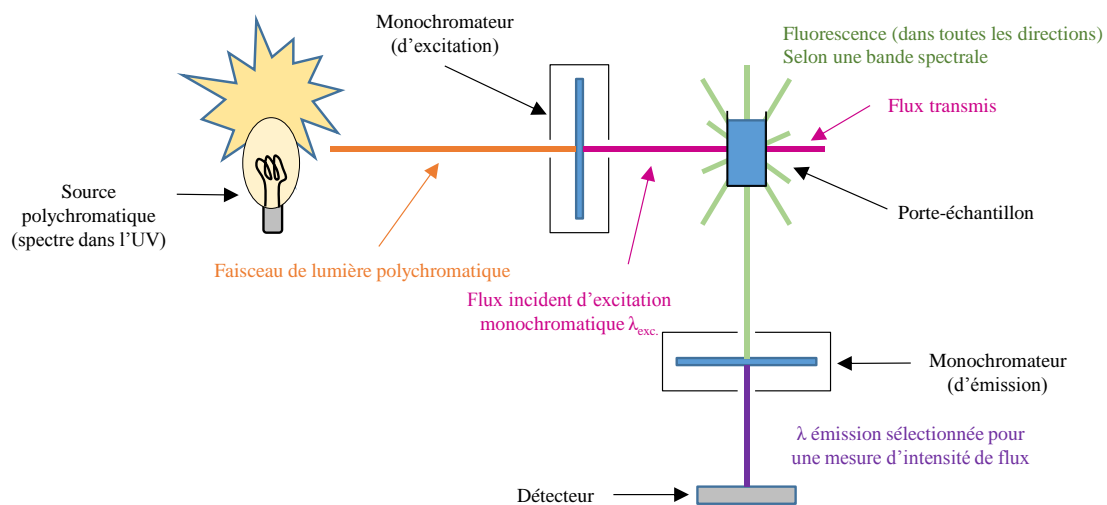


Figure II-18. Schéma de principe d'un spectrofluorimètre.

L'utilisation du spectrofluorimètre nous permet donc d'obtenir deux spectres de luminescence : un spectre d'excitation et un spectre d'émission ; le premier indique l'efficacité relative des différentes longueurs d'onde d'excitation pour une longueur d'onde d'émission fixe, le second indique les variations de l'intensité de luminescence pour une longueur d'excitation fixe. Pour obtenir un spectre d'excitation du composé luminescent on maintient constante la longueur d'onde d'émission qui correspond à un maximum d'intensité de luminescence. Les spectres d'émission sont obtenus quant à eux par excitation d'une bande typique d'absorption du chromophore.

Les ions lanthanides sont utilisés depuis de nombreuses années pour leurs propriétés de luminescence [31, 32], c'est la raison pour laquelle de nombreux travaux ont été réalisés sur leur insertion dans des verres [33], des céramiques [34], ou bien encore dans des composés organiques [35]. L'insertion de ces ions Ln^{3+} dans la matrice $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ permet donc tout naturellement d'obtenir des matériaux luminescents sur une large gamme de couleurs. Ainsi, il est possible d'obtenir des pigments luminescents allant du bleu au rouge en jouant sur la nature de l'ion lanthanide substituant le site La^{3+} . Dans l'étude des composés $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, nous avons pu mettre en évidence des propriétés de luminescence plus ou moins marquées en terme d'intensité sur l'ensemble de la gamme allant du visible (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Lu^{3+}) au proche infrarouge (Nd^{3+}). La Figure II-19 illustre les spectres d'émission obtenus et les couleurs associées pour quelques ions Ln^{3+} . Chaque bande observée correspond aux transitions f-f permises de l'ion considéré et peut être indexé en utilisant les termes spectroscopiques et le diagramme des niveaux énergétiques de l'ion libre (diagramme de Dieke).

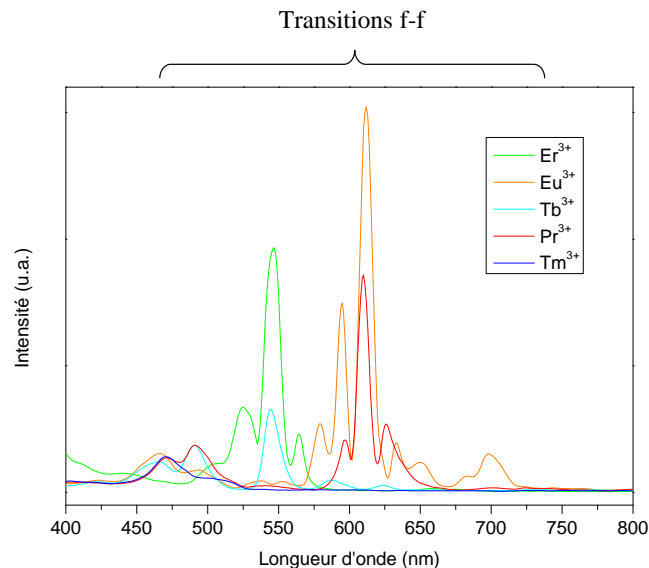


Figure II-19. Spectres d'émission obtenus ($\lambda_{exc} = 320 \text{ nm}$) et couleurs associées pour les solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec Ln = Eu, Tb, Er et Tm pour $x = 10 \%$ et Ln = Pr avec $x = 2 \%$.

Au vu du nombre de solutions solides luminescentes, nous nous limiterons dans ce mémoire à l'étude des deux familles $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ qui émettent dans les domaines rouge/orangé et bleu/vert et nous détaillerons l'indexation des bandes observées dans les paragraphes suivants.

II.2.2 Propriétés de luminescence de la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

L'étude des propriétés de luminescence des compositions de la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pour lesquelles x est compris entre 0 et 0,4 a été investiguée par spectrométrie Raman. Afin de nous focaliser uniquement sur les phénomènes de luminescence, ces spectres ont été

enregistrés sur une zone allant de 1500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . Ces spectres sont présentés sur la Figure II-20.

Nous constatons ainsi pour la valeur $x = 0$, c'est-à-dire dans le cas du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pur qu'aucun pic n'est observable, ce qui traduit l'absence de phénomène luminescent pour cet oxyde. L'apparition des premiers pics de luminescence est cependant visible à partir de la valeur $x = 2,5\%$. De plus, on observe que l'intensité de ces pics évolue de façon proportionnelle à l'augmentation du taux d'insertion des ions Eu^{3+} au sein de la matrice de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

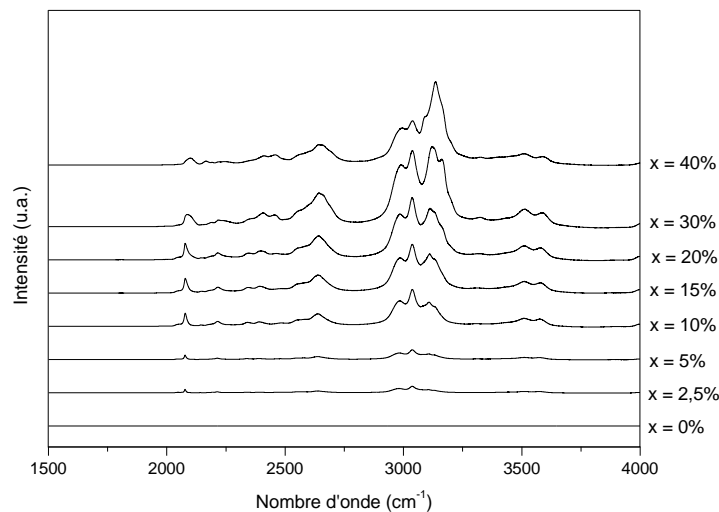


Figure II-20. Spectres Raman obtenus sur des poudres de la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec x allant de 0 à 0,4.

Ces premiers résultats mettent ainsi en évidence que l'insertion d'ions Ln^{3+} au sein de la matrice de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ favorise l'apparition de phénomène de luminescence [1, 14, 36]. Afin d'étudier plus précisément les propriétés de luminescence de nos solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, celles-ci ont été analysées par spectrofluorimétrie.

La Figure II-21 (a) montre le spectre d'excitation d'une poudre de la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $x = 40\%$. On constate alors la présence sur ce spectre de nombreux pics : $\lambda = 298\text{ nm}$, $\lambda = 321\text{ nm}$, $\lambda = 343\text{ nm}$, $\lambda = 396\text{ nm}$ et $\lambda = 465\text{ nm}$, respectivement. Ces derniers peuvent être indexés à partir du diagramme de Dieke [37] et en considérant les transitions f-f de l'ion Eu^{3+} : ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ($\lambda = 396\text{ nm}$), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ ($\lambda = 412\text{ nm}$) et ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ ($\lambda = 465\text{ nm}$) [28].

En ce qui concerne le spectre d'émission présenté sur la Figure II-21 (b), on constate la présence de nombreuses bandes centrées autour d'une zone allant de $\lambda = 550\text{ nm}$ à 710 nm . Cette zone particulière correspond à la couleur rouge sur le spectre lumineux. Les différentes bandes spectrales observées dans cette zone peuvent être attribuées aux transitions entre le niveau excité ${}^5\text{D}_0$ et les niveaux ${}^7\text{F}_j$ ($j = 0 - 4$) correspondant à la configuration $4f^6$ de l'ion Eu^{3+} [31]. Une bande de forte

intensité est visible à la longueur d'onde $\lambda = 610 \text{ nm}$; elle est attribuée à la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ du dipôle électrique. D'autres bandes moins intenses sont également visibles pour $\lambda = 577 \text{ nm}$ et $\lambda = 596 \text{ nm}$ et sont attribuées aux transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ et ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ du dipôle magnétique. Enfin, des bandes obtenues pour les valeurs $\lambda = 654 \text{ nm}$ et $\lambda = 696 \text{ nm}$ sont indexées à partir des transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ et ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, respectivement [28].

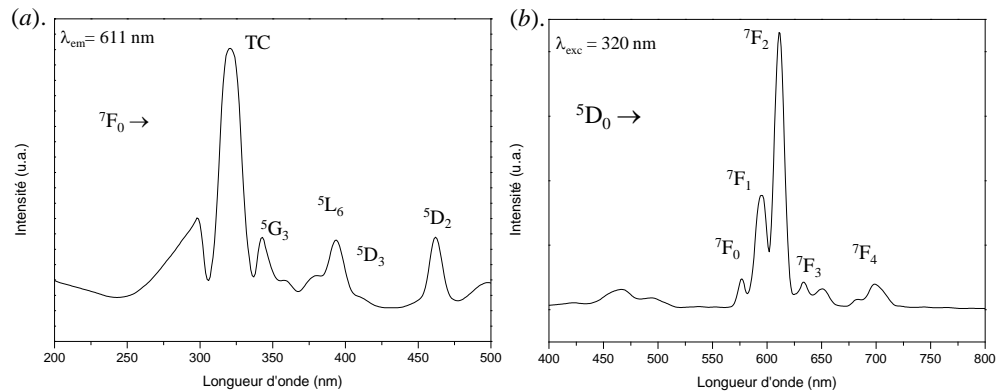


Figure II-21. (a) spectres d'excitation ($\lambda_{em} = 611 \text{ nm}$) et (b) d'émission ($\lambda_{exc} = 320 \text{ nm}$) de luminescence enregistrés à température ambiante pour la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $x = 40\%$.

Les spectres d'excitation et d'émission obtenus à température ambiante et présentés sur les Figure II-21 (a) et Figure II-21 (b) mettent clairement en évidence que la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $x = 40 \%$ présente des propriétés de luminescence. Lorsqu'il est soumis à une excitation dans le domaine UV ($\lambda = 320 \text{ nm}$) ce composé présente en effet un signal de luminescence, intense et de couleur rouge (émission à $\lambda = 610 \text{ nm}$). Afin d'évaluer l'influence du taux de substitution en ions Eu^{3+} sur les propriétés de luminescence de nos solutions solides, nous avons enregistré les spectres d'émission de plusieurs oxydes $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, pour lesquels nous avons fait varier le taux de substitution en ions Eu^{3+} entre $x = 2,5 \%$ et $x = 60 \%$ (Figure II-22 (a)). Nous constatons que les spectres d'émission obtenus pour $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec x compris entre $2,5 \%$ et 60% présentent tous un profil similaire à celui obtenu pour $x = 40 \%$. De plus, en considérant la bande de plus forte intensité visible sur ces spectres, c'est-à-dire pour $\lambda = 610 \text{ nm}$ (transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), nous pouvons représenter l'évolution de l'intensité du signal de luminescence en fonction de la concentration en ions Eu^{3+} . La Figure II-22 (b) nous permet ainsi de constater que l'intensité du signal luminescent évolue en fonction du taux de substitution en ions Eu^{3+} et que le maximum d'intensité est obtenu pour l'oxyde $(\text{La}_{0,60}\text{Eu}_{0,40})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pour lequel le taux d'insertion en ions Eu^{3+} est de 40% . Cette concentration optimale en ions Eu^{3+} au sein de la matrice $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ correspond à ce que l'on appelle la concentration de *quenching* [38].

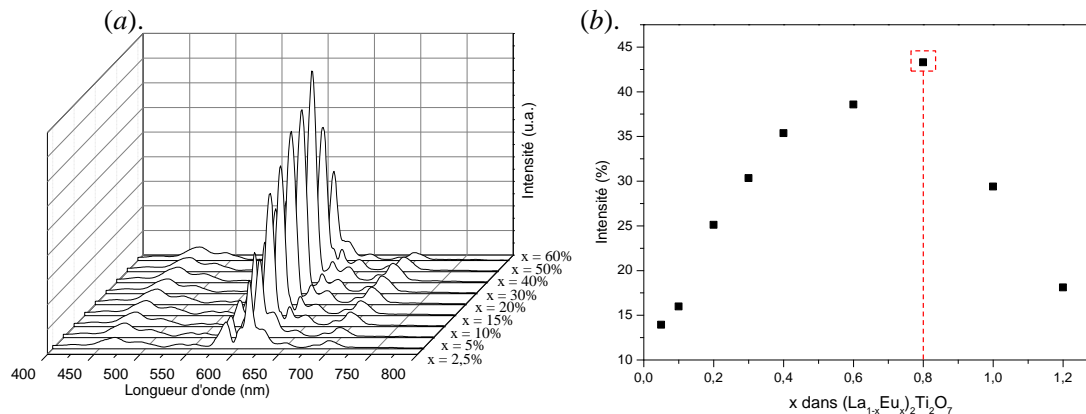


Figure II-22. (a) Spectres d'émission enregistrés à température ambiante pour des solutions solides de $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec x compris entre 2,5 % et 60 %. et (b) évolution de l'intensité de la bande spectrale obtenue à $\lambda = 610$ nm en fonction de la concentration en ions Eu^{3+} au sein de la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Cette étude menée par spectrofluorimétrie a donc permis de mettre en évidence l'existence des propriétés de luminescence de la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. En effet, ces oxydes émettent un signal luminescent, intense et de couleur rouge ($\lambda_{\text{em}} = 610$ nm) lorsqu'ils sont soumis à une excitation dans le domaine UV ($\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm). Par ailleurs, nos investigations ont également permis d'identifier l'influence du taux de substitution en ions Eu^{3+} sur l'intensité du phénomène luminescent. Cette influence de la concentration en ions activateurs se définit par le terme de concentration de *quenching* qui dans le cas de nos composés $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est établie pour $x = 40$ %.

II.2.3 Propriétés de luminescence de la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Par analogie avec l'étude entreprise sur les poudres de $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, des poudres de la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ont été analysées par spectrofluorimétrie. Nous avons ainsi enregistré les spectres d'excitation et d'émission de l'oxyde $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $x = 10$ %.

La Figure II-23 (a) montre le spectre d'excitation ($\lambda = 545$ nm) obtenu pour une poudre de $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $x = 10$ %. Dans la zone spectrale allant de 200 nm à 500 nm, nous pouvons observer quatre bandes d'excitation. Une première bande de forte intensité est visible pour $\lambda = 320$ nm ; cette bande particulière correspond à la bande de transfert de charge existant entre les ions Tb^{3+} et les anions O^{2-} qui l'entourent. En ce qui concerne les autres bandes observables, ces dernières moins intenses peuvent être indexées en considérant les transitions du niveau fondamental $^7\text{F}_6$ vers les niveaux $^5\text{D}_2$ ($\lambda = 379$ nm), $^5\text{D}_3$ ($\lambda = 419$ nm) et $^5\text{D}_4$ ($\lambda = 488$ nm), respectivement.

Le spectre d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm) de l'oxyde $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $x = 10$ % montre quant à lui la présence de plusieurs bandes spectrales pouvant être indexées à partir des transitions $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0 - 6$) de l'ion Tb^{3+} (Figure II-23 (b)). La bande la plus intense est obtenue pour $\lambda = 545$ nm et correspond à l'émission d'un signal luminescent de couleur verte.

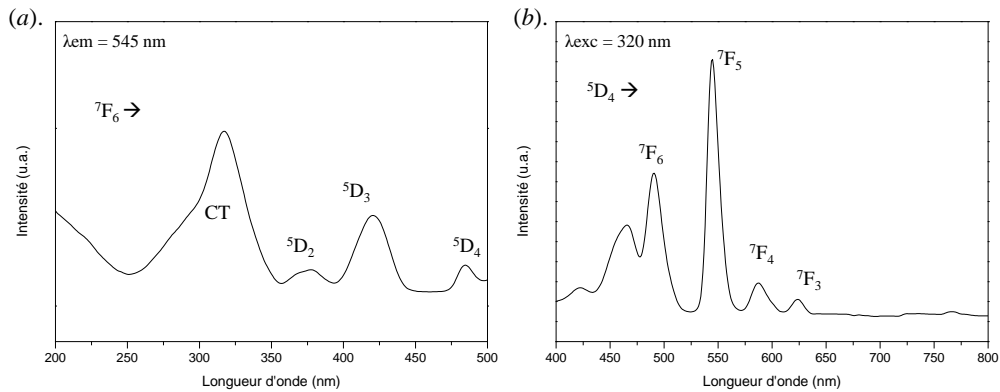


Figure II-23. (a) spectres d'excitation ($\lambda_{em} = 545 \text{ nm}$) et (b) d'émission ($\lambda_{exc} = 320 \text{ nm}$) de luminescence enregistrés à température ambiante pour la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $x = 10\%$.

Les spectres d'excitation et d'émission présentés ci-dessus confirment bien le caractère luminescent du composé $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $x = 10 \%$. Par ailleurs, il est à noter que ce dernier émet un signal luminescent de couleur verte lorsqu'il est soumis à une excitation UV.

Afin de déterminer l'influence du taux d'insertion des ions Tb^{3+} sur les propriétés de luminescence des composés $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, nous avons enregistré les spectres d'émission de différents oxydes présentant une concentration variable en ions Tb^{3+} et pour lesquels le taux d'insertion x est compris entre $x = 2,5 \%$ et 15% (Figure II-24 (a)). Nous observons ainsi pour des valeurs de x comprises entre $2,5 \%$ et 10% que l'ensemble des spectres obtenus présentent un profil similaire. Seule l'intensité des bandes évolue. En revanche, pour la valeur de $x = 15 \%$, on constate que l'allure du spectre est fortement modifiée avec un dédoublement de la bande $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Ce dédoublement peut être relié à une modification de l'environnement cristallographique autour de l'ion Tb^{3+} qui peut être dû à la présence de la phase pyrochlore qui commence à apparaître entre 10% et 15% d'après les résultats obtenus par diffraction de rayons X. Cette modification structurale induit un effet d'extinction du phénomène de luminescence qui apparaît clairement sur la Figure II-24 (b) ; l'intensité du signal de luminescence augmente dans un premier temps de façon proportionnelle avec le taux d'insertion en ions activateurs Tb^{3+} ($x = 2,5 \%$ à $x = 10 \%$), avant de chuter fortement pour $x = 15 \%$. La concentration de *quenching* des poudres de la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ se situe donc entre 10% et 15% .

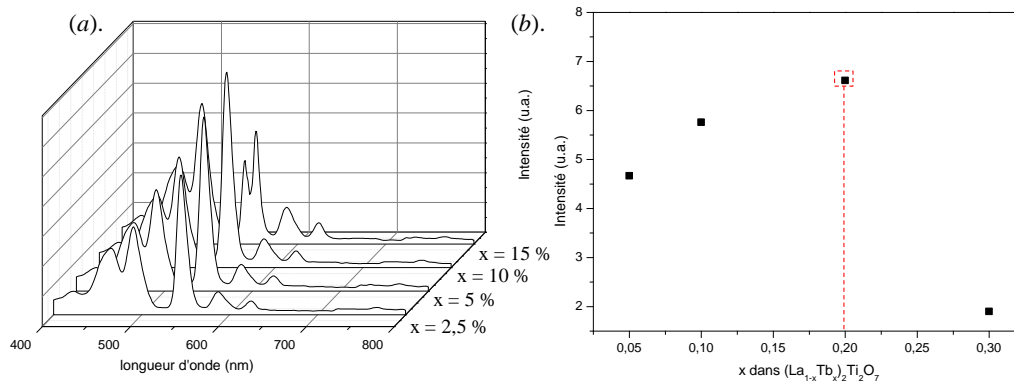


Figure II-24. (a) Spectres d'émission enregistrés à température ambiante pour des solutions solides de $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec x compris entre 2,5 % et 15 %. et (b) évolution de l'intensité de la bande spectrale obtenue à $\lambda = 545$ nm en fonction de la concentration en ions Tb^{3+} au sein de la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Cette étude menée par spectrofluorimétrie a donc mis en évidence l'existence des propriétés de luminescence de la solution solide de $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Ces oxydes présentent en effet des propriétés de luminescence lorsqu'ils sont placés sous une excitation UV ; ces oxydes se caractérisent en effet par l'émission d'un signal luminescent de couleur verte ($\lambda_{\text{em}} = 545$ nm) lorsqu'ils sont soumis à une excitation UV. Ce phénomène est fonction du taux d'insertion en ions activateurs au sein de la matrice de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et intervient pour un taux d'insertion en ions Tb^{3+} assez faible ; les poudres de $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présentent en effet une concentration de *quenching* comprise entre 10 % et 15 %.

Les investigations engagées par spectrofluorimétrie mettent clairement en évidence les propriétés de luminescence des solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanide). Par ailleurs, ces analyses ont également montré que le choix de l'ion activateur Ln^{3+} influence directement la longueur d'onde de la bande d'émission, c'est-à-dire la couleur du signal de luminescence. Cette modification de la couleur émise en fonction du choix du lanthanide ouvre des perspectives intéressantes quant à l'utilisation de ce type de composés pour la production de dispositifs luminescents à couleur variable mais aussi pour la production de lumière blanche.

II.2.4 Propriétés de phosphorescence de la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Les propriétés de luminescence de nos poudres de solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanide) ont été pour la première fois mises en évidence, grâce à l'utilisation d'une lampe UV de marque Jeulin. Celle-ci nous a en effet permis de travailler sous différentes excitations de 254 nm et de 365 nm et d'observer à l'œil nu l'existence de différents phénomènes luminescents.

Lors de l'analyse sous lampe UV de la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, nous observons clairement que la poudre initialement blanche à la lumière naturelle devient rouge/orangée lorsqu'elle est placée sous lumière UV ($\lambda = 365$ nm). Par ailleurs, il a été observé que ce phénomène luminescent

est particulièrement visible pour des taux d'insertion en ion Pr^{3+} très faibles. C'est la raison pour laquelle nous étudierons dans cette partie les propriétés de luminescence de poudres de la solution solide $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec x compris entre 0,005 et 0,05.

Sous lumière naturelle nous observons, comme l'illustre la Figure II-25 (a), que les poudres de $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sont dans un premier temps de couleur blanche, puis présentent une légère coloration verte. Cette coloration s'intensifie assez nettement en fonction de l'augmentation de la concentration en ion Pr^{3+} . En revanche lorsqu'elles sont placées sous excitation UV on constate que ces poudres prennent une coloration rouge/orangé qui est caractéristique de l'existence d'un phénomène luminescent (Figure II-25 (b)). On observe d'ailleurs que cette luminescence est particulièrement intense pour de faibles taux d'insertion en ion activateurs Pr^{3+} (x compris entre 0,005 et 0,025) alors qu'elle diminue légèrement à partir de x égale 0,05. À l'instar des solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, étudiées précédemment, les poudres de $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ possèdent également des propriétés de luminescences et peuvent être utilisées pour la production de dispositifs luminescents.

Cependant, lorsque l'on éteint la lampe UV et que les poudres ne sont plus soumises à aucune lumière, on constate qu'elles présentent encore une légère coloration rouge/orangé. Cette expérience permet donc de mettre en évidence que nos poudres $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présentent des propriétés de phosphorescence. Ce phénomène est encore appelé « *long-lasting phosphorescence* » (Figure II-25 (c)). Ce phénomène de phosphorescence se différencie de la luminescence par le retour à l'état fondamental d'un électron excité par une transition de l'état $S = 0$ (singulet) vers l'état $S = 1$ (triplet). Ce passage est interdit du point de vue quantique et nécessite plus de temps. C'est la raison pour laquelle l'émission lumineuse observée est persistante, et ce, même après extinction de la lumière incidente. Ce type de comportement a déjà été reporté par Chu et *al.* [39] pour une structure de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dopée par des ions Pr^{3+} .

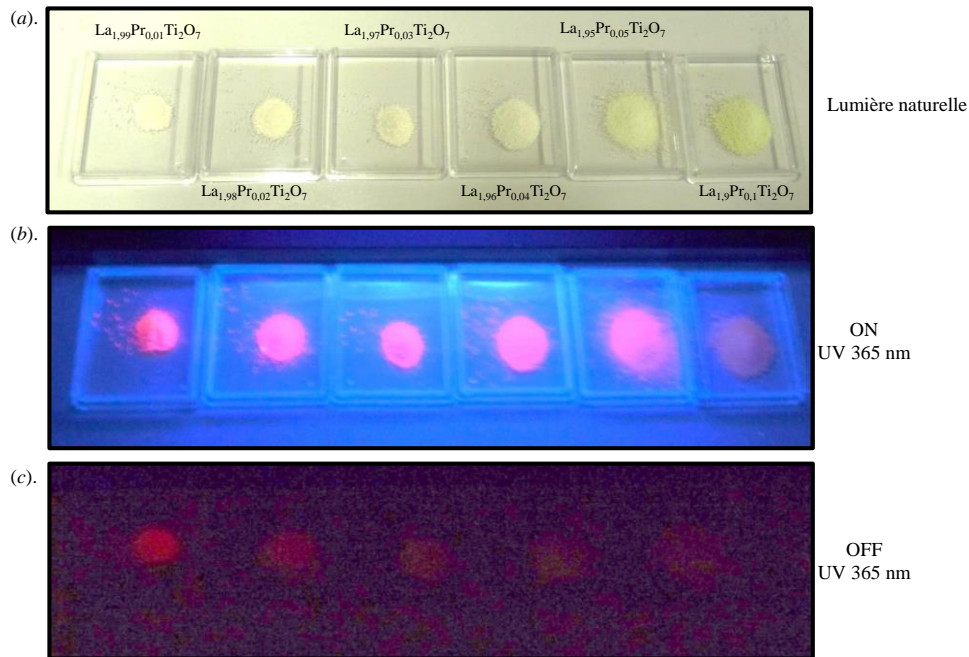


Figure II-25. Photographies obtenues pour des poudres de la solution solide de $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pour x allant de 0,005 à 0,05 ; ces photographies ont été prises (a) sous lumière naturelle, (b) sous excitation UV (lampe allumée) et (c) après excitation UV (lampe éteinte).

Dans une première approche nos investigations se sont limitées à l'étude de l'aspect qualitatif de ce phénomène. Pour cela, les poudres $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec x compris entre 0,005 et 0,05 ont été placées sous lumière UV ($\lambda = 365$ nm) durant 20 minutes. Une fois ce temps écoulé nous avons éteint la lampe et pris différentes photographies à intervalle de temps régulier, où le temps t est compris entre 0 minute et 10 minutes. Ces photographies sont présentées sur la Figure II-26.

Nous observons clairement l'existence du phénomène de phosphorescence pour les temps $t = 0$ min et $t = 1$ min (Figure II-26 (a) et Figure II-26 (b)). Au-delà, bien que le phénomène soit toujours visible, celui-ci s'estompe fortement. Notons par ailleurs que le phénomène de phosphorescence observé ici semble favorisé par la présence d'un taux très faible d'ions activateurs Pr^{3+} . En effet, la poudre $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $x = 0,005$ est clairement la plus efficace. Enfin, pour $t = 10$ min nous pouvons considérer que l'effet de phosphorescence a quasiment disparu (Figure II-26 (d)).

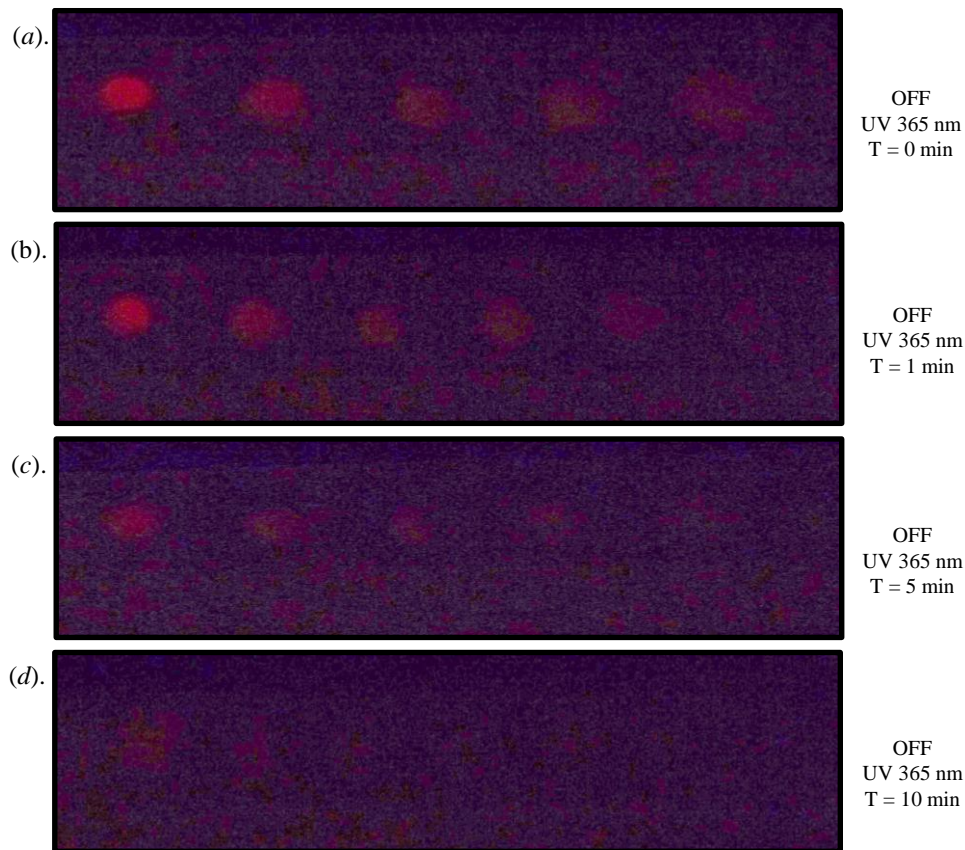


Figure II-26. Photographies obtenues pour des poudres de la solution solide de $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pour x allant de 0,005 à 0,05 ; ces poudres ont été soumises à une excitation UV durant 10 min et les photographies ont été prises sous lampe éteinte pour différents temps : (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 5 min et (d) 10 min.

Ces premières analyses purement qualitatives ouvrent donc de nouvelles perspectives vers de plus amples investigations. Des mesures par spectrofluorimétrie pourraient notamment nous permettre de quantifier l'intensité de phosphorescence en fonction du temps afin de déterminer le temps de vie exact de ce phénomène, mais également en fonction de la concentration afin de définir leur rôle exact des ions activateurs Ln^{3+} . Enfin, une étude complète est également à envisager sur l'existence de ce phénomène de phosphorescence dans le cas d'autres ions activateurs Ln^{3+} ou bien encore, sur le couplage entre plusieurs ions Ln^{3+} pour la production de dispositifs fluorescents et/ou phosphorescents de couleurs variables.

III. Étude structurale de la solution solide du type $\text{La}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$ – Substitution sur le site B

Au cours de cette troisième partie nous poursuivons notre étude des composés de la famille $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en abordant cette fois-ci, la possibilité de substitution de l'élément titane par l'élément zirconium (substitution sur le site B) avec la synthèse et l'étude de la solution solide $\text{La}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$ avec x compris entre 0 et 1. Cette substitution des ions Ti^{4+} par les ions Zr^{4+} est intéressante à double titre : *i)* du point de vu des propriétés ferroélectriques, une analogie peut être faite avec les composés

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ qui conduisent à des propriétés diélectriques intéressantes et *ii*) du point de vue de l'étude des propriétés ferroélectriques au sein de composés à structure pyrochlore géométriquement contrainte, notamment dans le cas de la croissance épitaxiale d'une couche mince. Ce dernier point sera d'ailleurs abordé avec la synthèse de poudres du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Les poudres de la solution solide de $\text{La}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$ ont été préparées par réaction solide-solide à partir du protocole de synthèse décrit au début de ce chapitre (Figure II-3). Pour cela, les oxydes La_2O_3 (composé hygroscopique ; prétraité thermiquement à 900°C durant 12 heures sous air), TiO_2 et ZrO_2 ont été pesés en proportions stœchiométriques, puis ont été mélangés et broyés manuellement dans l'éthanol durant 20 minutes. Le mélange obtenu est ensuite placé dans un four pour y être calciné à deux reprises. Les poudres sont broyées entre chaque étape de calcination. Notons que les températures de calcination de ces composés ont été portées à 1500°C . À l'issue de la préparation, les poudres de la solution solide obtenue sont caractérisées par diffraction de rayons X au moyen d'un diffractomètre Ultima IV[®] de la marque Rigaku.

Les diffractogrammes obtenus à partir des poudres de la solution solide de $\text{La}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$ pour x compris entre 0 et 1 montrent une évolution progressive des raies de diffraction en fonction du taux d'insertion en ion Zr^{4+} au sein de la matrice de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Figure II-27). Cette évolution est cependant perturbée à partir de 20 % avec l'apparition de raies de diffraction supplémentaires attribuées à la phase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Cette phase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ cristallise en effet dans une structure pyrochlore/cubique et appartient au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Cette valeur nous indique ainsi que la substitution de titane (Ti) par le zirconium (Zr) dans la solution solide $\text{La}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$, sans changement de structure, est possible pour un taux de substitution compris entre x = 0 % et 20 %. À partir de cette valeur, la structure pyrochlore apparaît, il y a alors coexistence des phases pérovskite en feuillets et pyrochlore pour les valeurs comprises entre x = 20 % et 60 %. Au-delà de cette valeur, la structure pyrochlore/cubique apparaît seule.

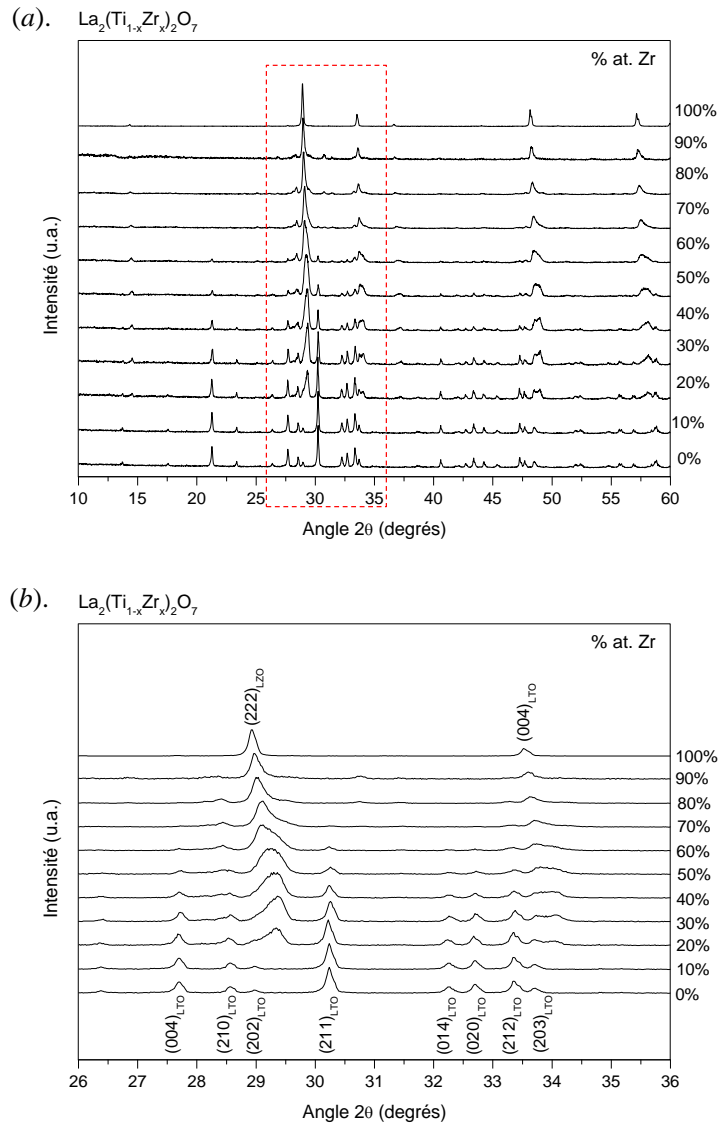


Figure II-27. Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour la solution $\text{La}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$ pour x allant de 0 à 1 ; (a) diffractogrammes présentés pour $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ et (b) diffractogrammes présentés pour une gamme d'angles plus réduite, $26^\circ \leq 2\theta \leq 36^\circ$.

Ces premiers résultats expérimentaux peuvent une nouvelle fois être confrontés aux résultats théoriques obtenus à partir du calcul du rapport des rayons ioniques $r\text{Ln}^{3+}/r\text{B}^{4+}$. L'ensemble des valeurs théoriques présentées sur la Figure II-28 ont été calculées en considérant les valeurs des rayons ioniques déterminés par Shannon et *al.* [6].

Du point de vu expérimental nous observons que la limite de solubilité de la solution solide $\text{La}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$ est obtenue pour une valeur de x comprise entre 10 % et 20 %. Cette valeur obtenue pour des poudres synthétisées par réaction solide-solide est une nouvelle fois sensiblement inférieure à la limite de solubilité théorique pouvant être calculée à partir du rapport de rayons ioniques $r\text{Ln}^{3+}/r\text{B}^{4+} = 1,78$ décrit par Subramanian et *al.* [7]. Dans notre cas, celle-ci est fixée à 1,85 pour les substitutions avec l'élément zirconium.

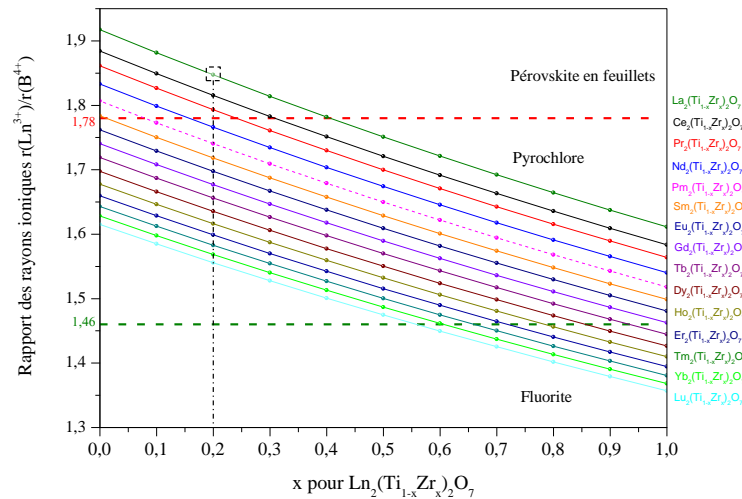


Figure II-28. Représentation graphique de l'évolution structurale théorique pour les solutions solides de $\text{Ln}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanide).

IV. Synthèse de poudres de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Cet oxyde $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ cristallise à l'état massif suivant une structure pyrochlore/cubique. Parmi la famille $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, certains composés à structure pyrochlore/cubique présentent des propriétés ferroélectriques lorsqu'ils sont stabilisés sous forme massive ou en couches minces. Cependant, ce comportement apparaît comme incohérent si l'on considère que la structure pyrochlore ($Fd\bar{3}m$) est centrosymétrique. Il est en effet bien connu que la ferroélectricité ne peut être observée que pour des composés appartenant à des groupes d'espace polaires, donc non-centrosymétriques [40]. Cette apparente contradiction a été étudiée pour différents composés comme $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [41, 42], $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$, $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ [43, 44], $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [45, 46], CaYNb_2O_7 , Y_2NbTiO_7 [47]... à structure pyrochlore et qui possèdent des propriétés ferroélectriques.

Sur la base de ces travaux, notre étude s'est donc portée sur l'existence de propriétés ferroélectriques induites par la stabilisation en couches minces de phases pyrochlores épitaxiées. En effet, lors de la synthèse de films minces, les contraintes induites par le substrat engendrent de légères modifications structurales pouvant être suffisantes pour générer des dipôles électriques. Ce type de comportement a été mis en évidence lors d'une précédente étude par Shao et al. [48, 49], qui ont montré que la limite de stabilité des oxydes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à structure pérovskite en feuillets (ferroélectriques) peut être étendue jusqu'au composé $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, lorsque ces derniers sont synthétisés en couches minces.

La préparation des poudres de l'oxyde $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par réaction solide-solide et par la voie sol-gel, constitue ici un travail préliminaire à la stabilisation de ce composé en couche mince. Par ailleurs,

la synthèse et l'étude des propriétés ferroélectriques des couches minces du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ seront discutées au cours des chapitres IV et V, respectivement.

À l'état massif le composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ cristallise suivant une structure pyrochlore/cubique de paramètres de maille $a = 10,802 \text{ \AA}$ et appartient au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ [50]. Au sein de cet édifice les cations La^{3+} occupent les sites $16d$ et sont liés à huit ions oxygène, alors que les ions Zr^{4+} occupent quant à eux le site $16c$ et se logent au centre des octaèdres distordus formés par le réseau d'ions oxygène. En fait, la structure pyrochlore constitue une surstructure de la structure fluorine idéale avec 1/8 des anions en défaut. Le zirconate de lanthanide a notamment été étudié pour ses propriétés catalytiques [51], optiques [52], ou bien encore pour ses propriétés électriques [53, 54]. Le composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ peut être en effet employé en tant que couche d'accroche pour la protection de matériaux conducteurs, il constitue une barrière efficace contre la diffusion des ions oxygène lors de traitement à hautes températures.

IV.1. Synthèse de poudres de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par réaction solide-solide

La poudre de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ a été préparée par réaction solide-solide en utilisant le protocole de synthèse décrit précédemment sur la Figure II-3. Il est à noter que la température de calcination a été portée à la température de 1500°C afin d'obtenir la phase pure du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Le diffractogramme obtenu est présenté sur la Figure II-29.

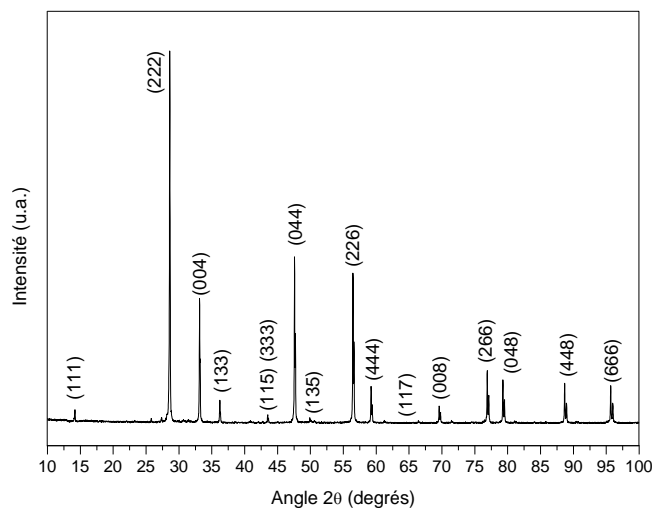


Figure II-29. Diagramme de diffraction de rayons X obtenu pour une poudre du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ synthétisée par réaction solide-solide.

Le composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ cristallise dans une maille cubique de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ dont le paramètre de maille a été affinée à l'aide du logiciel *Unit Cell* [8] et estimé à $a = 10,7853(6) \text{ \AA}$. Cette valeur est en accord avec celles disponibles dans la littérature [50].

IV.2. Synthèse de poudres de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par voie sol-gel

Par analogie avec les études précédemment menées au laboratoire par Shao et *al.*, nous avons entrepris la synthèse de l'oxyde $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par voie sol-gel. Pour ce faire, nous avons utilisé et adapté le protocole de synthèse mis en place pour la préparation des oxydes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [27, 55]. Pour cela, les précurseurs utilisés sont le nitrate de lanthane hexahydraté $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99 %, Strem Chemicals) et le zirconium (IV) *tert*-butoxide $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, (99.9 %, Strem Chemicals). Une première solution est obtenue en mélangeant du 2,4-pentadione $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ (99+ %, Sigma-Aldrich) et du 2-méthoxyéthanol $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (99.8 %, Sigma-Aldrich) à laquelle on ajoute ensuite le précurseur de zirconium. Séparément, une seconde solution est préparée en mélangeant le nitrate de lanthane hexahydraté dans du 2-méthoxyéthanol ; le tout étant porté à la température de 50°C. Le ratio molaire La/Zr est ajusté pour obtenir la bonne stœchiométrie $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Enfin, les deux solutions préparées sont mélangées et sont placées sous agitation continue à la température de 50°C. À noter que les différents précurseurs $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4/2,4\text{-pentadione}/2\text{-méthoxyéthanol}$ sont introduits suivant les proportions 1/1/1,5/25,5. Il est à noter également que le précurseur de zirconium utilisé pour cette synthèse est particulièrement sensible à l'hydrolyse, ce qui nécessite l'emploi de solvants anhydres pour obtenir la juste stœchiométrie.

Afin d'obtenir l'oxyde $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sous forme de poudre, le gel est séché de 100°C à 300°C durant 3 heures, puis calciné, dans un premier temps, à la température de 700°C pendant 6 heures et, dans un second temps, à la température de 1100°C pendant 12 heures. Les poudres ont été broyées entre chaque étape. La Figure II-30 présente le diagramme de diffraction de rayons X obtenu pour une poudre de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ préparée à partir du gel calciné. Nous pouvons observer que la phase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ cristallise dans une maille cubique [JCPDS no. 73-2363] et que toutes les raies de diffraction peuvent être attribuées à la présence de la phase unique du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ à structure pyrochlore. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, la structure pyrochlore est dérivée de la structure fluorine, ainsi certaines des réflexions observées peuvent être attribuées à ces deux structures, comme indiqué sur la Figure II-30. Les relations structurales entre les structures weberite (W), fluorine (F) et pyrochlore (P) ont d'ailleurs été décrites par Cai et *al.* [56] et les relations de transformation entre ces structures sont les suivantes :

$$\text{W} = \text{F} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \text{P} \begin{pmatrix} 0,5 & 0 & 0,5 \\ 0 & 1 & 0 \\ -0,5 & 0 & 0,5 \end{pmatrix}$$

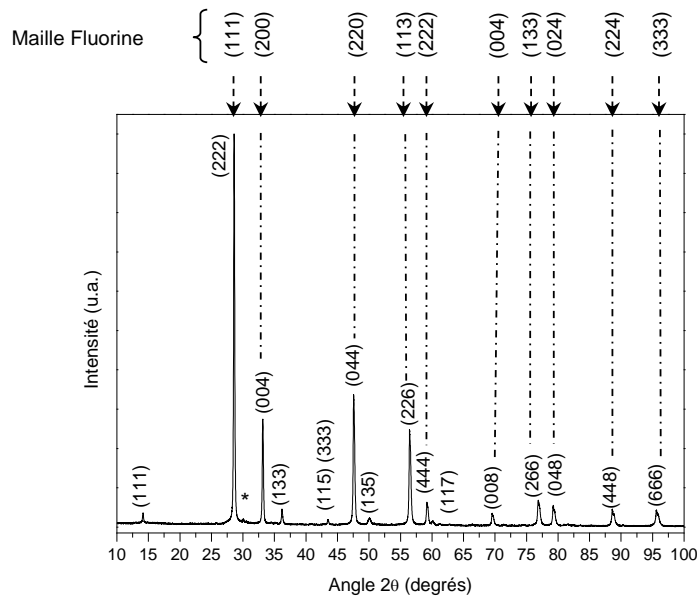


Figure II-30. Diagramme de diffraction de rayons X obtenu pour une poudre de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ préparée par la méthode sol-gel, * correspond à l'oxyde ZrO_2 et les réflexions de la maille fluorine sont indiquée par des flèches.

Le paramètre de maille a de la structure cubique du $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ a été estimé à $10,785 \pm 0,009 \text{ \AA}$ en utilisant le logiciel *Unit Cell* [8]. Nous pouvons également noter la présence d'une raie de diffraction supplémentaire, parasite, de faible intensité et notée par un astérisque (*) (Figure II-30). Cette raie de diffraction correspond à la présence de l'oxyde de zirconium (ZrO_2), dont la présence peut être due soit à un début d'hydrolyse du précurseur de zirconium ($\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) avant la complexation, soit à un écart de pureté de ce précurseur.

Ce second chapitre a donc été consacré à l'étude sous forme massive des oxydes $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ avec Ln = La à Lu et B = Ti, Zr.

Nous avons présenté dans une première partie le protocole de synthèse par réaction solide-solide employé pour la réalisation des cibles $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Ces cibles seront employées pour l'élaboration de nos films minces par ablation laser pulsé et les résultats obtenus pour ces derniers seront présentés dans les chapitres suivants. Une étude des propriétés structurales et spectroscopiques complète de ces poudres a été réalisée grâce à l'utilisation de la diffraction de rayons X et de la spectroscopie Raman. La limite de stabilité entre la structure pérovskite en feuillets/monoclinique et la structure pyrochlore/cubique a également été confirmée.

Dans une seconde partie, nos investigations se sont orientées vers la possible substitution de l'ion lanthane (La^{3+}) par d'autres ions lanthanides (Ln^{3+}) au sein de la matrice $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Pour cela les solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec x compris entre 0 et 1 ont été étudiées. Les limites de solubilités de ces solutions solides à structure pérovskite en feuillets ont été déterminées expérimentalement, puis confrontées aux valeurs théoriques attendues. Les propriétés de luminescences de ce type de solutions solides ont également été largement mises en évidence et étudiées par spectroscopie Raman, mais aussi par spectrofluorimétrie. Les exemples particuliers des solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ont été abordés. Enfin, un phénomène de phosphorescence a été mis en évidence dans le cas des oxydes $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, pour lesquels le taux de substitution x est relativement faible. Des investigations plus fines de ce phénomène de phosphorescence restent cependant à envisager.

La troisième partie de ce chapitre est consacrée quant à elle à la substitution de l'élément titane (Ti^{4+}) par l'élément zirconium (Zr^{4+}). Ce type de substitution sur le site B et en effet particulièrement intéressant pour la production de solutions solides $\text{La}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$ et l'étude de leurs propriétés ferroélectriques en fonction du taux de substitution, par analogie avec le $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, ou bien encore pour l'investigation des propriétés ferroélectriques induites au sein de composés à structure pyrochlore contrainte, dans le cadre d'une croissance épitaxiale d'une couche mince. La limite de solubilité de la solution solide $\text{La}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$ avec x compris entre 0 et 1 a été déterminée expérimentalement pour des poudres synthétisées par réaction solide-solide.

Enfin, dans une quatrième et dernière partie, nous proposons les protocoles de synthèse par réaction solide-solide et par voie sol-gel permettant la synthèse en poudre du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

1. Yang, H.H., H. Cheng, Z.G. Tang, Z.G. Lu, *Photoluminescence Enhancement of $(\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Nanophosphors via Li^+ Doping*. Journal of the American Ceramic Society, 2009. **92**(4): p. 931-933.
2. Martino, M., A.P. Caricato, M. Fernandez, G. Leggieri, A. Jha, M. Ferrari, M. Mattarelli, *Pulsed laser deposition of active waveguides*. Thin Solid Films, 2003. **433**(1–2): p. 39-44.
3. Krebs, H.U., M. Weisheit, J.Faupel, E. Suske, T. Scharf, C. Fuhse, M. Stormer, K. Sturm, M. Seibt, H. Kijewski, D. Nelke, E. Panchenko, M. Buback, *Pulsed Laser Deposition (PLD) - a Versatile Thin Film Technique*. Advances in Solid State Physics, 2003. **43**: p. 505-518.
4. Fuierer, P.A., R.E. Newnham, *$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1991. **74**(11): p. 2876-2881.
5. Klingenberg, B., M.A. Vannice, *Influence of pretreatment on lanthanum nitrate, carbonate and oxide powders*. Chem. Mater., 1996. **8**(12): p. 2755-2768.
6. Shannon, R.D., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A, 1976. **32**(5): p. 751-767.
7. Subramanian, M.A., G. Aravamudan, G.V. Subba Rao, *Oxide pyrochlores - A review*. Progress in Solid State Chemistry, 1983. **15**(2): p. 55-143.
8. Holland, T.J.B., S.A.T. Redfern, *Unit cell refinement from powder diffraction data : the use of regression diagnostics*. Mineralogical Magazine, 1997. **61**(1): p. 65-77.
9. Atuchin, V.V., T.A. Gavrilova, J.C. Grivel, V.G. Kesler, I.B. Troitskaia, *Electronic structure of layered ferroelectric high-k titanate $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$* . Journal of Solid State Chemistry, 2012. **195**(0): p. 125-131.
10. Ishizawa, N., Ninomiya, K., Sakakura, T., Wang, J. , *Redetermination of $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: a non-centrosymmetric structure with perovskite-type slabs*. Acta Crystallographica Sect E, 2013. **69**: p. i19.
11. Schmalte, H.W., T. Williams, A. Reller, *The twin structure of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: X-ray and transmission electron microscopy*. Acta Crystallographica B, 1993. **49**: p. 235-244.
12. Nanamatsu, S., M. Kimura, K. Doi, S. Matsushita, N. Yamada, *A new ferroelectric : $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$* . Ferroelectrics, 1974. **8**(1): p. 511-513.
13. Xing, H., G. Long, H. Guo, Y. Zou, C. Feng, G. Cao, H. Feng, Z.A. Xu, *Anisotropic paramagnetism of monoclinic $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ single crystals*. J. Phys. : Condens. Matter 2001. **23**(216005): p. 1-6.
14. Shao, Z., S. Saitzek, J.F. Blach, A. Sayede, P. Roussel, R. Desfeux, *Structural Characterization and Photoluminescent Properties of $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Solid Solutions Synthesized by a Sol-Gel Route*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2011. **2011**(24): p. 3569-3576.
15. Martos, M., B. Julian-Lopez, E. Cordoncillo, P. Escribano,, *Structural and Spectroscopic Study of a Novel Erbium Titanate Pink Pigment Prepared by Sol-Gel Methodology*. The Journal of Physical Chemistry B, 2008. **112**(8): p. 2319-2325.
16. Amor, N.B., M. Bejar, M. Hussein, E. Dhahri, M.A. Valente, E.K. Hlil, *Synthesis, Magnetic Properties, Magnetic Entropy and Arrot Plot of Antiferromagnetic Frustrated $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Compound*. Vol. 25. 2012. 8.

17. Zhang, F.X., J. Lian, U. Becker, R.C. Ewing, L.M. Wang, J. Hu, S.K. Saxena, *Structural change of layered perovskite La₂Ti₂O₇ at high pressures*. Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**(2): p. 571-576.
18. Krishnankutty, K., K.R. Dayas, *Synthesis and characterization of monoclinic rare earth titanates, RE₂Ti₂O₇ (RE = La, Pr, Nd), by a modified SHS method using inorganic activator*. 2008. 31(12).
19. Pavlovic, V.P., D. Popovic, J. Krstic, J. Dojcilovic, B. Babic, V.B. Pavlovic., *Influence of mechanical activation on the structure of ultrafine BaTiO₃ powders*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **486**(1–2): p. 633-639.
20. Jouini, A., M. Férid, J.C. Gâcon, L. Grosvalet, A. Thozet, M. Trabelsi-Ayadi, *Crystal structure, vibrational spectra and optical properties of praseodymium cyclotriphosphate PrP₃O₉·3H₂O*. Materials Research Bulletin, 2006. **41**(7): p. 1370-1377.
21. Hosson, J.M., *The infrared spectra of several rare-earth formates*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1975. **37**(11): p. 2350-2351.
22. Saha, S., S. Singh, B. Dkhil, S. Dhar, R. Suryanarayanan, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, A.K. Sood, *Temperature-dependent Raman and x-ray studies of the spin-ice pyrochlore Dy₂Ti₂O₇ and nonmagnetic pyrochlore Lu₂Ti₂O₇*. Physical Review B, 2008. **78**(21): p. 214102.
23. Nonat, A., *Complexes de Lanthanides(III) pour le Développement de Nouvelles Sondes Magnétiques et Luminescentes.*, 2007, Thèse de l'Université Joseph Fourier: Grenoble 1.
24. Liu, Y., J. Kuang, B. Lei, C. Shi, *Color-control of long-lasting phosphorescence (LLP) through rare earth ion-doped cadmium metasilicate phosphors*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**(37): p. 4025-4031.
25. Trojan-Piegza, J., J. Niittykoski, J. Hölsä, E. Zych *Thermoluminescence and Kinetics of Persistent Luminescence of Vacuum-Sintered Tb³⁺ Doped and Tb³⁺,Ca²⁺ Codoped Lu₂O₃ Materials*. Chem. Mater., 2008. **20**(6): p. 2252-2261.
26. Denton, A.R., N.W. Ashcroft, *Vegard's law*. Physical Review A, 1991. **43**(6): p. 3161-3164.
27. Shao, Z., S. Saitzek, P. Roussel, O. Mentré, F.P. Gheorghui, L. Mitoseriu, R. Desfeux, *Structural and dielectric/ferroelectric properties of (La_{1-x}Nd_x)₂Ti₂O₇ synthesized by sol-gel route*. Journal of Solid State Chemistry, 2010. **183**(7): p. 1652-1662.
28. Omkaram, I., B.V. Rao, S. Buddhudu, *Photoluminescence properties of Eu³⁺ : MgAl₂O₄ powder phosphor*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **474**(1–2): p. 565-568.
29. Judd, B.R., *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*. Physical Review, 1962. **127**(3): p. 750-761.
30. Ofelt, G.S., *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*. The Journal of Chemical Physics, 1962. **37**(3): p. 511-520.
31. Blasse, G., B.C. Grabmaier *Luminescent Materials* 1994.
32. Shionoya, S., M.W. Yen, H. Yamamoto, *Phosphor Handbook*. 2006: CRC Press, BocaRaton, Florida.
33. Liu, G., B. Jacquier *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, ed. M. Science. Vol. 83. 2005: Springer-Verlag, Berlin.

34. Garcia-Sole J., B.L., D. Jaque, *Optical spectroscopy of inorganic solids*. 2005, New-York: Wiley.
35. Balzani, V., S. Campagna, *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II*, ed. T.i.C. Chemistry. Vol. 281. 2007, Berlin: Springer
36. Diallo, P.T., P. Boutinaud, R. Mahiou, J.C. Cousseins, *Luminescence properties of $(\text{La},\text{Pr})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$* . Journal of Alloys and Compounds, 1998. **275-277**: p. 307-310.
37. Dieke, G.H., H.M. Crosswhite, *The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths*. Appl. Opt., 1963. **2**(7): p. 675-686.
38. Dexter, D.L., J.H. Schulman, *Theory of Concentration Quenching in Inorganic Phosphors*. The Journal of Chemical Physics, 1954. **22**(6): p. 1063-1070.
39. Chu M.H., D.P.J., C.J. Zhao, B. Li, *Long-Lasting Phosphorescence Properties of Pyrochlore $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 : \text{Pr}^{3+}$ Phosphor*. Chin. Phys. Lett., 2010. **27**(4): p. 47203-047203.
40. Ok, K.M., E.O. Chi, P.S. Halasyamani, *Bulk characterization methods for non-centrosymmetric materials : second-harmonic generation, piezoelectricity, pyroelectricity, and ferroelectricity*. Chemical Society Reviews, 2006. **35**(8): p. 710-717.
41. Kim, S.S., M.H. Park, J.K. Chung, W.J. Kim, *Structural study of a sol-gel derived pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ using a Rietveld analysis method based on neutron scattering studies*. Journal of Applied Physics, 2009. **105**(6): p. -.
42. Seshadri, R., *Lone pairs in insulating pyrochlores : Ice rules and high-k behavior*. Solid State Sciences, 2006. **8**(3-4): p. 259-266.
43. Kolpakova, N.N., P.P. Syrnikov, A.O. Lebedev, P. Czarnecki, W. Nawrocik, C. Perrot, L. Szczepanska, *2-5 pyrochlore relaxor ferroelectric $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ and its $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ modifications*. Journal of Applied Physics, 2001. **90**(12): p. 6332-6340.
44. Bernard, D., J. Pannetier, J. Lucas, *Ferroelectric and antiferroelectric materials with pyrochlore structure*. Ferroelectrics, 1978. **21**(1): p. 429-431.
45. Liu, D., L. Lin, M.F. Liu, Z.B. Yan, S. Dong, J.M. Liu, *Multiferroicity in spin ice $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: An investigation on single crystals*. Journal of Applied Physics, 2013. **113**(17): p. -.
46. Dong, X.W., S. Dong, K.F. Wang, J.G. Wan, J.M. Liu, *Enhancement of ferroelectricity in Cr-doped $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$* . Applied Physics Letters, 2010. **96**(24): p. -.
47. McQueen, T.M., D.V. West, B. Muegge, Q. Huang, K. Noble, H.W. Zandbergen, R.J. Cava, *Frustrated ferroelectricity in niobate pyrochlores*. Journal of Physics : Condensed Matter, 2008. **20**(23): p. 235210.
48. Shao, Z., S. Saitzek, P. Roussel, R. Desfeux, *Stability limit of the layered-perovskite structure in $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanide) thin films grown on (110)-oriented SrTiO_3 substrates by the sol-gel route*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(47): p. 24894-24901.
49. Shao, Z., S. Saitzek, A. Ferri, M. Rguiti, L. Dupont, P. Roussel, R. Desfeux, *Evidence of ferroelectricity in metastable $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin film*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(19): p. 9806-9812.
50. Tabira, Y., R.L. Withers, L. Minervini, R.W. Grimes, *Systematic Structural Change in Selected Rare Earth Oxide Pyrochlores as Determined by Wide-Angle CBED and a*

- Comparison with the Results of Atomistic Computer Simulation.* Journal of Solid State Chemistry, 2000. **153**(1): p. 16-25.
51. Bussi, J., S. Parodi, B. Irigaray, R. Kieffer, *Catalytic transformation of ethanol into acetone using copper-pyrochlore catalysts.* Applied Catalysis A: General, 1998. **172**(1): p. 117-129.
 52. McCauley, R.A., *Infrared-absorption characteristics of the pyrochlore structure.* Journal of the Optical Society of America, 1973. **63**(6): p. 721-725.
 53. Zhu, X.B., H.C. Lei, D.Q. Shi, L. Zhang, L. Wang, Y.P. Sun, W.H. Song, Z.R. Yang, J.H. Kim, R. Zeng, S.X. Dou, J. Yang, H.W. Gu, *Seed layer, solution concentration and thickness effects on CSD-derived $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ buffer layers for coated conductors.* Physica C: Superconductivity, 2007. **467**(1-2): p. 73-79.
 54. Knoth, K., B. Schlobach, R. Hühne, L. Schultz, B. Holzappel, *$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and Ce-Gd-O buffer layers for YBCO coated conductors using chemical solution deposition.* Physica C : Superconductivity, 2005. **426-431**(2): p. 979-984.
 55. Shao, Z., S. Saitzek, P. Roussel, M. Huvé, R. Desfeux, O. Mentré, F. Abraham, *An easy sol-gel route for deposition of oriented $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln =La, Nd) films on SrTiO_3 substrates.* Journal of Crystal Growth, 2009. **311**(16): p. 4134-4141.
 56. Cai, L., J.C. Nino, *Complex ceramic structures. I. Weberites.* Acta Crystallogr., Section B: Struct. Sci., 2009. **65**(3): p. 269-290.

Chapitre III. Synthèse de couches minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
(Ln = La, Ce, Pr et Nd) par ablation laser pulsé et
caractérisations structurales

Ce troisième chapitre est consacré à l'élaboration par ablation laser pulsé de films minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ et Nd à structure pérovskite en feuillets. Dans une première partie nous présenterons quelques rappels concernant l'aspect théorique de la croissance de couches minces. Nous présenterons les différents modes de croissance impliqués dans ce type de synthèse et aborderons pour cela les notions d'épitaxie. Nous présenterons également la technique d'ablation laser pulsé qui est au centre du travail expérimental de cette thèse. Nous détaillerons également les différents outils de caractérisation structurale employés pour nos études, que sont la diffraction de rayons X haute résolution et la microscopie électronique à haute résolution.

Dans une seconde partie, nous nous intéresserons à l'optimisation des principaux paramètres intervenants dans la synthèse de films minces du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (100) et (110). Nous étudierons pour cela, la pression en oxygène introduite au cœur de l'enceinte pendant le dépôt, la température du substrat, le nombre d'impulsion laser, mais aussi l'influence de la nature et de l'orientation du substrat. Des études structurales fines seront également entreprises.

Une fois déterminés, ces paramètres de synthèses seront utilisés au cours d'une troisième partie afin d'élaborer des films minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ et Nd) à structure pérovskite en feuillets. Le cas particulier du composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sera par ailleurs discuté, car la stabilisation de ce composé nécessite des conditions de synthèse spécifiques.

Enfin, au cours d'une dernière partie nous discuterons de la possibilité de réaliser des dépôts de films minces sous pression réduite et de stabiliser des phases du type $\text{LnTiO}_{3+\delta}$.

I. Élaboration de couches minces - Croissance et théorie

I.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince se définit comme l'assemblage d'une fine couche de matériau (épaisseur inférieure à $1\mu\text{m}$ environ) déposée sur un support, que l'on appelle « substrat » [1]. Généralement constitué d'un ou de plusieurs éléments, le substrat peut, par sa nature chimique et ses caractéristiques structurales (paramètres de maille, orientation cristallographique...) influencer sur la qualité et les propriétés du film obtenu. Comme nous l'avons montré au cours du Chapitre I, les couches minces peuvent être réalisées par différentes techniques, parmi lesquelles nous pouvons citer l'ablation laser pulsé. Cette méthode de synthèse permet par l'intermédiaire d'un laser de haute énergie, la pulvérisation en phase vapeur de matière provenant d'un matériau dense appelé « cible », vers la surface d'un substrat chauffé. Le processus de croissance cristalline du film requiert des conditions particulières qui tiennent compte de la nature du matériau cible, de la nature et de l'orientation du substrat, mais également de conditions thermodynamiques spécifiques associées au dépôt telles que la température du substrat, la pression de gaz pendant le dépôt et en fin de dépôt, le flux de particules...

I.2. Mécanisme de croissance : aspects thermodynamique et cinétique

Le processus de croissance cristalline en phase vapeur d'un film mince, présenté sur la Figure III-1, se déroule en deux étapes [2, 3]. La première d'entre-elles consiste, lors de la phase d'adsorption, à mettre en interaction les atomes du matériau à déposer avec ceux situés en surface du substrat. Ces interactions aboutissent à la formation de « germes » et déclenchent ce que l'on nomme, la phase de nucléation. Cette phase de nucléation est ensuite suivie par la phase de croissance, durant laquelle les atomes incidents entrent en interaction, non plus, avec la surface du substrat, mais avec les germes déjà formés. Ceci constitue la seconde étape. La formation et le développement d'un germe à la surface du substrat sont donc à l'origine du processus de formation du film mince. Ce processus nécessite des conditions thermodynamiques particulières. En effet, le développement du germe nécessite de se placer en régime hors-équilibre, aussi appelé régime de sursaturation. Celui-ci est atteint lorsque les conditions de dépôt, comme la pression ou la température de vapeur sont supérieures aux conditions d'équilibre. Particulièrement favorisé par la technique d'ablation laser pulsé (faible durée d'impulsion, transfert de matière important...), le régime de sursaturation, bien qu'essentiel au bon développement des germes, ne constitue pas l'unique condition à l'obtention de films minces.

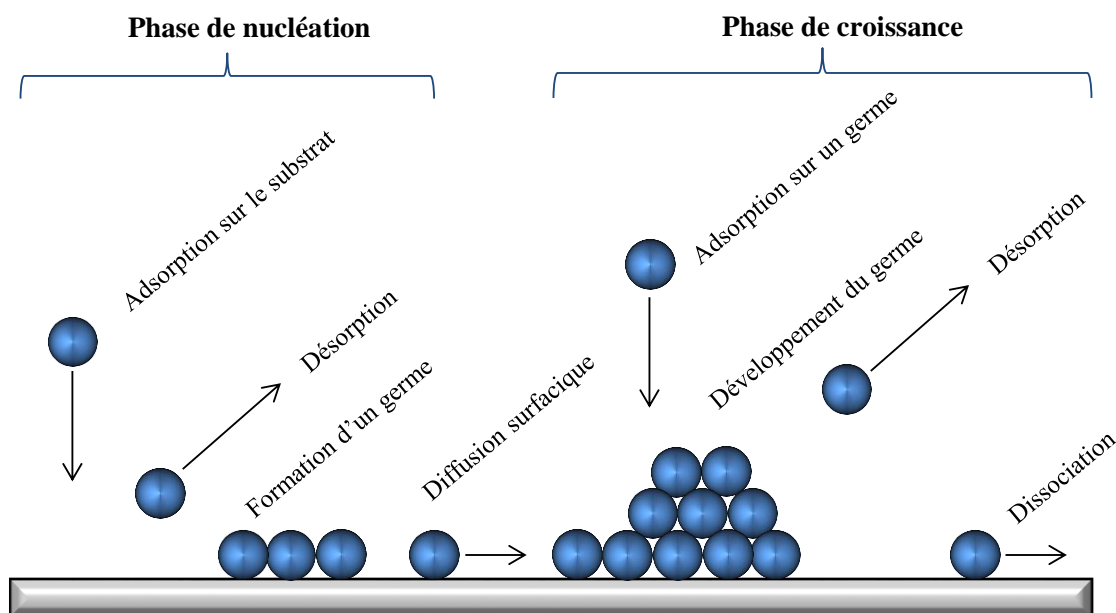


Figure III-1. Mécanismes mis en jeu lors de la nucléation et de la croissance d'un film mince.

Il est également primordial de tenir compte de l'aspect cinétique de la croissance lié au flux de particules incidentes et à leur diffusion surfacique. En effet, lorsqu'il arrive à la surface du substrat, l'atome doit bénéficier d'une mobilité de surface suffisante, lui permettant d'atteindre son état d'équilibre. De plus, cet atome doit disposer du temps nécessaire pour trouver son site d'équilibre avant l'arrivée d'autres atomes à la surface du substrat. Ainsi, une faible diffusion des atomes à la surface du substrat ou un flux de particules trop important empêche la formation d'une couche homogène et engendre généralement la formation d'îlots. De plus, la diffusion surfacique dépend le plus souvent de la température du substrat ; ainsi des dépôts réalisés à basse température et pour un flux important de particules conduisent à la formation d'une structure amorphe.

I.3. Modes de croissance

Le processus de croissance des couches minces est très complexe. Lors d'un dépôt par ablation laser pulsé, les particules éjectées de la cible, qui constituent le plasma, sont fortement ionisées et arrivent à la surface du substrat dans un temps extrêmement court. L'énergie cinétique élevée et le flux important de particules constituent les caractéristiques principales de cette méthode de dépôt. A cet égard, l'ajustement de ces caractéristiques, associé aux paramètres expérimentaux intervenant dans la synthèse des films minces (pression du gaz pendant le dépôt et en fin de dépôt, température du substrat...) et aux propriétés physico-chimiques du substrat employé, peut amener à la stabilisation du matériau considéré suivant l'un des trois modes de croissance conventionnels. Nous distinguerons, comme l'illustre la Figure III-2, trois modes de croissance conventionnels, que sont les modes Franck Van der Merwe [4, 5], Volmer-Weber [6] et Stranski-Krastanov [7]. Ceux-ci dépendent

de la variation de l'énergie libre soumise aux énergies de surface du substrat Γ_{s-v} , du film épitaxié Γ_{g-v} et de l'interface Γ_{g-s} où, g, s et v, représentent le germe, le substrat et la phase vapeur, respectivement.

- Le mode de croissance **Franck Van der Merwe** : $\Delta E(h) = \Gamma_{g-v} + \Gamma_{g-s}(h) - \Gamma_{s-v} < 0$

Dans ce mode, la croissance du film est bidimensionnelle et se fait monocouche par monocouche afin de minimiser l'énergie de surface du film Γ_{s-v} . En théorie, dans ce cas, la surface du film est parfaitement plane. Ce cas de figure se rencontre, par exemple, pour une homoépitaxie (Figure III-2 (a)).

- Le mode de croissance **Volmer-Weber** : $\Delta E(h) = \Gamma_{g-v} + \Gamma_{g-s}(h) - \Gamma_{s-v} > 0$

Ce mode de croissance se traduit par une croissance tridimensionnelle du film avec la formation d'îlots (Figure III-2 (b)).

- Le mode de croissance **Stranski-Krastanov** : $\Delta E(h) < 0$ pour $h \leq h_c$ et $\Delta E > 0$ pour $h \geq h_c$

Ce mode de croissance combine les deux modèles précédents avec la formation de monocouches sur lesquelles viennent se former des îlots (Figure III-2 (c)).

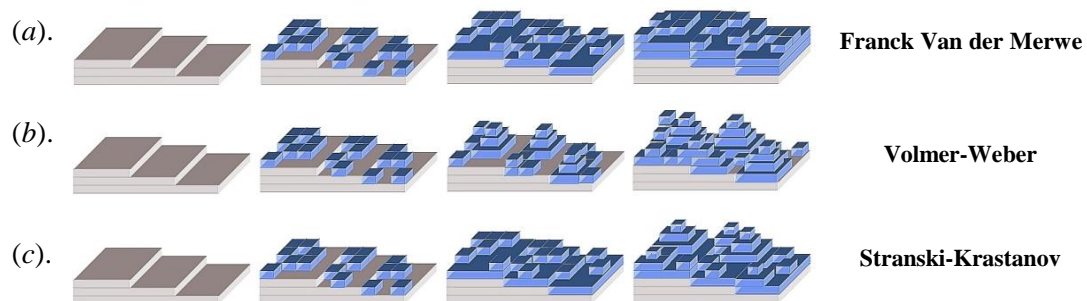


Figure III-2. Représentations schématiques des différents modes de croissance conventionnels; (a) Franck-van der Merwe, (b) Volmer-Weber et (c) Stranski-Krastanov.

En plus de ces trois modes de croissance conventionnels, il existe également un dernier mode de croissance appelé « *Step flow growth* » qui est directement lié à la présence, à la surface des substrats de « *miscut* » ou de défauts de coupe, créés lors de la découpe des substrats par le fabricant. Dans ce cas, la surface du substrat dispose de terrasses et la croissance du film se fait dans le prolongement des marches et par comblement de ces terrasses (Figure III-3).

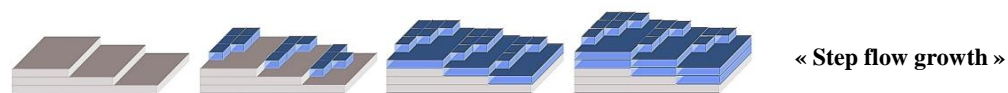


Figure III-3. Représentation schématique du mode de croissance « Step flow growth ».

Etroitement liée au mode de croissance engagé, l'organisation structurale des matériaux en couches minces résulte de la combinaison de nombreux paramètres, comme les conditions de dépôts associées à la technique employée, la nature et l'orientation du substrat... À ce titre, les couches minces peuvent présenter différentes organisations structurales, comme l'illustre la Figure III-4 :

- i) la couche mince n'est pas cristallisée : elle est amorphe (Figure III-4 (a))
- ii) la couche mince est composée de nombreux grains aléatoirement orientés par rapport au plan du substrat : elle est polycristalline (Figure III-4 (b))
- iii) la couche mince est composée de grains orientés de façon préférentielle suivant un des axes du substrat : elle est texturée (Figure III-4 (c))
- iv) la couche mince présente un alignement parfait entre ses trois axes cristallographiques et ceux du substrat : elle est épitaxiée (Figure III-4 (d))

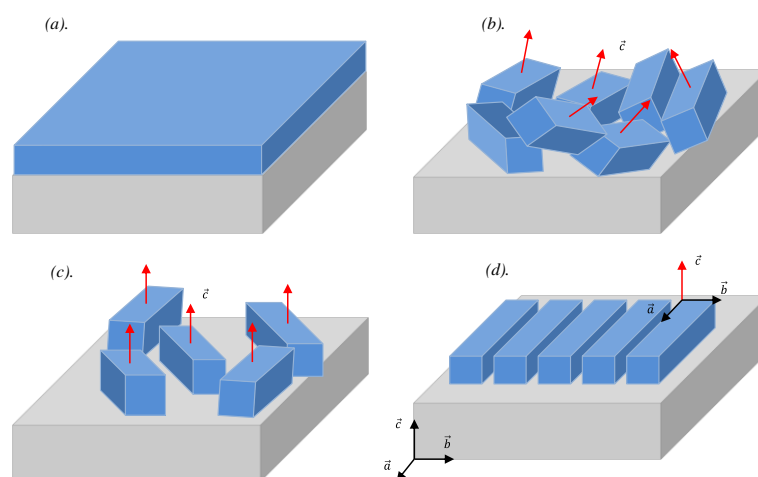


Figure III-4. Représentation des différentes organisations structurales possibles pour une couche mince ; (a) amorphe, (b) polycristalline, (c) texturée, (d) épitaxiée [8].

I.4. Épitaxie

Introduit en 1928 par Louis Royer [9], le concept « d'épitaxie » tire son nom du grec « epi » ($\epsilon\pi\acute{\iota}$) qui signifie « sur » et « taxis » ($\tau\acute{\alpha}\xi\varsigma$) qui signifie « arrangement ». Ce terme peut être employé lorsqu'il existe une relation cristalline entre la structure du film déposé et celle d'un substrat. De plus, on parle d'homoépitaxie lorsque la couche et le substrat sont de même nature, alors que l'on emploie le terme d'hétéroépitaxie lorsque la couche et le substrat sont de nature différente.

Lors du processus de croissance d'un film mince, il est possible d'identifier l'arrangement existant entre le film déposé et le substrat. On établit pour cela la relation d'épitaxie, qui se définit comme l'orientation relative entre les axes cristallographiques du substrat et ceux de la couche. Cette relation d'épitaxie dépend de plusieurs paramètres tels que les structures cristallines du substrat et de la couche, de l'orientation du substrat, ou encore des interactions électroniques présentes entre les atomes à l'interface couche-substrat. Bien qu'il n'existe pas de théorie permettant de prédire la relation d'épitaxie, il est généralement admis que lors de sa croissance, le film s'oriente de façon à minimiser son énergie de déformation élastique induite par le désaccord de maille (*cf* partie I.5). On peut alors obtenir une épitaxie dite, directe (Figure III-5 (a)), ou une épitaxie indirecte (Figure III-5 (b)), avec rotation possible des mailles de la couche par rapport à celles du substrat, ce qui favorise une meilleure adaptabilité couche-substrat.

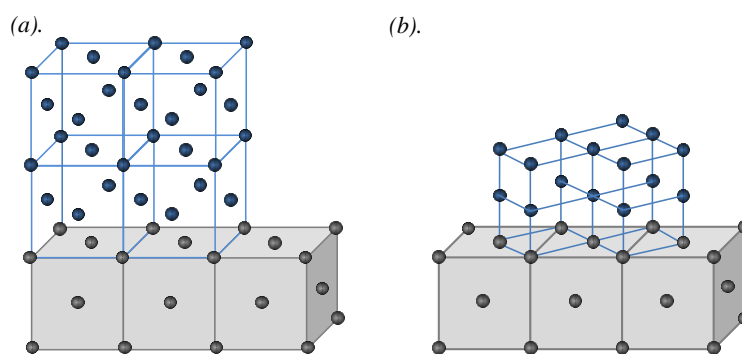


Figure III-5. Relations d'épitaxie entre un film et un substrat; (a) épitaxie directe, (b) épitaxie indirecte avec rotation de maille de 45° .

I.5. Désaccord de maille

Le désaccord de maille δ se définit comme la différence entre les paramètres de maille du substrat et ceux du matériau massif et se détermine à partir de la relation suivante :

$$\delta = \frac{a_{\text{substrat}} - a_{\text{massif}}}{a_{\text{substrat}}}$$

Pour laquelle : a_{substrat} et a_{massif} représentent respectivement les paramètres de maille du substrat et du matériau déposé sous forme massive.

Dans le cas d'une hétéroépitaxie, le désaccord de maille joue un rôle considérable quant à l'adaptabilité et l'orientation du film sur le substrat. Il influence les relations d'épitaxie ainsi que les contraintes présentes au sein du film épitaxié. Dans les premiers temps de croissance cristalline, le

substrat beaucoup plus épais que la couche impose son paramètre de maille. On parle alors, de croissance pseudomorphique. Durant cette étape, le film subit une déformation élastique quadratique de sa maille et peut être soumis à des contraintes en compression ($a_{\text{substrat}} < a_{\text{massif}}$) (Figure III-6 (b)) ou en tension ($a_{\text{substrat}} > a_{\text{massif}}$) (Figure III-6 (c)). Ces déformations, parfois importantes, entraînent l'accumulation d'énergie élastique au sein du film épitaxié.

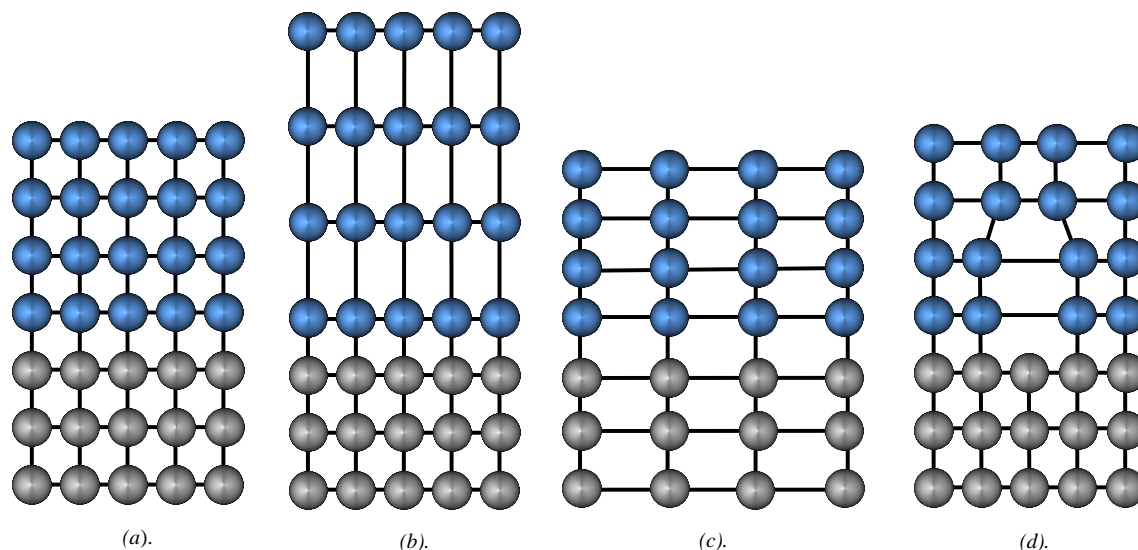


Figure III-6. Schéma illustrant l'influence des désaccords de maille sur la structure d'un film mince épitaxié sur un substrat; (a) en l'absence de désaccord de maille, (b) lorsque le film est contraint en compression, pour s'accommoder du désaccord de maille (c) lorsque le film est contraint en extension, pour s'accommoder du désaccord de maille et (d) lorsque le film ne peut pas compenser le désaccord de maille, la contrainte est alors relaxée par la formation de dislocations.

Au-delà d'une certaine épaisseur critique, cette énergie élastique accumulée devient trop importante et déstabilise le système. Le matériau épitaxié tend alors à reprendre son paramètre de maille initial et à retrouver son état d'équilibre. Ce retour à l'état d'équilibre se fait par relaxation des contraintes, grâce à la formation de défauts structuraux étendus. Nous pouvons alors identifier deux modes de relaxation de contraintes différents que sont la relaxation plastique et la relaxation élastique.

La relaxation plastique : elle se définit par la formation de dislocations (Figure III-6 (d)), dites de désadaptation. Ces dislocations permettent au film de se rapprocher de ses paramètres de maille initiaux, en relaxant plastiquement une partie de la contrainte. Elles favorisent l'adaptation du réseau cristallin de la couche à celui du substrat par compensation du désaccord de maille existant entre les deux réseaux.

La relaxation élastique : elle engendre la formation d'îlots cohérents (c'est-à-dire sans défaut).

La surface libre de ces îlots favorise la déformation du réseau, ce qui lui permet de se rapprocher du paramètre de maille du matériau massif et minimise ainsi l'énergie élastique du système.

Le choix judicieux du substrat (faible désaccord de maille) est donc une condition indispensable à la bonne croissance du film déposé.

I.6. Choix du substrat

Un large choix de substrats est actuellement disponible dans le commerce. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer le titanate de strontium SrTiO_3 , l'aluminate de lanthane LaAlO_3 , le gallate de néodyme NdGaO_3 , le silicium Si (recouvert ou non de SiO_2), ou bien encore le $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_3)_{0.7}$ (LSAT)... Cette liste n'est pas exhaustive. Le choix judicieux du substrat est un facteur déterminant pour permettre la stabilisation d'un matériau en couche mince. En effet, les données bibliographiques reportent que la synthèse de films minces par croissance épitaxiale couplée à l'utilisation de substrats appropriés, permet la manipulation de l'état de contrainte des films formés, ainsi que la modification de leurs propriétés physiques. En guise d'exemple, dans le cas des matériaux ferroélectriques, la modification du niveau de contrainte des films peut favoriser une augmentation des propriétés ferroélectriques, permettre le contrôle de la température de Curie, mais également induire un comportement ferroélectrique sur des matériaux ne présentant pas cette propriété initialement.

Afin de choisir judicieusement un substrat, il convient de prendre en considération différents critères, tels que la compatibilité chimique et structurale entre le substrat et le matériau à déposer, mais également de tenir compte de la technique de dépôt employée, des outils de caractérisation qui seront utilisés (emploi de substrats conducteurs ou non), des contraintes mécaniques et thermiques liées à l'environnement et enfin du coût (critère essentiel pour des applications industrielles).

En ce qui nous concerne, quatre types de substrats ont particulièrement été employés pour l'élaboration de nos films minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{lanthanide}$). Il s'agit de substrats de SrTiO_3 et de substrats de LaAlO_3 orientés (100) et (110). Notons par ailleurs, que les mesures électriques réalisées sur nos films et présentées dans la dernière partie de ce manuscrit, nécessiteront l'utilisation de substrats conducteurs de SrTiO_3 dopés au niobium ($\text{SrTiO}_3 : \text{Nb}$).

I.6.1 Le titanate de strontium SrTiO_3

Le titanate de strontium est un oxyde à structure pérovskite de symétrie cubique, appartenant au groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ et dont le paramètre de maille est $a = 3,905 \text{ \AA}$. D'un point de vue cristallographique, l'oxyde SrTiO_3 se définit par la présence d'atomes de titane Ti et de strontium Sr, respectivement disposés aux sommets et au centre du cube. Les atomes d'oxygènes se placent au milieu des douze arêtes de cube, permettant ainsi la formation des octaèdres $[\text{TiO}_6]$. Ces octaèdres $[\text{TiO}_6]$ sont réguliers et sont composés de six liaisons Ti-O d'une longueur $d_{\text{Ti-O}} = 1,952 \text{ \AA}$ [10, 11]. Du

point de vue électronique, le SrTiO_3 est un isolant de bande, dont l'énergie de gap E_g est estimée à 3,2 eV, ce qui représente l'énergie séparant les états $2p$ de l'oxygène et t_{2g} du titane [12, 13].

En raison d'une forte stabilité thermique, et de l'absence de macles au sein de sa structure, SrTiO_3 est l'un des substrats les plus utilisés. Associé à des matériaux supraconducteurs à haute température critique, à des matériaux à magnéto-résistance colossale, à des matériaux ferroélectriques, à des matériaux, au sens large, fonctionnels ou multifonctionnels, il intervient dans diverses applications. Il est également employé pour la formation de couches isolantes au sein de super-réseaux ou encore comme barrières isolantes dans des jonctions tunnels magnétiques...

1.6.2 L'aluminate de lanthane LaAlO_3

À température ambiante, l'aluminate de lanthane de formule LaAlO_3 , se présente sous la forme d'une structure pérovskite de symétrie rhomboédrique ($a = b = 5,365 \text{ \AA}$, $c = 13,11 \text{ \AA}$, $\alpha = 60,1^\circ$ et $\beta = \gamma = 90^\circ$), de groupe d'espace $R\bar{3}C$ [14, 15]. Au-delà de 544°C , cette structure subit une transition de phase et évolue vers une structure cubique, appartenant au groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ [14, 16]. Durant cette transformation l'octaèdre $[\text{AlO}_6]$ est soumis à une légère rotation et pivote de 5° suivant la direction [111]. Par ailleurs, à température ambiante, la maille du composé LaAlO_3 peut être assimilée à un système pseudo-cubique, dont le paramètre de maille est de $a = 3,790 \text{ \AA}$, avec un angle $\alpha = 90,096^\circ$. Les substrats de LaAlO_3 ont la particularité de présenter de larges domaines de macles provenant de la structure rhomboédrique. Ces derniers disparaissent à haute température, au cours de la transition vers la forme cubique et réapparaissent durant la phase de refroidissement.

Tout comme le SrTiO_3 , le composé LaAlO_3 est un isolant de bande ($E_g = 5,6 \text{ eV}$). Très souvent employé comme substrat en raison de son bon accord de maille avec de nombreux matériaux, il est particulièrement apprécié pour la croissance de films minces ferroélectriques et supraconducteurs à haute T_c [17]. De plus, sa faible constante diélectrique, estimée entre 20 et 25, en fait également un candidat de choix pour des applications en hyperfréquences [18]. Ses possibilités d'applications s'étendent également au domaine de la microélectronique en remplacement du dioxyde de silicium (SiO_2) dans les dispositifs MOS-CMOS [*Metal-Oxide-Semiconductor-Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*] ou en tant que couche tampon dans le domaine des CMOS-FET [*Complementary Metal-Oxide-Semiconductor Fields Effect Transistor*]. Dans ce dernier cas, l'utilisation de LaAlO_3 limite l'interdiffusion des atomes de la couche ferroélectrique vers le substrat de silicium, améliorant de ce fait la rétention de la mémoire en évitant les courants de fuite [18, 19].

II. L'ablation laser pulsé

II.1. Principe général

L'ablation laser pulsé [*Pulsed Laser Deposition (PLD)*] est une méthode de pulvérisation de matière par impulsion laser de forte puissance. Son principe est simple : il consiste à focaliser un faisceau laser impulsionnel (impulsion de l'ordre de 20 nanosecondes), de haute énergie sur la surface d'une cible massive du matériau à déposer. Durant ce processus, l'impact du laser sur la surface de la cible provoque l'éjection de particules, entraînant la formation d'un plasma ou « plume ». Ce dernier, se déplace alors dans la direction perpendiculaire à la surface de la cible pour se déposer à la surface du substrat positionné en vis-à-vis et permettre la croissance du film. La Figure III-7 montre de façon schématique le dispositif général de l'ablation laser pulsé.

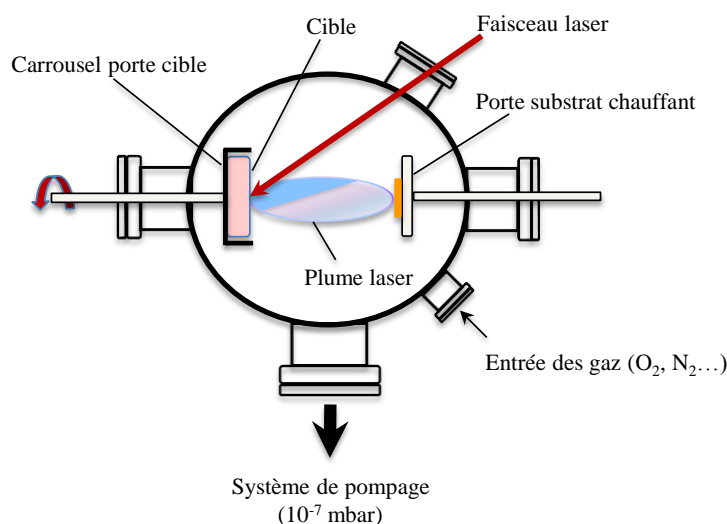


Figure III-7. Représentation schématique du dispositif général d'ablation laser pulsé.

Présentée pour la première fois en 1965 par Smith et Turner [20], ce n'est qu'en 1987, que la technique d'ablation laser pulsé s'est démocratisée avec le développement des films minces supraconducteurs du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [21]. Relativement utilisée dans le monde de la recherche, cette méthode de synthèse est particulièrement adaptée à l'élaboration de couches minces aux propriétés remarquables (supraconducteurs, ferroélectriques, ferromagnétiques, multiferroïques...). Outre une vitesse de dépôt relativement importante ($\approx 1 \text{ \AA/s}$, suivant la fréquence appliquée), l'ablation laser pulsé favorise également la réalisation de transferts stœchiométriques de matière entre une cible massive de matériau et le film déposé [22, 23]. Cette particularité constitue un avantage non négligeable, permettant l'élaboration de matériaux de compositions complexes.

Néanmoins, la principale limite liée à la technique de l'ablation laser pulsé réside dans le fait qu'il est particulièrement délicat d'obtenir des dépôts uniformes sur de grandes surfaces. Toutefois,

nous pouvons citer les travaux entrepris par Dietsch et *al.* [24, 25] qui font référence à la réalisation par ablation laser pulsé, de films homogènes de grandes tailles. Pour ce faire, ces derniers ont modifié la configuration du dispositif cible – porte-substrat, en utilisant des cibles massives de formes cylindriques, soumises à l’irradiation simultanée de deux faisceaux laser et en autorisant le déplacement du substrat, dans le plan parallèle à la cible. Ces différentes adaptations du système classique, leur permettent de réaliser des dépôts uniformes sur des substrats de 4 et 6 pouces de diamètre. Cette nouvelle configuration est de bon augure pour le développement de la technique d’ablation laser pulsé au niveau industriel.

II.2. Mécanisme de synthèse d’une couche mince par ablation laser pulsé

De manière générale, le mécanisme de synthèse d’un film mince par ablation laser pulsé se déroule suivant trois étapes. La première d’entre elles consiste en une interaction entre le faisceau laser incident et la surface de la cible. Lors du processus d’irradiation, les radiations émises par le faisceau laser sont absorbées par la cible et l’énergie électromagnétique est successivement transformée en énergie thermique, chimique, puis mécanique. Ces différents transferts d’énergie sont à l’origine de l’éjection des particules de la surface de la cible et de la formation du plasma [26].

Une fois expulsées, les particules restent confinées à proximité de la surface de la cible et forment ce que l’on appelle la couche de Knudsen. Cette couche présente des dimensions semblables à celles du spot laser (rectangulaire 1 à 2 mm^2) et se compose d’un mélange complexe d’ions, d’électrons, d’atomes, de particules diatomiques ou encore de gouttelettes de matériau en fusion... Relativement dense (10^{19} - 10^{20} particules. cm^{-3}), la couche de Knudsen constitue le siège d’un grand nombre de collisions entre particules, ce qui engendre une élévation importante de la température au niveau du matériau cible. Ce fort taux de collision, associé à l’adsorption du faisceau laser conduisent à l’ionisation de la couche de Knudsen et à la formation du plasma. L’expansion de ce plasma se fait ensuite de manière adiabatique et anisotrope, perpendiculairement à la surface de la cible. La désexcitation des espèces du plasma et l’interaction de celui-ci, avec les molécules de gaz présentent dans l’enceinte d’ablation, produisent une plume lumineuse qui matérialise le transfert de matière. L’utilisation de gaz ambiants (oxygène, azote, argon...) lors du dépôt, modifie les propriétés et la répartition spatiale de la plume et influence le comportement du film obtenu.

Enfin, durant la dernière étape, les particules de matière précédemment expulsées sont acheminées par le plasma, jusqu’à la surface du substrat, où elles se réarrangent et forment le film mince. Les caractéristiques des films minces obtenus, telles que l’épaisseur, la cristallinité, l’homogénéité en composition, dépendent de l’état des particules dans le plasma avant l’impact sur le substrat (état d’excitation, énergie cinétique, composition spatiale du plasma...) et des caractéristiques du substrat (température, nature et cristallisation du substrat...). De nombreux paramètres peuvent

donc influencer les dépôts, tels que l'énergie du laser, la fréquence d'impulsion, la présence ou non de gaz résiduel au sein de l'enceinte ou encore la distance cible-substrat.

II.3. Dispositif expérimental

Le système d'ablation laser pulsé disponible au laboratoire UCCS Artois de Lens est présenté sur la Figure III-8 et est équipé :

- d'un laser Excimer KrF (Krypton Fluor) Compex Pro 102, fonctionnant à une longueur d'onde de $\lambda = 248$ nm.
- d'une enceinte de dépôt équipée :
 - de quatre porte-cibles rotatifs et indépendants de 1 pouce.
 - d'un porte-substrat chauffant pour lequel le système de chauffage par lampe halogène peut atteindre la température de 900°C .
 - d'un débitmètre massique avec une gamme variable allant de 1 à 5 sccm ; de 1 à 50 sccm et de 1 à 500 sccm permettant l'introduction de gaz ($\text{O}_2, \text{N}_2, \dots$).
 - d'un capteur de pression.

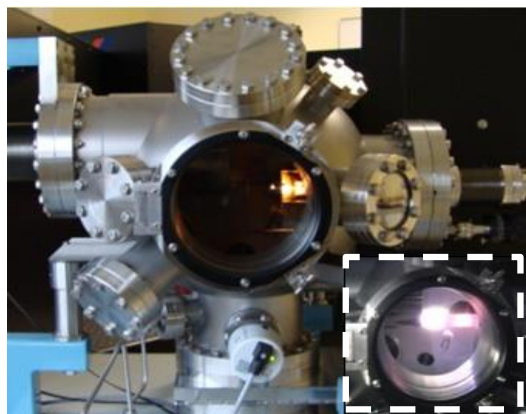


Figure III-8. Photographie du dispositif d'ablation laser pulsé disponible au laboratoire UCCS Artois.

II.4. Paramètres expérimentaux

L'ablation laser pulsé est une technique de haute technologie qui fait intervenir un grand nombre de paramètres instrumentaux et expérimentaux. Les principaux paramètres régissant la croissance de films minces sont les suivants :

- **La pression au cœur de l'enceinte pendant le dépôt** : l'introduction de gaz (oxygène, azote, argon...) durant le dépôt, provoque une modification de la forme et des propriétés de la plume.

- **La température du substrat** : c'est un paramètre déterminant qui influence la vitesse de déplacement, c'est à dire l'énergie cinétique des atomes arrivant à la surface du substrat.
- **La distance cible-substrat** : la modification de la distance cible-substrat impacte directement le flux de particules qui arrivent à la surface de la cible, ce qui a pour conséquence de modifier la vitesse de dépôt, le régime de sursaturation, ainsi que le mode de croissance du film.
- **La fréquence du laser** : la fréquence du laser influence le taux de répétition des impulsions laser, ce qui permet le contrôle de la quantité de particules qui arrivent à la surface du substrat.
- **La fluence du laser** : c'est le rapport entre l'énergie d'une impulsion laser et la surface sur laquelle elle s'applique. Liée à la taille du spot laser, la fluence régit principalement la façon dont est ablatée la cible. Elle influence alors, le flux de particules, la stœchiométrie du film et la vitesse de dépôt.
- **La pression en fin de dépôt** : L'introduction de gaz en fin de dépôt (notamment l'oxygène au cours de l'étape de refroidissement dans le cas d'un oxyde) favorise l'ajustement de la stœchiométrie du film formé.

III. Caractérisation structurale et microstructurale des films minces

III.1. Diffraction de rayons X à haute résolution

L'ensemble des films minces du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanide) élaborés durant cette thèse a été caractérisé par diffraction de rayons X à haute résolution. Pour ce faire, nous avons utilisé le diffractomètre de rayons X à haute résolution SmartLab® [27], disponible au laboratoire UCCS à Lille. Ce diffractomètre, mis au point par la société Rigaku est équipé d'un générateur de rayons X à anode tournante de 9 kW en cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54059 \text{ \AA}$). Cette anode tournante est constituée d'une cible cylindrique de dix centimètres de diamètre, tournant à une vitesse comprise entre 3000 et 9000 tours par minute et refroidie par un système de circulation d'eau. L'emploi de ce type d'anode facilite la dissipation de la chaleur, ce qui permet d'appliquer des tensions plus importantes et ainsi, d'augmenter l'intensité du faisceau de rayons X généré. Dans les conditions standards d'utilisation, le diffractomètre SmartLab® fonctionne sous une tension de 45 kV, un courant de 200 mA et sous un vide de 5.10^{-4} Pa.

Le diffractomètre SmartLab® est également équipé du module CBO (*Cross-Beam optics*), qui est un dispositif optique automatisé, permettant la modification facile de la configuration optique de l'appareil. Il est ainsi aisé de passer d'une configuration *Bragg-Brentano* (BB), généralement utilisée pour l'étude des composés sous forme de poudre, à une configuration en faisceaux parallèles (*Parallel Beam* (PB)) plutôt adaptée à l'analyse des couches minces.

Outre son système optique performant, le diffractomètre SmartLab[®] dispose également d'un porte-échantillon cinq cercles, ce qui permet d'atteindre chaque famille de plans. En effet, l'échantillon peut être manipulé suivant trois cercles (ω , χ et ϕ) et le détecteur suivant les deux cercles (2θ et $2\theta\chi$). Cette configuration particulière du goniomètre permet de réaliser des mesures, à la fois, dans le plan (*in-plane*) et hors du plan (*out-of-plane*). La configuration du goniomètre est présentée en photographie et de façon schématique sur la Figure III-9 (a) et Figure III-9(b).

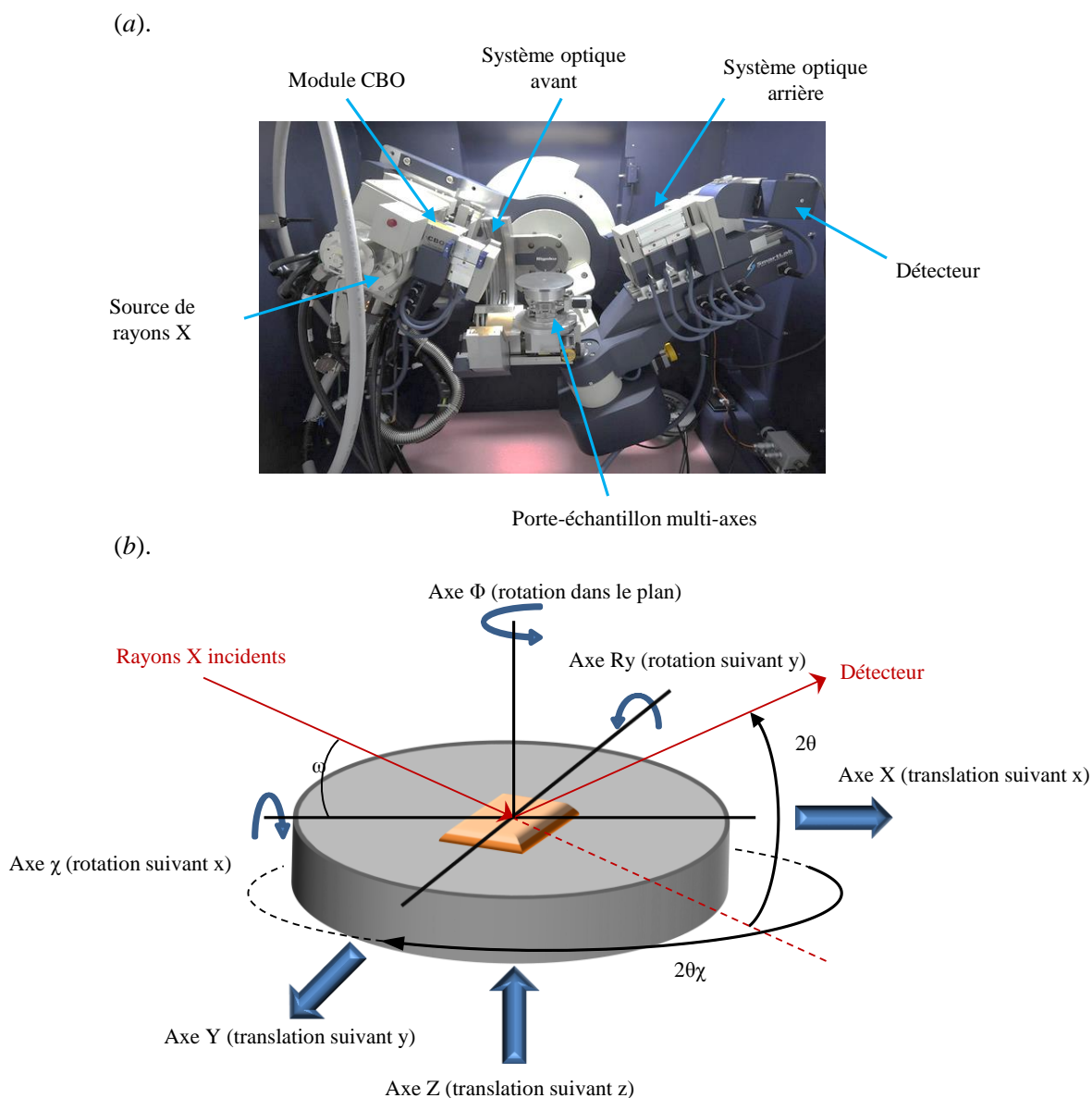


Figure III-9. (a) Photographie et (b) représentation schématique du goniomètre 5 cercles disponible sur le diffractomètre Rigaku SmartLab[®] en configuration couches minces.

- 2θ Angle entre les rayons X incidents et le détecteur
- $2\theta\chi$ Axe de rotation du bras de mesure dans le plan de l'échantillon
- ω Angle entre les rayons X incidents et la surface de l'échantillon
- χ, R_y Rotations suivant les axes x et y ; Angles d'inclinaison de l'échantillon
- Φ Rotation dans le plan de l'échantillon

- X, Y Déplacement dans le plan de l'échantillon
- Z Déplacement vertical de l'échantillon

Basé sur trois brevets récents, le diffractomètre SmartLab[®] de la société Rigaku intègre des éléments logiciels « intelligents » et des optiques de qualité particulièrement adaptés à l'étude des matériaux en couches minces. Cet instrument permet en effet, d'effectuer une grande variété de mesures avancées telles que, des mesures de diffraction de rayons X (XRD), des mesures de rocking curve (XRC), des figures de pôle (PF), des cartographies de l'espace réciproque (RSM).

III.1.1 Rocking curve

La mesure de rocking curve est traditionnellement employée pour évaluer l'orientation relative des cristaux qui constituent une couche mince par rapport au plan du substrat. En d'autres termes, cette méthode permet de déterminer la mosaïcité d'un échantillon par diffraction de rayons X. En effet, les cristaux ne sont pas constitués de plans cristallins parfaits et comportent des domaines légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. Ces désorientations peuvent s'étendre sur plusieurs dizaines de mailles [28]. Pour cela, il s'agit de réaliser une mesure de diffraction de l'échantillon en fonction de l'angle ω (°) à un angle 2θ (°) fixe. Techniquement, cette mesure nécessite l'enregistrement préalable d'un diffractogramme « classique » $\theta/2\theta$ afin de déterminer l'angle de diffraction de la famille de plan à étudier. Une fois déterminé cet angle correspond à la valeur de l'angle 2θ fixé, à partir duquel l'enregistrement en fonction de l'angle ω peut s'effectuer. La largeur à mi-hauteur de la rocking curve obtenue est associée à la distribution angulaire de désalignement entre les domaines cristallins de l'échantillon. Une valeur très faible de la largeur à mi-hauteur [*Full Width at Half Maximum* (FWHM)] atteste de la bonne qualité des domaines cristallins. Plus la valeur de la largeur à mi-hauteur est faible, plus les domaines cristallins sont bien alignés les uns par rapport aux autres et inversement [27, 28].

III.1.2 Figure de pôle (PF)

Une figure de pôle est une représentation graphique de l'orientation d'un objet dans l'espace. Elle se définit comme une projection stéréographique de la distribution de l'orientation ou fonction de la densité d'orientation d'une famille de plans (hkl) d'un matériau polycristallin. Cette méthode d'analyse permet l'étude de la texture et de l'orientation d'un échantillon.

Techniquement, la mesure d'une figure de pôle consiste à réaliser une mesure de diffraction de rayons X où l'angle 2θ (°) est fixe et où l'intensité diffractée est recueillie par variation des deux paramètres géométriques que sont les angles notés α et β et qui correspondent respectivement à l'angle de « *tilt* » et de rotation d'angle φ autour de la direction normale à la surface de l'échantillon. Les

données d'intensités diffractées obtenues sont alors tracées comme une fonction de α et de β et sont représentées sous la forme d'une projection stéréographique. Une figure de pôle (hkl) est donc représentée sous la forme d'un disque à l'intérieur duquel sont indiquées les lignes de niveau caractéristiques des intensités diffractées enregistrées (Figure III-10).

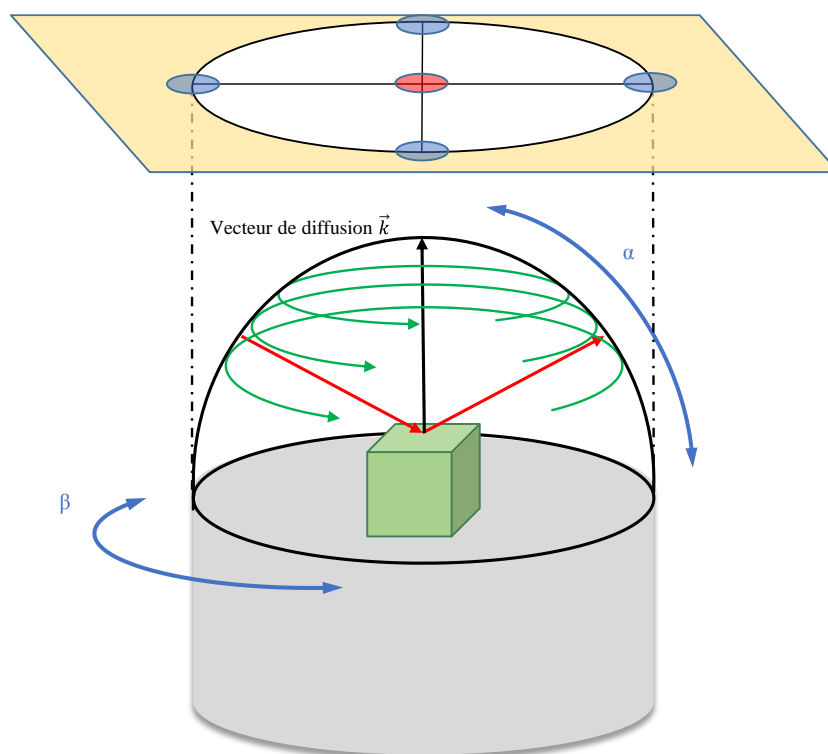


Figure III-10. Représentation schématique du mode d'acquisition d'une figure de pôle : de la sphère du vecteur de diffusion à la représentation stéréographique [29].

La détermination des orientations privilégiées de l'échantillon analysé se fait par comparaison entre la figure de pôle obtenue et les projections stéréographiques théoriques correspondantes au cristal considéré. En ce qui nous concerne l'interprétation de l'ensemble de figures de pôle effectuées durant cette thèse a été réalisée au moyen du logiciel STEREOPOLE [30].

III.1.3 Cartographies de l'espace réciproque (RSM)

Dans le cas de couches minces orientées, l'emploi de la technique de diffraction de rayons X dans la configuration $\theta/2\theta$ permet d'extraire facilement la grandeur du paramètre de maille hors du plan. Cependant, grâce au diffractomètre SmartLab[®] munie d'une tête goniométrique multi-cercles, il est également possible de balayer une grande partie du volume du réseau réciproque et ainsi de cartographier l'espace réciproque de la zone film/substrat en mode $\omega/2\theta$. Cette cartographie du réseau réciproque permet d'accéder à de nombreuses informations telles que l'orientation, la taille, la morphologie, la distribution en taille des domaines diffractant, les paramètres de maille des couches, les déformations locales et la distribution de ces déformations [28].

Techniquement, il s'agit de faire varier l'angle ω de manière à faire traverser la sphère d'Ewald par le nœud du réseau réciproque de la famille du plan sélectionné, puis d'enregistrer la distribution d'intensité mesurée autour de l'angle de diffraction 2θ pour chaque valeur de ω . Cette distribution d'intensité est représentée par une carte $I = f(\omega, 2\theta)$. Les angles ω et 2θ sont convertis en unité du réseau réciproque en traçant les distributions d'intensité selon les axes des vecteurs de diffraction q_z et q_x , qui correspondent à $1/d$ et sont exprimés en Å^{-1} . La Figure III-11 présente les relations existant entre les vecteurs de diffraction q_z , q_x et les angles ω , 2θ .

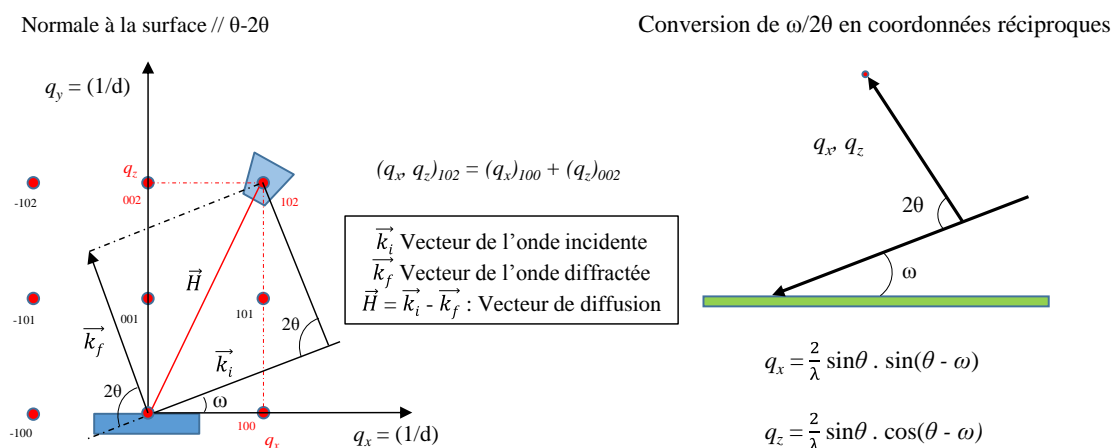


Figure III-11. Représentation graphique exprimant les relations existant entre les vecteurs de diffraction q_x , q_z et les angles ω , 2θ .

Les valeurs de (q_x, q_z) d'un nœud (hkl) correspondent donc à la somme des valeurs de q_x et de q_z résultantes de la projection du vecteur (q_x, q_z) du nœud (hkl) sur ces axes. En appliquant la loi de Bragg, nous obtenons les relations suivantes :

$$q_x = \frac{2}{\lambda} \cdot (\sin\theta) \cdot \sin(\theta - \omega)$$

$$q_z = \frac{2}{\lambda} \cdot (\sin\theta) \cdot \cos(\theta - \omega)$$

La résolution de ces deux équations nous permet d'accéder aux valeurs des angles θ et ω du nœud (hkl) étudié. La réalisation des cartographies de l'espace réciproque autour de nœuds (hkl) judicieusement choisis permet alors de calculer les paramètres de maille des films analysés.

Pour réaliser une carte de l'espace réciproque, nous devons mesurer l'ensemble de la distribution d'intensité autour d'un nœud correspondant à une famille de plans (hkl) donnés. Lorsque, la nature de la couche et du substrat est connue, ainsi que les orientations cristallographiques (via une figure de pôle), une cartographie de l'espace réciproque théorique peut être calculée grâce au logiciel Diffraction Space Simulation - Rigaku (Figure III-12) [31, 32]. Cette modélisation permet de repérer la position « idéale » des nœuds du film et du substrat. La zone peut ensuite être directement

enregistrée en délimitant les zones en ω et en θ . Pour obtenir un nœud visible, celui-ci doit « traverser » la sphère d'Ewald. Il existe donc des zones mortes (*limiting sphere radius*) où certains nœuds ne peuvent pas être visibles (zone contenue dans des cercles de rayon $1/\lambda$).

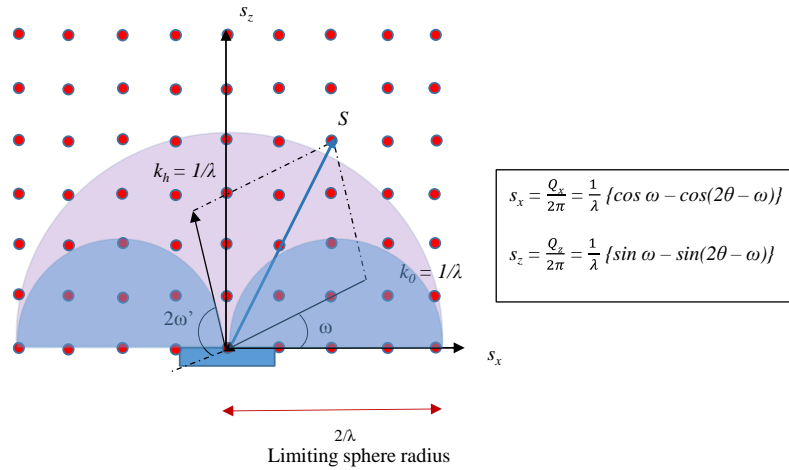


Figure III-12. Représentation schématique d'une cartographie de l'espace réciproque théorique.

De la même façon, l'exploration de l'espace réciproque peut être limitée par la géométrie de l'appareil. Pour accéder à l'ensemble des nœuds, nous pouvons travailler en mode symétrique $\omega = \theta$ ou en mode asymétrique $\omega = \theta \pm \alpha$ (où α correspond à un angle de basculement par rapport à la normale du plan du substrat). Les différentes symétries sont illustrées sur la Figure III-13.

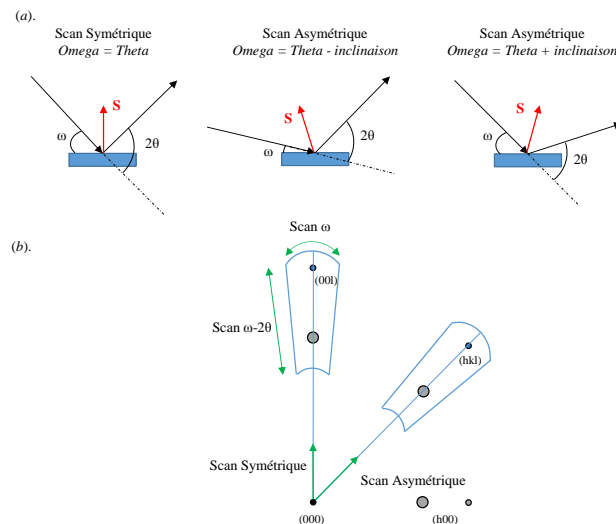


Figure III-13. Représentation schématique des modes symétriques et asymétriques pouvant être utilisés pour l'enregistrement d'une cartographie de l'espace réciproque.

III.2. La Microscopie Électronique à Transmission (MET)

Le principe de la microscopie électronique à transmission a été découvert en 1931 par Max Knoll et Ernest Ruska, pour lequel le Prix Nobel leur a été décerné en 1986. La microscopie électronique à transmission permet l'utilisation couplée de la diffraction électronique, de l'imagerie haute résolution, ou de l'analyse élémentaire EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), donnant ainsi accès à la microstructure du matériau. Cette technique présente donc une complémentarité évidente avec la diffraction des rayons X.

Le principe de cette technique repose sur la transmission d'un faisceau d'électrons à travers un échantillon. Ce faisceau d'électrons peut être focalisé par des lentilles électromagnétiques, ce qui permet, suivant le cas et comme l'illustre la Figure III-14 (b), de travailler en mode diffraction (le plan objet de la lentille de diffraction coïncide avec le plan focal image de la lentille objectif), ou en mode images (le plan objet de la lentille de diffraction coïncide avec le plan image de la lentille objectif).

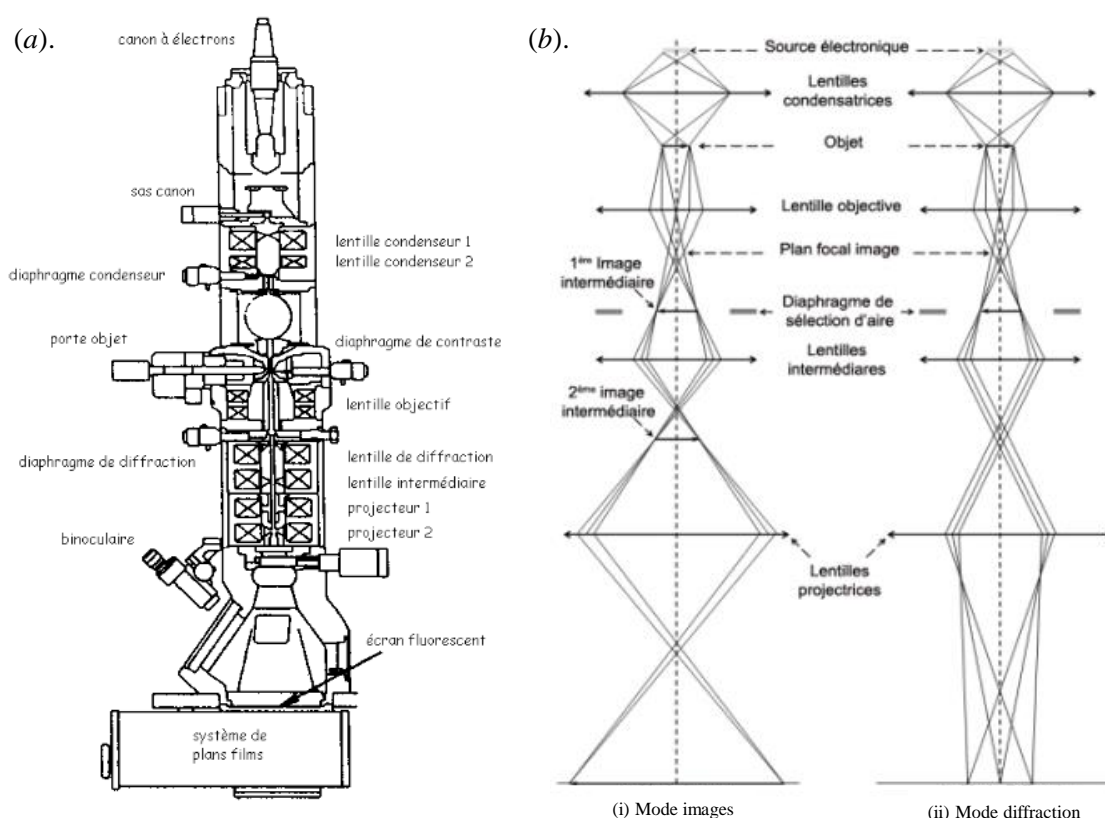


Figure III-14. (a) Schéma du Microscope Electronique à Transmission (MET) ; (b) Principe de fonctionnement du Microscope Electronique à Transmission (i) Mode images et (ii) Mode diffraction.

Les études par microscopie électronique à transmission entreprises durant cette thèse, ont été en grande partie effectuées au sein du laboratoire UCCS (Unité de Catalyse et de Chimie du Solide) à Lille sur un microscope électronique à transmission FEI Technai G220[®]. Afin de caractériser les films

minces, des coupes transversales (*cross-section*) ont été réalisées par découpe sous faisceau d'ions focalisés [*Focused Ion Beam* (FIB)] au sein de la plateforme de l'IEMN (Figure III-15).

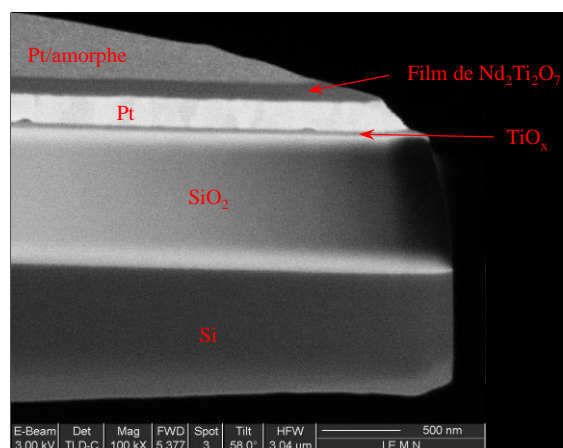


Figure III-15. Image en Microscopie Électronique à Balayage (MEB) d'une section transversale d'un film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ réalisée par faisceau d'ions focalisé (FIB).

Ces coupes nous permettent d'accéder à des informations sur la structure, la composition (microanalyse X), l'interface et l'épaisseur des films. Afin de poursuivre nos investigations, certains films ont été caractérisés par imagerie par diffusion incohérente aux grands angles, ce qui nous a permis d'obtenir une image en contraste chimique (contraste de Z). En effet, plus on s'éloigne de l'axe optique, plus le facteur de diffusion électronique devient directement proportionnel à la valeur du numéro atomique de l'élément qui diffuse. En plaçant un détecteur annulaire aux grands angles, l'intensité récupérée est proportionnelle à Z tel que $I \propto Z^2$ [33]. Ce genre d'imagerie est généralement appelée imagerie HAADF [*High Angle Annular Dark Field*] en mode STEM [*Scanning Transmission Electronic Microscopy*]. Pour ce type d'analyse en haute résolution, nous avons réalisé un partenariat avec la société FEI sur un microscope Titan[®] 300 kV. Cette technique sera particulièrement utilisée pour caractériser les épaisseurs et la structure des films minces synthétisés durant ce chapitre et dans le chapitre IV.

IV. Étude et optimisation des paramètres de synthèse de films de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanide)

L'élaboration de films de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanide) par ablation laser pulsé implique l'intervention d'un nombre important de paramètres expérimentaux. L'optimisation de ces paramètres constitue une première étape importante du travail mené durant cette thèse. Pour cela, nous nous sommes particulièrement intéressés à la pression en dioxygène introduit dans l'enceinte pendant le dépôt et en fin de dépôt, la température du substrat, l'épaisseur du film déposé et l'orientation du substrat choisi.

Dans cette étude, nous nous limiterons à l'élaboration de films minces du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (NTO) déposés sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 orientés (100) et (110). Avant leur utilisation, chacun de ces substrats a été préalablement nettoyé à l'acétone, puis à l'éthanol durant cinq minutes, au moyen d'un bain à ultra-son. A l'issue de cette étape de nettoyage, les substrats sont collés grâce à de la pâte d'argent sur le porte-échantillon chauffant. Enfin, différents paramètres instrumentaux ont également été fixés, comme la fréquence ($f = 3 \text{ Hz}$), la fluence du laser (2 J.cm^{-2}), ou encore la distance cible-substrat ($d = 4,5 \text{ cm}$).

IV.1. Influence de la pression en dioxygène pendant le dépôt

Les composés du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{lanthanide}$) étant des oxydes, nous nous sommes focalisés en premier lieu sur l'évolution des propriétés structurales des films en fonction de la pression en dioxygène $P(\text{O}_2)$ présente dans l'enceinte d'ablation laser pendant le dépôt. L'ajout d'une pression en dioxygène au cœur de l'enceinte s'effectue par l'intermédiaire d'un débitmètre massique de type MKS et la pression peut être contrôlée par l'action d'une vanne tiroir sous pompage dynamique.

Dans le but d'identifier les valeurs de pressions optimales nécessaires à la synthèse de nos films, nous avons réalisé des synthèses du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sous différentes pressions de dioxygène $P(\text{O}_2)$: *i*) 10^{-5} mbar , *ii*) 10^{-3} mbar et *iii*) 10^{-1} mbar . Ces couches minces ont été réalisées à partir d'une cible d'oxyde $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, à la température du substrat fixée à $T = 900^\circ\text{C}$, avec un nombre d'impulsions laser fixé à $N = 4000 \text{ coups (cps)}$ et déposées sur deux types de substrats monocristallins de SrTiO_3 orientés (100) et (110). Contrairement aux films obtenus pour une pression en dioxygène de $P(\text{O}_2) = 10^{-5} \text{ mbar}$ et dont les résultats seront présentés et discutés ultérieurement, l'ensemble des films déposés ont été refroidis à la température ambiante sous une pression statique en dioxygène de $P(\text{O}_2) = 200 \text{ mbar}$, en respectant une rampe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Cette étape de refroidissement sous oxygène limite la formation d'ions Ti^{3+} et favorise l'obtention des composés du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [34, 35].

La Figure III-16, présente les diagrammes de diffraction de rayons X, obtenus pour des films minces de l'oxyde $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ élaborés sous des pressions en dioxygène de $P(\text{O}_2) = 10^{-1} \text{ mbar}$ et $P(\text{O}_2) = 10^{-3} \text{ mbar}$ et déposés sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 orientés (100) et (110).

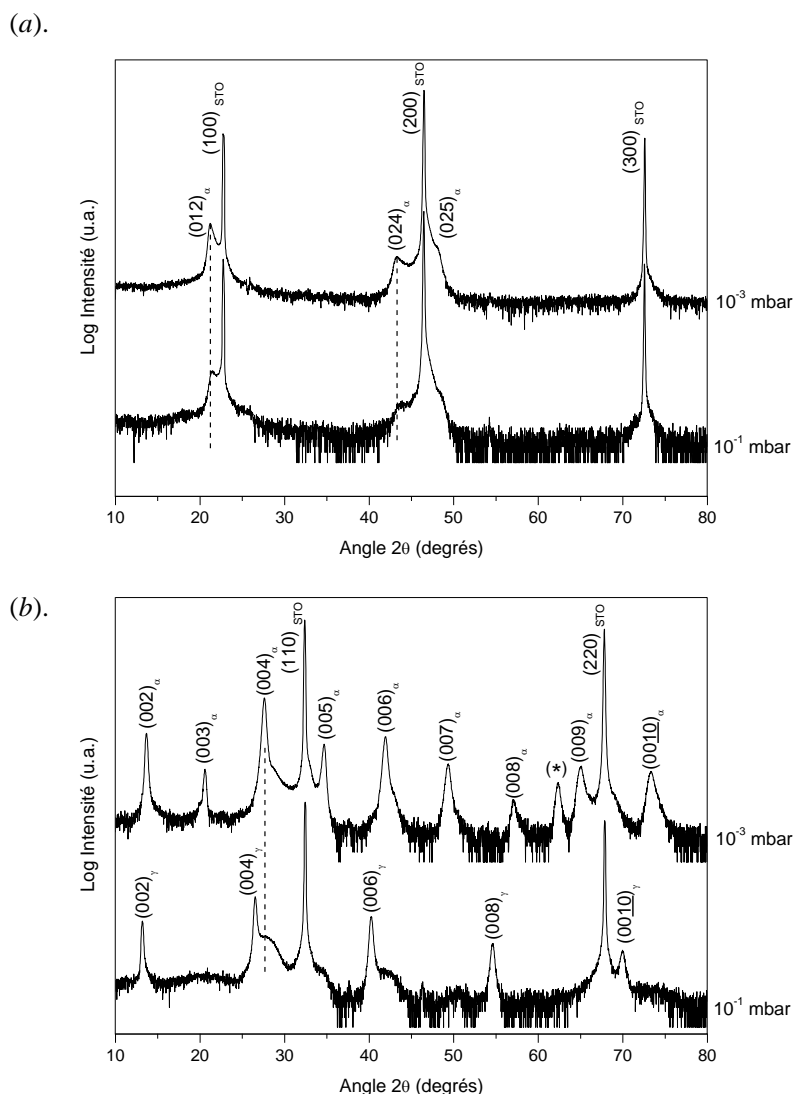


Figure III-16. Diagrammes de diffraction de rayons X de films minces du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (a) (100) et (b) (110), à la température de 900°C , avec un nombre d'impulsions laser fixé à $N = 4000$ cps et sous des pressions en oxygène de $P(\text{O}_2) = 10^{-1}$ mbar et $P(\text{O}_2) = 10^{-3}$ mbar. « * » indique la présence d'une raie de diffraction non identifiée ; « α » correspond à la phase monoclinique ferroélectrique et « γ » correspond à la phase polymorphe.

Dans un premier temps, la Figure III-16 (a) montre que les films de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (100) cristallisent dans une maille monoclinique appartenant au groupe d'espace $P2_1$. Cette phase, que nous nommerons « phase α », cristallise suivant les plans (012) et (025) [JCPDS N° 33-0942]. Ces orientations sont visibles quelle que soit la valeur de la pression de dioxygène introduite dans l'enceinte d'ablation laser. Nous observons cependant que la cristallinité est meilleure pour une pression égale à $P(\text{O}_2) = 10^{-3}$ mbar. Cette croissance suivant le plan (012) a déjà été reportée dans la littérature pour des films minces iso-structuraux de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ élaborés par ablation laser pulsé [35] ou par la méthode sol-gel [36, 37]. Nous constatons par ailleurs la présence d'une seconde orientation suivant le plan (025), qui a également été observée par Shao et al. [37] au cours de travaux antérieurs menés au laboratoire, sur des films élaborés par voie sol-gel. Obtenue pour des films minces du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur un substrat de SrTiO_3 orienté (100), cette

crystallisation suivant le plan (025), a fait l'objet d'études par cartographie de l'espace réciproque, sur lesquelles nous reviendrons dans la suite de ce chapitre.

En ce qui concerne les films déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (110) (Figure III-16 (b)), nous pouvons observer la compétition entre deux phases présentant deux familles de réflexions (00 l) distinctes, que sont : *i*) la phase ferroélectrique attendue du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ de symétrie monoclinique $P2_1$ et notée « phase α » [JCPDS N° 33-0942] et *ii*) une phase polymorphe de l'oxyde $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, notée « phase γ ». Cette phase γ , orientée suivant les plans (00 l) se caractérise par l'extinction des réflexions $l = 2n + 1$. D'après Havelia et al. [38], cette phase polymorphe se présente sous la forme d'une structure orthorhombique de paramètres de maille $a = 7,73 \text{ \AA}$; $b = 5,48 \text{ \AA}$; $c = 13,41 \text{ \AA}$, qui appartient au groupe d'espace $Ammm$. Par ailleurs, cette phase fait partie des classes de Laue et ne présente par conséquent, aucune propriété ferroélectrique.

Comme l'illustre la Figure III-16 (b), la formation de la phase polymorphe est favorisée par l'existence d'une pression en dioxygène ($P(\text{O}_2) = 10^{-1} \text{ mbar}$) dans l'enceinte pendant le dépôt. La phase γ semble donc être plus stable du point de vue thermodynamique. En effet, l'augmentation de la pression en dioxygène dans l'enceinte d'ablation laser lors du dépôt, entraîne une augmentation du nombre de collisions entre les particules du plasma, ce qui a pour effet de diminuer l'énergie cinétique des espèces arrivant à la surface du substrat [38]. Enfin, notons que la phase α ferroélectrique du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est obtenue pour une pression en dioxygène de $P(\text{O}_2) = 10^{-3} \text{ mbar}$.

IV.2. Influence de la température du substrat

Le second paramètre important, intervenant lors de la synthèse de films minces par ablation laser pulsé, est la température du substrat (T_s). Afin d'évaluer l'influence de ce paramètre clé, nous avons réalisé le dépôt de films minces du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à trois températures : *i*) $T_s = 700^\circ\text{C}$, *ii*) $T_s = 800^\circ\text{C}$ et *iii*) $T_s = 900^\circ\text{C}$ (Figure III-17 (a) et Figure III-17(b)). Ces dépôts ont tous été réalisés dans des conditions de pression en dioxygène identiques ($P(\text{O}_2) = 10^{-3} \text{ mbar}$), à partir d'une cible de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, avec un nombre d'impulsions laser fixé à $N = 4000$ coups et sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 orientés (100) et (110).

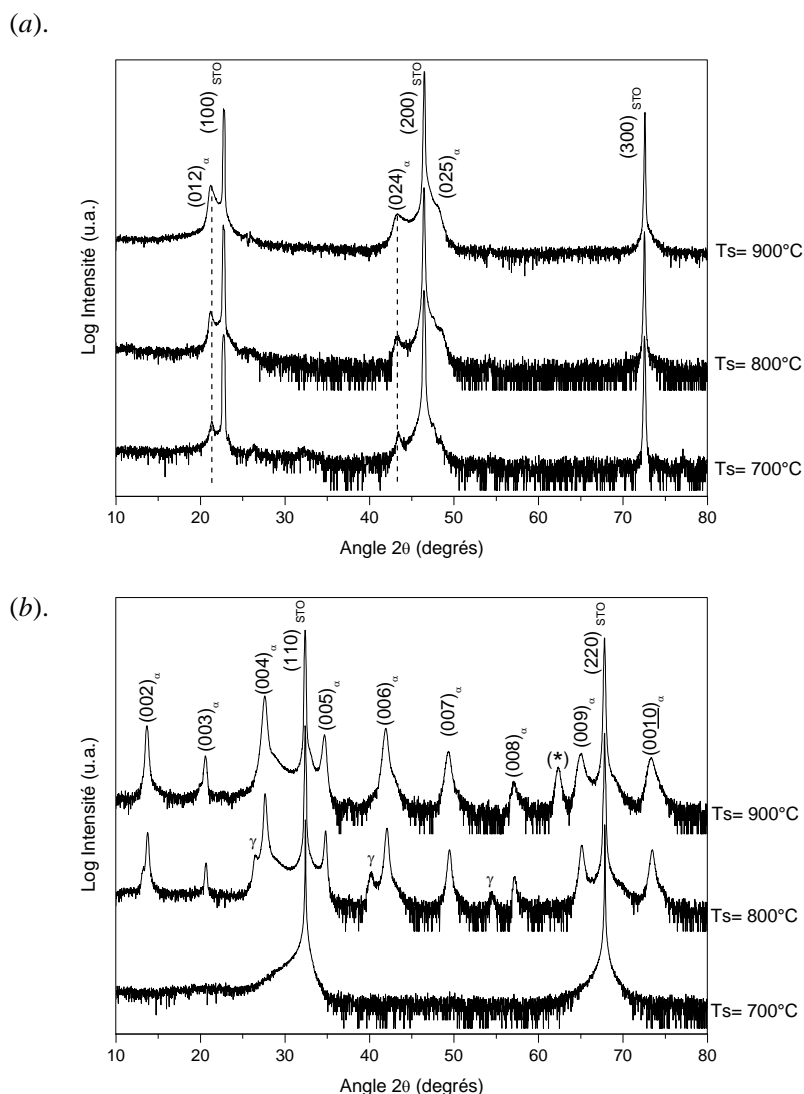


Figure III-17. Diagrammes de diffraction de rayons X de films minces de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (a) (100) et (b) (110), sous une pression en oxygène $P(\text{O}_2) = 10^{-3}$ mbar, avec un nombre d'impulsions laser fixé à $N = 4000$ coups et pour différentes températures du substrat de i) $T_s = 700^\circ\text{C}$, ii) $T_s = 800^\circ\text{C}$ et iii) $T_s = 900^\circ\text{C}$. « * » indique la présence d'une raie de diffraction non identifiée ; « α » correspond à la phase monoclinique ferroélectrique et « γ » correspond à la phase polymorphe.

Pour les films minces du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur les substrats de SrTiO_3 orientés (100) (Figure III-17 (a)), nous observons qu'il n'existe aucune influence directe de la température du substrat sur la nature de la phase cristalline et l'orientation des films obtenus. Nous observons uniquement une sensible augmentation de l'intensité des raies de diffraction avec l'augmentation de la température. Nous pouvons ainsi conclure que l'augmentation de la température du substrat lors de la synthèse, tend à améliorer la cristallinité des films déposés [39].

Contrairement à cela, dans le cas de couches minces déposées sur des substrats de SrTiO_3 orientés (110) (Figure III-17 (b)), le rôle de la température du substrat est clairement identifié. En effet, celle-ci influence directement la nature de la phase déposée. Lorsque le film est déposé à $T_s = 700^\circ\text{C}$, aucune raie de diffraction n'est observée, ce film apparaît comme amorphe. À $T_s = 800^\circ\text{C}$, des

raies apparaissent sur le diffractogramme. Certaines sont attribuées à la phase ferroélectrique (phase α) et d'autres à la phase polymorphe (phase γ). Enfin, à $T_s = 900^\circ\text{C}$, seules des raies caractéristiques de la phase ferroélectrique (phase α) sont présentes sur le diagramme. En outre, à cette température le composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ de structure monoclinique se présente suivant l'orientation préférentielle (00 l). Notons cependant qu'une raie supplémentaire non-identifiée apparaît sur le diffractogramme (notée *). Notons également, que cette raie de diffraction supplémentaire disparaît après un recuit sous air effectué à la température de $T = 1050^\circ\text{C}$. Dès lors, seules les orientations (00 l) de la phase α du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sont visibles (Figure III-18).

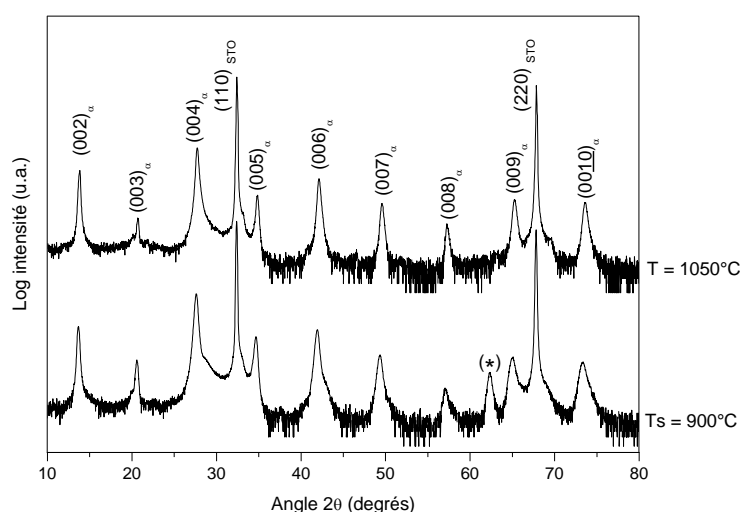


Figure III-18. Diagrammes de diffraction de rayons X de films minces de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats monocristallins orientés (110), sous une pression en oxygène $P(\text{O}_2) = 10^{-3}$ mbar, avec un nombre d'impulsions laser fixé à $N = 4000$ coups et à la température du substrat de $T_s = 900^\circ\text{C}$, et après un recuit effectué sous air à la température de $T = 1050^\circ\text{C}$.

Ces résultats permettent de conclure que l'obtention de la phase ferroélectrique pure (phase α) nécessite l'emploi de températures de synthèse élevées ; à ces températures la phase polymorphe (phase γ) est thermodynamiquement favorisée. La stabilisation de cette phase γ par ablation laser pulsé a d'ailleurs déjà été observée par Havelia et *al.* [38] pour d'autres composés iso-structuraux de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ et Dy . Elle a également été observée dans le cas d'un film de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé par voie sol-gel [40].

Les premiers résultats présentés ci-dessus, nous permettent donc de souligner que des films minces du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ peuvent être élaborés par ablation laser pulsé. Cependant, nous observons que ce composé présente un comportement différent lorsqu'il est synthétisé à l'état massif ou en couche mince. En effet, bien que le $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallise à l'état massif suivant une phase monoclinique de groupe d'espace $P2_1$ (phase α), on remarque que ce composé se stabilise de façon préférentielle suivant une phase polymorphe $Ammm$ (phase γ) lorsqu'il est synthétisé en couche mince. Ce phénomène introduit par Havelia et *al.* [38] s'explique en considérant les énergies de formation de

ces deux phases α et γ . Privilégiée à l'état massif, la phase α monoclinique dispose d'une énergie de formation plus faible. Néanmoins en couche mince, l'énergie de formation de la phase γ devient inférieure à celle de la phase α et c'est cette phase polymorphe qui est cette fois ci plus stable. Cette diminution de l'énergie de formation, observée dans le cadre de la synthèse des films de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ peut s'expliquer par la présence de contraintes induites par le substrat lors de la croissance épitaxiale du film et/ou par le processus de nucléation. Par ailleurs, nous venons également de montrer qu'il est possible de privilégier la croissance de la phase α grâce à un apport énergétique supplémentaire. C'est notamment le cas pour un apport d'énergie thermique avec l'augmentation de la température du substrat.

IV.3. Influence de l'épaisseur du dépôt

Les couches minces étudiées jusqu'à présent ont été déposées avec un nombre d'impulsions laser fixé à $N = 4000$ cps. Il est cependant admis que l'évolution du nombre d'impulsions laser joue un rôle sur l'épaisseur du film déposé, ce qui peut influencer les propriétés structurales de celui-ci. Afin d'obtenir des informations à ce sujet, nous avons synthétisé des films minces de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 orientés (110), dans les conditions de croissance optimisées ($P(\text{O}_2) = 10^{-3}$ mbar, $T = 900^\circ\text{C}$) et pour lesquels nous avons fait varier le nombre d'impulsions laser : *i*) $N = 2000$ cps, *ii*) $N = 4000$ cps, *iii*) $N = 6000$ cps, *iv*) $N = 8000$ cps et *v*) $N = 12\,000$ cps. Les diffractogrammes de rayons X obtenus sur ces films sont présentés sur les Figure III-19 (a) et Figure III-19 (b).

Comme l'illustre la Figure III-19 (a), la variation du nombre d'impulsions laser impacte directement les propriétés structurales des films déposés. Ainsi, pour $N = 2000$ cps, nous observons que le film cristallise dans la phase γ suivant l'orientation préférentielle (00*l*) avec $l = 2n$. La phase α est quant à elle, obtenue à partir de $N = 4000$ cps. Elle se présente alors suivant les orientations préférentielles (00*l*) et possède comme nous l'avons vu précédemment, une orientation supplémentaire non identifiée et notée d'un astérisque (*). En ce qui concerne les dépôts réalisés avec $N = 6000$ cps, $N = 8000$ cps et $N = 12\,000$ cps, les diagrammes de diffraction de rayons X obtenus, montrent la coexistence des phases α et γ . De plus, nous pouvons noter que l'intensité des raies de diffraction (00*l*) attribuées à la phase α , diminue avec l'augmentation du nombre d'impulsions laser. L'augmentation du nombre d'impulsions laser conduit donc à limiter la croissance de la phase α monoclinique au profit de la phase γ polymorphe, plus stable. Toutefois, bien que la phase γ semble être favorisée durant le processus de synthèse, il nous est possible d'obtenir des films cristallisant dans la phase α grâce à un apport énergétique supplémentaire, en réalisant un recuit sous air à $T = 1050^\circ\text{C}$ (Figure III-19 (b)).

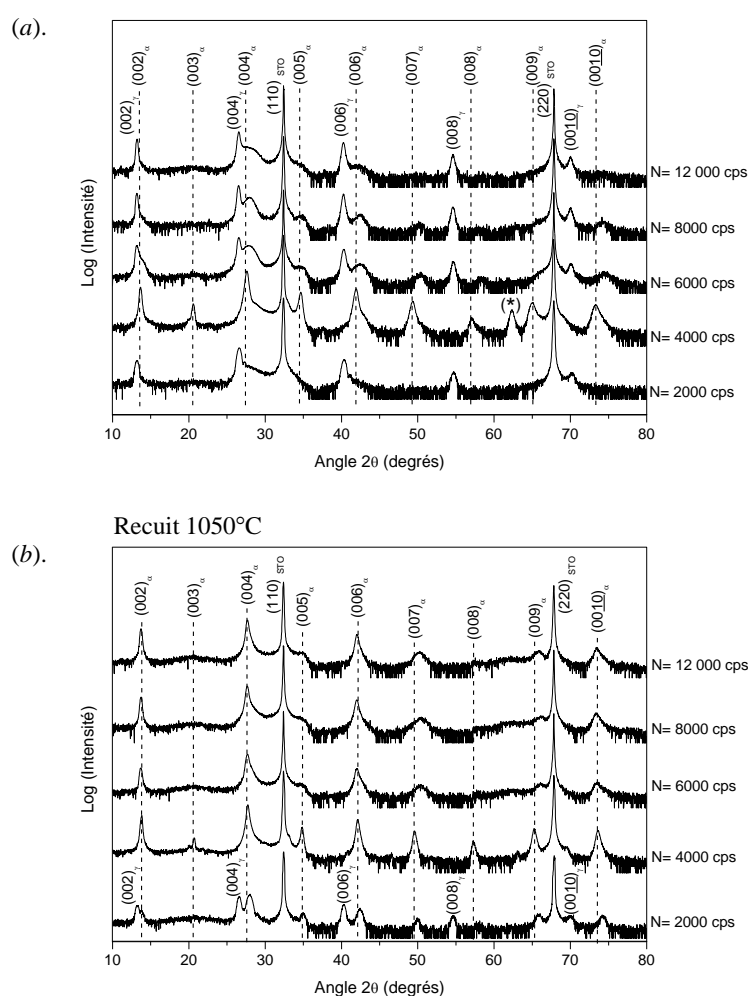


Figure III-19. (a) Diagrammes de diffraction de rayons X de films minces de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (110), à la température de $T = 900^\circ\text{C}$, sous une pression en oxygène de $P(\text{O}_2) = 10^{-3}$ mbar et un nombre d'impulsions laser égal à i) 2000 cps, ii) 4000 cps, iii) 6000 cps, iv) 8000 cps et v) 12 000 cps ; (b) Diagrammes de diffraction de rayons X des films précédents recuits sous air à la température de $T = 1050^\circ\text{C}$. « * » indique la présence d'une raie de diffraction non identifiée ; « α » correspond à la phase monoclinique ferroélectrique et « γ » correspond à la phase polymorphe.

Ainsi, l'apport d'énergie thermique supplémentaire modifie le comportement de nos films et favorise la croissance de la phase α monoclinique, au détriment de la phase γ polymorphe. En effet, seul le film obtenu pour un nombre d'impulsions laser de $N = 2000$ cps présente toujours la croissance simultanée des phases α et γ . Pour ce film, la température de recuit fixée à $T = 1050^\circ\text{C}$, semble toujours insuffisante. A contrario, l'ensemble des autres films minces du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, obtenus pour $N = 4000$ cps, $N = 6000$ cps, $N = 8000$ cps et $N = 12\,000$ cps cristallisent suivant l'orientation (00 l) de la phase α monoclinique. Par ailleurs, notons que dans le cas particulier du film mince obtenu pour $N = 4000$ cps, nous observons, comme cela a été décrit précédemment, que l'étape de recuit effectuée sous air à $T = 1050^\circ\text{C}$ entraîne la disparition de la raie de diffraction non identifiée (*) et ainsi, l'obtention de la phase α pure.

Ainsi, sachant que le nombre d'impulsions laser est directement lié à la quantité de matière arrachée de la surface de la cible, puis déposée à la surface du substrat, nous pouvons supposer qu'il existe une épaisseur optimale, pour laquelle la croissance de la phase α est favorisée. L'évolution de l'épaisseur des films en fonction du nombre d'impulsion laser a été estimée par ellipsométrie.

IV.3.1 Détermination de l'épaisseur des films minces de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ par ellipsométrie

Cette étude menée par ellipsométrie nous permet d'établir qu'il existe une relation entre l'épaisseur du film déposé et le nombre d'impulsions laser. On observe alors que l'épaisseur du film augmente en fonction du nombre d'impulsions laser. Il est à noter cependant que cette évolution n'est pas linéaire et qu'un pallier semble apparaître pour des films d'une épaisseur supérieure à 100 nm. Cette étude permet néanmoins de déterminer un taux de croissance moyen de nos films égal à $0.140 \text{ \AA} \pm 0.250 \text{ \AA}$ par impulsion laser. Une étude plus fine conjointement menée par ellipsométrie et par microscopie électronique à transmission pourrait cependant être envisagée afin d'établir une loi de croissance pour nos films $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés par ablation laser pulsé. Par ailleurs, comme nous l'avons vu précédemment, la croissance de la phase α monoclinique semble favorisée dans le cas des films de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ élaborés avec un nombre d'impulsions laser N égal à 4000 cps. Les mesures ellipsométriques réalisées sur ces films nous permettent d'estimer qu'ils présentent une épaisseur de 60 nm. Pour la suite de ce manuscrit et afin de faciliter la comparaison de nos résultats, le nombre d'impulsions laser sera fixé à $N = 4000$ cps.

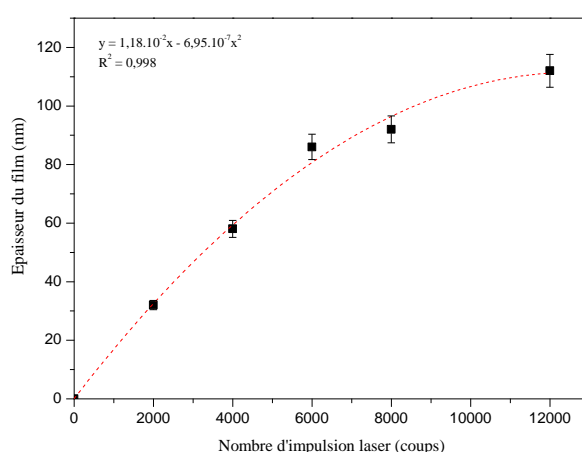


Figure III-20. Évolution de l'épaisseur des films en fonction du nombre d'impulsions laser estimée par ellipsométrie pour des films minces de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur un substrat de SrTiO_3 orienté (110) avec N compris entre 2000 et 12000 coups.

À l'issue de ces premières expériences, les conditions de synthèse permettant l'élaboration de films minces du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallisés suivant la phase α ferroélectrique ont été déterminées. Celles-ci sont les suivantes :

- pression en oxygène introduite pendant le dépôt de $\text{P}(\text{O}_2) = 10^{-3}$ mbar
- pression en oxygène en fin de dépôt de $\text{P}(\text{O}_2) = 200$ mbar
- température du substrat de $T = 900^\circ\text{C}$
- nombre d'impulsion laser de $N = 4000$ cps
- fréquence laser de $f = 3$ Hz
- fluence du laser de $2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-1}$
- distance cible-substrat de $d = 4,5$ cm

IV.4. Propriétés microstructurales des films de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ obtenus

Les couches minces de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ont été réalisées sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 orientés (100) et (110). Pour ces deux types de substrats, nous avons constaté une modification de l'orientation des films par rapport au plan du substrat. Les propriétés microstructurales obtenues pour ces deux types de substrats seront présentées ci-dessous. Ces films minces ont été élaborés dans les conditions optimales de synthèse, identifiées précédemment, avec notamment $\text{P}(\text{O}_2) = 10^{-3}$ mbar, $T = 900^\circ\text{C}$ et $N = 4000$ cps.

IV.4.1 Substrats monocristallins de SrTiO_3 (100)

Lorsqu'ils sont déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (100), nous avons vu que les films de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallisent dans une maille monoclinique (phase α) suivant les orientations (012) et (025). Ces orientations particulières ont d'ailleurs fait l'objet de travaux antérieurs menés au laboratoire pour des composés iso-structuraux de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, élaborés par la méthode sol-gel [35-37]. Cette orientation préférentielle a été expliquée en prenant en compte la compatibilité structurale des mailles cristallines du film et du substrat (Figure III-21).

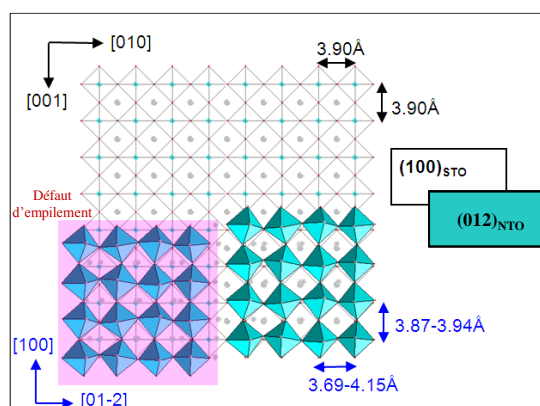


Figure III-21. Représentation schématique de l'adaptabilité structurale entre le plan (012) du film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et le plan (100) du substrat SrTiO_3 .

Afin d'obtenir de plus amples informations sur la mosaïcité des films, des rocking curves ont été réalisées en plaçant le détecteur à l'angle $2\theta = 21,33^\circ$, qui correspond à la réflexion du plan (012) du film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Ces rocking curves révèlent l'existence de plusieurs raies de diffraction, ce qui traduit la présence sur le film de plusieurs domaines cristallographiques différents. Afin d'identifier précisément ces domaines, des mesures de rocking curves ont été enregistrées pour différentes valeurs de l'angle phi (φ). Nous observons alors, la présence successive de doublets ou de triplets (un pic central et deux pics satellites) suivant la valeur de l'angle φ . Ce phénomène est cyclique sur une période de 90° . La Figure III-22 (a) présente les mesures de rocking curves obtenues pour des valeurs de $\varphi = 0^\circ$ et $\varphi = 45^\circ$, respectivement.

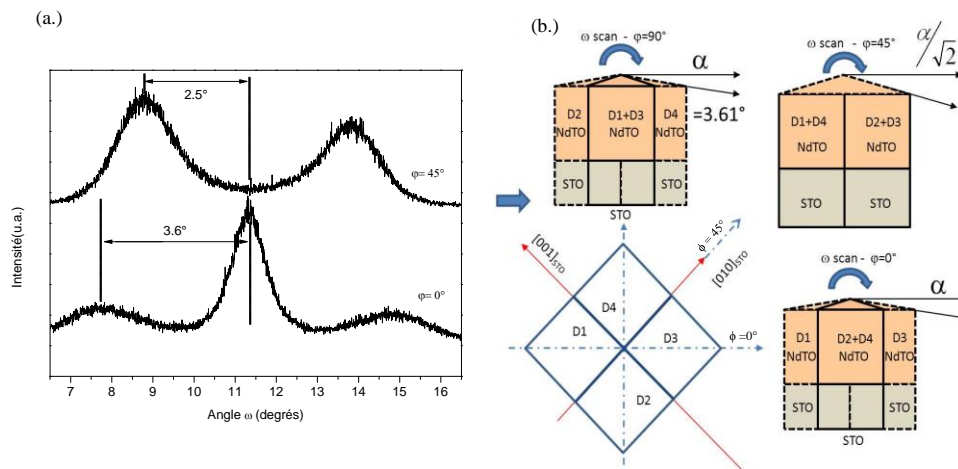


Figure III-22. (a) Mesures de rocking-curves réalisées à $\varphi = 0^\circ$ et $\varphi = 45^\circ$ en considérant la réflexion (012) d'un film mince de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 orienté (100); (b) Schéma illustrant l'existence des quatre domaines cristallographiques dans le film.

Comme cela a déjà été décrit par Shao et al. [37] sur des films de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ élaborés par voie sol-gel, l'évolution du nombre et de la forme des raies de diffraction observées en fonction de la valeur de l'angle φ , nous indique clairement que le film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ possède quatre domaines cristallins. Pour ce film, ces derniers sont ici légèrement désorientés de $3,6^\circ$ par rapport au plan du substrat. En effet, comme l'illustre la Figure III-22 (a), pour la valeur $\varphi = 0^\circ$ trois raies de diffraction peuvent être observées. Ces raies de diffraction multiples sont caractéristiques de la présence de quatre domaines cristallins (deux sont induits par le maillage de la structure et deux sont provoqués par l'iso-probabilité de croissance dans les deux directions de l'espace ($0^\circ ; 90^\circ$), pour un substrat cubique de SrTiO_3). Les raies de diffraction observées peuvent alors être attribuées aux domaines (D1), (D2 + D4) et (D3) comme indiqués sur la Figure III-22 (b). Comme cela peut être mesuré sur les rocking curves, ces domaines cristallographiques sont en fait désorientés de $3,6^\circ$ par rapport au plan du substrat. À noter que la diffraction couplée des deux domaines (D2 + D4) pour une même valeur de l'angle 2θ , provoque une augmentation de l'intensité sur le pic central, en comparaison à celle des deux pics satellites. Pour les mesures de rocking curves réalisées à la valeur $\varphi = 45^\circ$, nous observons la présence

de deux raies de diffraction relatives aux domaines (D1 + D4) et (D2 + D3), respectivement. Enfin, ce phénomène étant cyclique, nous observons de nouveau, la présence de trois raies de diffraction pour la valeur $\varphi = 90^\circ$, ce qui correspond à la présence des domaines (D2), (D1 + D3) et (D4).

L'existence de ces domaines cristallins a déjà été identifiée pour des films à base de plomb tels que : PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,68}\text{Ti}_{0,32})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$, possédant une structure pérovskite [41-44]. Pour les films de PbTiO_3 et de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,68}\text{Ti}_{0,32})\text{O}_3$, déposés sur des substrats de SrTiO_3 (100), les auteurs attribuent la désorientation des domaines cristallins à une distorsion géométrique du cristal se produisant durant le processus de croissance. Cette conclusion est également applicable à nos films d'oxyde $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, car l'adaptation de la phase monoclinique suivant le plan (012) sur le plan (100) du substrat de SrTiO_3 n'est pas optimale. De plus, comme nous l'avons déjà mentionné, le composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est iso-structural au composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et présente par conséquent, une structure maclée (miroir perpendiculaire à la direction de l'axe c^*) [45]. Ce phénomène de maclage perturbe également l'adaptation de la couche sur le substrat et tend à la désorientation des domaines par rapport au plan du substrat.

En ce qui concerne l'orientation (025) du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, visible sur le diagramme de diffraction de rayons X, nous pouvons démontrer qu'elle ne provient pas d'une orientation supplémentaire mais qu'elle est bien issue du même cristallite. Cette raie de diffraction peut en effet être observée en raison de la faible valeur de l'angle qui sépare les plans (012) et (025) dans la structure du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de la désorientation que ces plans présentent par rapport au plan du substrat. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué une mesure de rocking curve sur le plan (025) du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($2\theta = 48.22^\circ$). Le diffractogramme est présenté sur la Figure III-23 (a). Pour une valeur de l'angle $\varphi = 0^\circ$, nous observons la présence de trois raies de diffraction. Dans ce cas, les angles mesurés entre la raie centrale et les deux raies satellites conduisent à la valeur de $2,7^\circ$. Cette valeur correspond à la désorientation du plan (025) par rapport au plan du substrat. Or, si on considère la valeur de l'angle existant entre le plan (100) du substrat et le plan (012) du film ; $3,6^\circ$ et que l'on considère l'angle entre le plan (100) du substrat et le plan (025) du film ; $2,7^\circ$, on constate que la somme de ces deux valeurs conduit à $6,3^\circ$ ($3,6 + 2,7 = 6,3^\circ$). Or, cette valeur correspond bien à l'angle existant entre les plans (012) et (025) dans la structure du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Figure III-23 (b)).

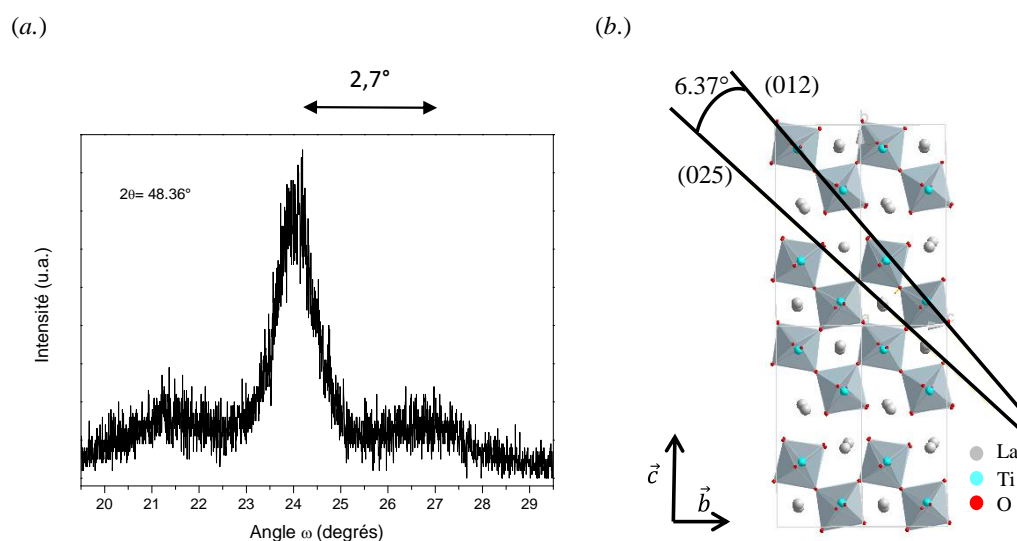


Figure III-23. (a) Mesure de rocking curve obtenue sur l'orientation (025) d'un film mince de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 orienté (100) pour $\phi = 0^\circ$; (b) Schéma illustrant l'angle entre les plans (012) et (025) dans la structure $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Afin de mieux visualiser l'orientation du film et sa croissance particulière entre les plans (012) et (025), nous avons réalisé une cartographie de l'espace réciproque autour des nœuds (012) et (025) du film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ainsi que du nœud (002) du substrat de SrTiO_3 . Cette cartographie de l'espace réciproque est présentée sur la Figure III-24.

Cette cartographie met clairement en évidence qu'il existe un angle de $6,4^\circ$ entre les plans (012) et (025). Cette valeur de l'angle est en accord avec la valeur déterminée précédemment par RC.

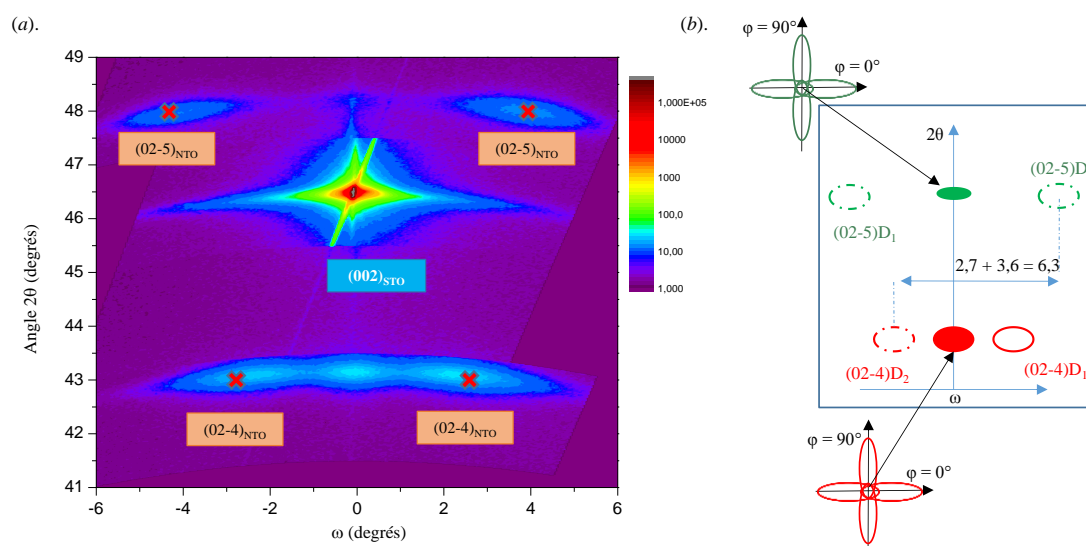


Figure III-24. (a) Cartographie de l'espace réciproque réalisée sur un film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 orienté (100) et enregistrée autour de la réflexion (002) du substrat, (b) représentation schématique correspondant à la zone enregistrée par cartographie de l'espace réciproque; les réflexions notées (02-4)_{D1}, (02-4)_{D2}, (02-5)_{D1} et (02-5)_{D2} sont associées aux plans correspondants pour le composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, légèrement désorientés par rapport au plan du substrat.

La présence de ces plans (012) et (025) désorientés par rapport au plan du substrat a déjà été observée pour des composés iso-structuraux de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ synthétisés par la méthode sol-gel et a fait l'objet d'une étude menée par cartographie de l'espace réciproque. Ces analyses enregistrées autour de la raie (200) du substrat de SrTiO_3 révèlent la présence des orientations (02 $\bar{4}$) et (02 $\bar{5}$) pour des valeurs de l'angle $\omega = \pm 2,3^\circ$ et $\omega = \pm 4,1^\circ$, respectivement [37]. En accord avec les résultats obtenus, nous pouvons conclure d'une part, que le film mince de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ synthétisé par ablation laser pulsé présente un comportement similaire à celui rencontré pour le film mince de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ élaboré par méthode sol-gel et d'autre part, que les deux orientations (012) et (025) observées peuvent être attribuées à la présence d'une cristallite unique.

Par ailleurs la cartographie de l'espace réciproque obtenue permet également de déterminer les relations cristallographiques qui existent entre le film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et le substrat de SrTiO_3 orienté (100), que sont : $[001] \text{SrTiO}_3 \parallel [100] \text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $[010] \text{SrTiO}_3 \parallel [01-2] \text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $[100] \text{SrTiO}_3 \parallel [012] \text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

IV.4.2 Substrats monocristallins de SrTiO_3 (110)

Nous avons vu au paragraphe IV.1 que les films de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur SrTiO_3 (110) s'orientent préférentiellement avec l'axe \vec{c} perpendiculaire au plan du substrat. Ceci s'explique par la bonne accordabilité entre les plans (110) du substrat et (001) du film. En effet, le calcul des désaccords de maille indiquent que $\delta = 1,639\%$ et $\delta' = 0,733\%$. Afin d'obtenir de plus amples informations sur les propriétés microstructurales des films, des mesures de rocking curves ont été réalisées. La Figure III-25 (a), présente le résultat obtenu pour la mesure de rocking curve enregistrée pour un angle 2θ égal à $27,72^\circ$; cet angle correspond à la réflexion sur le plan (004) du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dans sa phase α . Dans un premier temps, et contrairement aux films déposés sur SrTiO_3 (100), nous n'observons qu'une raie, et ce, quelle que soit la valeur de φ . Ceci signifie donc que les plans (00 l) de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sont parallèles au plan (110) du substrat. Dans un second temps, nous observons que la valeur de la largeur à mi-hauteur [*Full Width at Half Maximum* (FWHM)] obtenue, est égale $0,23^\circ$. Cette valeur, particulièrement faible est inférieure à celle mesurée lors d'une précédente étude menée au laboratoire est portant sur des films minces de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ réalisés en utilisant la méthode sol-gel et pour lesquels FWHM était de $0,54^\circ$ [36]. Cette diminution de la largeur à mi-hauteur est caractéristique d'une amélioration de la mosaïcité et de la qualité cristalline du film mince synthétisé par la méthode d'ablation laser pulsé.

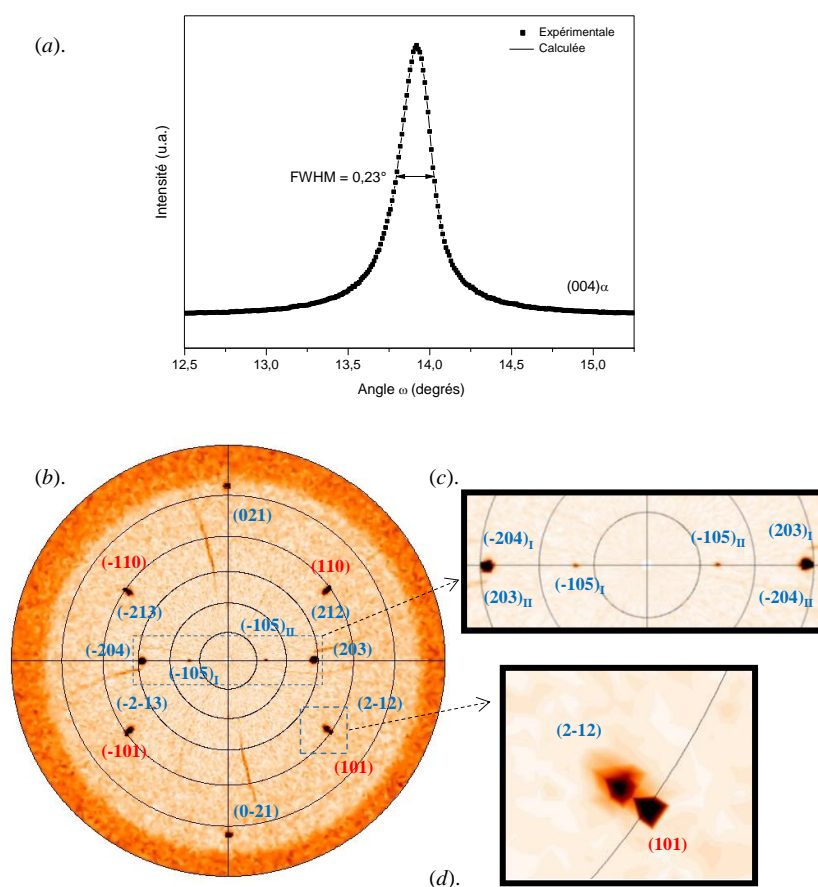


Figure III-25. (a) Rocking curve réalisée à la réflexion $(004)_\alpha$ du film mince du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; (b) Figure de pôle obtenue à la valeur de l'angle $2\theta = 33,8^\circ$. Les indexations en bleu correspondent aux positions calculées pour le film mince de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, alors que les indexations en rouge correspondent aux pôles du substrat de SrTiO_3 .

Dans un troisième temps et afin de déterminer les relations d'épitaxie qui existent entre le film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ orienté $(00l)$ et le plan (110) du substrat de SrTiO_3 , nous avons enregistré une figure de pôle. Celle-ci a été réalisée par comparaison visuelle entre les densités de pôles mesurées et les projections stéréographiques calculées en utilisant le logiciel STEREOPOLE [30], pour des cristaux de SrTiO_3 et des cristaux de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. La figure de pôle a été enregistrée à la valeur 2θ égale $33,8^\circ$. Cet angle correspond à la réflexion $(\bar{2}40)$ du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. La Figure III-25 (b) montre comme attendu, la signature caractéristique du cristal cubique de SrTiO_3 (indexation en rouge), mais également la présence de plusieurs pôles de fortes intensités, simulés à partir de l'orientation $(00l)$ du film du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (indexation en bleu). Ces pôles présentés sur la Figure III-25 (c), peuvent être indexés à partir de la structure monoclinique du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et sont attribués à l'existence du phénomène de maillage au sein de la structure [45]. Enfin, les pôles ponctuels observés sur cette figure de pôle, nous permettent de conclure à la croissance épitaxiale du film mince du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur le substrat de SrTiO_3 . Nous pouvons dès lors déterminer que les relations d'épitaxie

existant entre le film mince et le substrat sont : $[001] \text{SrTiO}_3 \parallel [100] \text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $[1-10] \text{SrTiO}_3 \parallel [010] \text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Nous avons également réalisé une cartographie du réseau réciproque d'un film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 orienté (110). Cette cartographie a été enregistrée autour de la raie (110) du substrat. Nous pouvons clairement observer la présence unique de la raie (004) du film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Par ailleurs, nous remarquons que la tâche de diffraction du plan (004) du $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est alignée par rapport à celle du plan (110) du substrat. Ceci démontre clairement que ces deux plans sont parfaitement parallèles et qu'ils ne présentent pas de désorientation à l'interface film/substrat. Cette cartographie du réseau réciproque permet de conclure à la croissance épitaxiale du film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur le substrat de SrTiO_3 orienté (110).

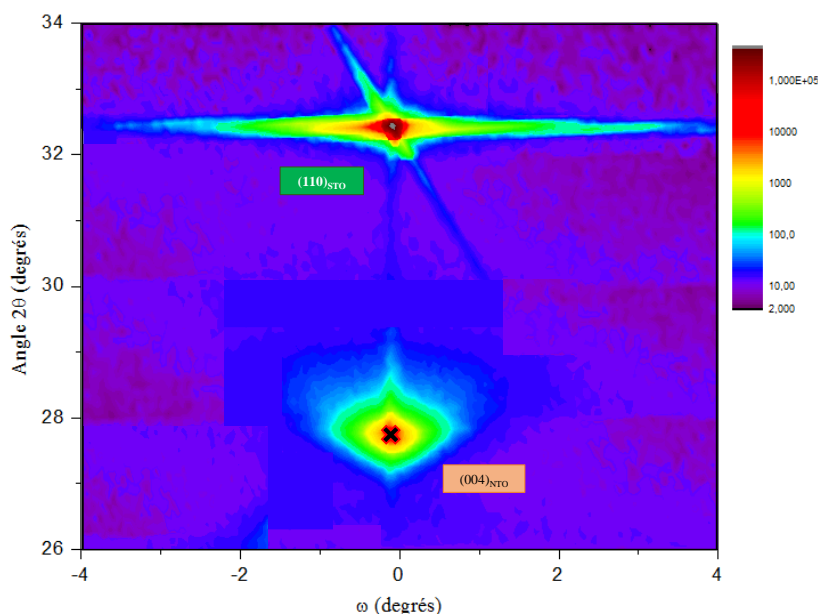


Figure III-26. Cartographie de l'espace réciproque réalisée sur un film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 orienté (110) et enregistrée autour de la réflexion (110) du substrat.

IV.5. Caractérisation structurale par microscopie électronique à transmission

Dans le but de mieux appréhender le comportement microstructural de nos couches $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ élaborées par ablation laser pulsé, nous avons réalisé des études par Microscopie Électronique à Transmission (MET). Celles-ci ont été effectuées sur des sections transversales de films de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallisés dans la phase α (dépôts réalisés à $T_s = 900^\circ\text{C}$, $P(\text{O}_2) = 10^{-3}$ mbar pendant le dépôt, $P(\text{O}_2) = 200$ mbar durant l'étape de refroidissement, $N = 4000$ cps, sur des substrats de SrTiO_3 orientés (100) et

(110)). Les sections transversales étudiées ont été réalisées par faisceau d'ions focalisés [*Focused Ions Beam* (FIB)]. Ces découpes ont été réalisées au sein de la plateforme technologique de l'IEMN.

Comme l'illustre la Figure III-27 (a), l'épaisseur de la couche déposée sur le substrat de SrTiO_3 orienté (100) est estimée à 75 ± 10 nm, ce qui correspond à un taux de croissance d'environ $0,190 \text{ \AA} \pm 0,025 \text{ \AA}$ par impulsion laser. Ce taux de croissance obtenu pour le substrat de SrTiO_3 orienté (100) apparaît sensiblement supérieur à celui précédemment défini par ellipsomètre dans le cas d'un substrat de SrTiO_3 orienté (110). Par ailleurs, le cliché de diffraction électronique [*Selected Area Electron Diffraction* (SAED)] enregistré, montre la présence de taches de diffraction d'intensité variable. Parmi celles-ci, les taches de diffraction les plus intenses correspondent à l'axe de zone [010] du substrat et sont indexées en noir. Les taches de diffraction moins intenses correspondent quant à elles, à l'axe de zone [001] de la structure du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, qui est représentée par des rectangles rouge et bleu (Figure III-27 (b)). Ce cliché de diffraction électronique, nous permet également de déterminer les paramètres de maille b et c de la structure du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; ceux-ci sont égaux à $b = 5,4 \text{ \AA}$ et $c = 13,0 \text{ \AA}$ et sont en accord avec les valeurs théoriques [46] et expérimentales à l'état massif obtenues au cours du chapitre II. Enfin, nous observons la présence de domaines de périodicité différente suivant le plan bc Figure III-27 (c) et Figure III-27 (d). En fait, ce phénomène s'explique par la rotation du plan bc dans les deux directions autour de l'axe de coupe.

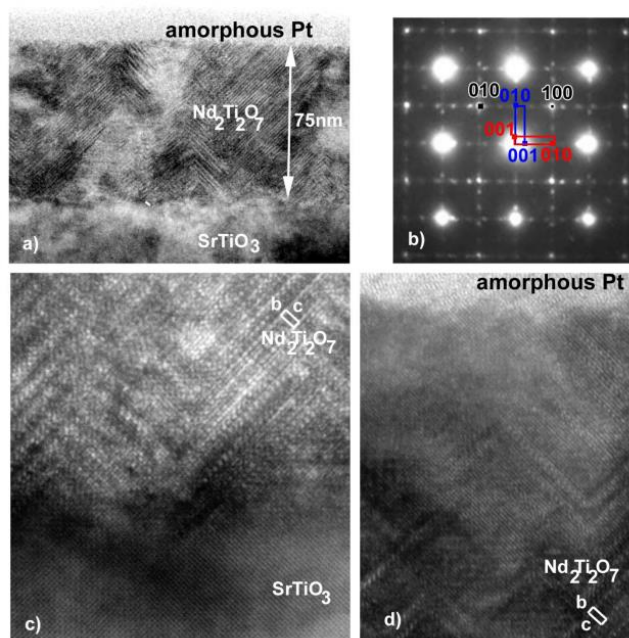


Figure III-27. Etude par Microscopie Electronique à Transmission (MET) réalisée sur une section transversale d'un film mince de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 orienté (100). La section transversale a été obtenue par faisceau d'ions focalisés (FIB); (a) L'épaisseur de la couche est de 75 ± 10 nm, (b) diagramme de diffraction électronique; l'indexation noire correspond à l'axe de zone [010] du substrat de SrTiO_3 ; les indexations en bleu et en rouge correspondent à l'axe de zone [001] de la structure maclée du film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, (c) montre cette structure maclée et (d) domaines cristallisés avec une périodicité du plan ac observé.

Des images haute résolution des sections transversales d'un film mince de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ élaboré sur un substrat de SrTiO_3 orienté (100), ont également été enregistrées à partir du microscope électronique à transmission FEI Titan[®] 300 kV. Ces images en haute résolution présentées sur la Figure III-28 (a), montrent l'arrangement en chevrons du film du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Cet arrangement particulier est significatif d'une différence de périodicité, observée entre les domaines dans le plan bc (Figure III-27). Par ailleurs, ces images obtenues en haute résolution ont été prises au niveau de l'interface film – substrat et ont été colorisées en attribuant une couleur particulière à chaque élément chimique (Figure III-28 (b)). Ces images nous permettent ainsi d'établir la position de chaque élément dans le film. Nous pouvons notamment observer, dans le cas de l'élément titane (Ti), représenté en vert, une modification de structure à l'interface. En effet, organisés suivant un réseau cubique dans le substrat de SrTiO_3 , les éléments titane (Ti) forment un empilement en feuillets dans le film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Ces structures en feuillets sont constituées de quatre couches d'éléments titane, symbolisant la présence au sein de l'empilement de quatre couches d'octaèdres $[\text{TiO}_6]$. Enfin, ces images obtenues à l'interface film – substrat nous permettent également d'observer qu'il n'existe aucun phénomène de diffusion de l'élément strontium (Sr), au sein du film du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé. Par ailleurs, la présence de joints de grains est très nettement mise en évidence en haute résolution.

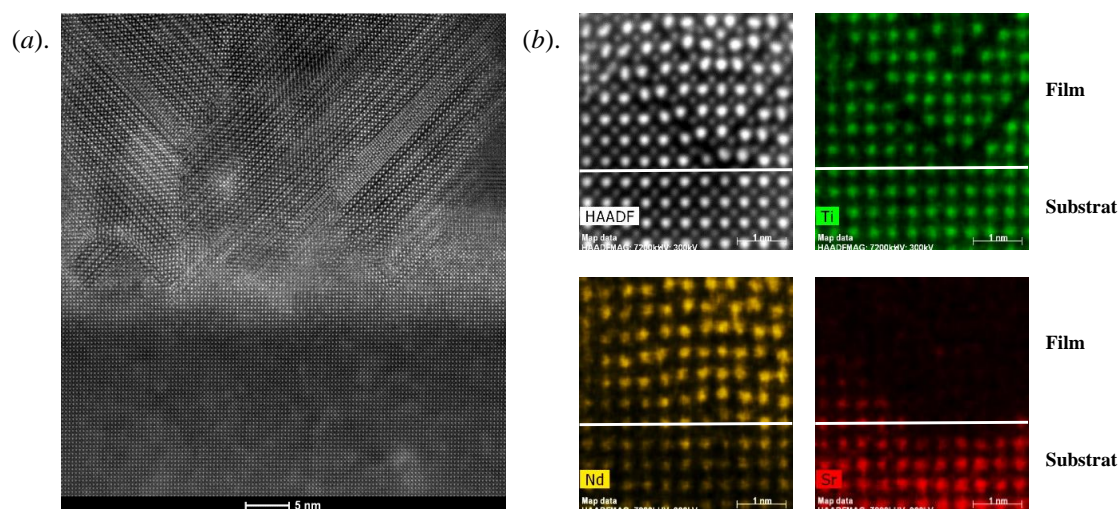


Figure III-28. (a) Image HAADF et (b) clichés élémentaires EDX en couleurs simulées d'un film mince du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 orienté (100), obtenus par Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution (FEI Titan 300 kV).

De la même manière et comme l'illustre la Figure III-29, des sections transversales de films minces du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (phase α), déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (110) ont été réalisées par faisceau d'ions focalisés (FIB) et étudiées par Microscopie Electronique à Transmission (MET).

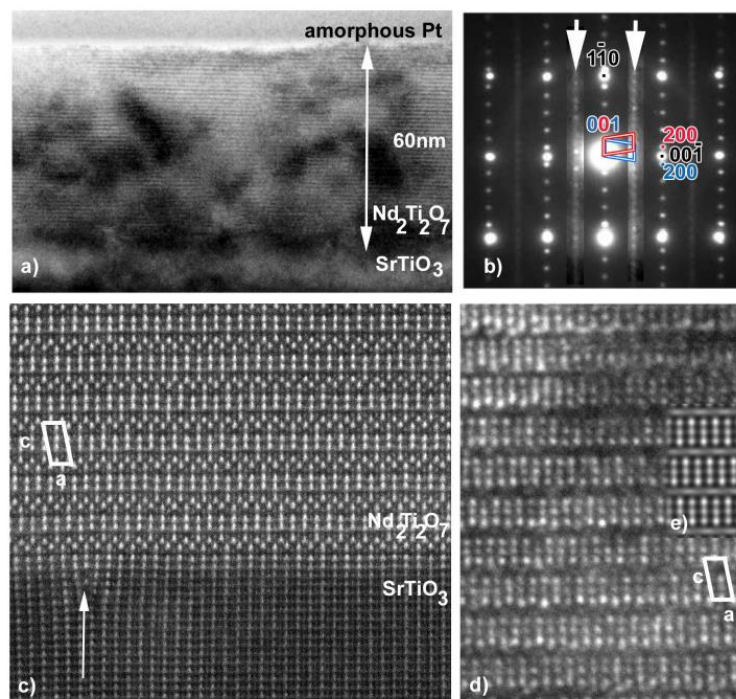


Figure III-29. Images de Microscopie Electronique à Transmission (MET) réalisées sur des sections transversales d'un film mince du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 orienté (110) ; les sections transversales ont été obtenues par faisceau d'ions focalisés (FIB) ; (a) L'épaisseur du film est d'environ 60 ± 10 nm, (b) diagramme de diffraction électronique ; l'indexation noire correspond à l'axe de zone [110] du substrat de SrTiO_3 ; les indexations en bleu et en rouge correspondent à l'axe de zone [010] de la structure maclée du film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, (c) image HAADF obtenu sur le microscope JEOL ARM 200F par le Dr. Yasuhara : une dislocation est observée sur le substrat (flèche blanche) et (d) images obtenues pour une défocalisation à 500 Å et 40 Å.

Les images enregistrées ont tout d'abord permis de déterminer l'épaisseur de la couche déposée, qui est de 60 ± 10 nm, ce qui correspond à un taux de croissance de notre film de $0,150 \text{ \AA} \pm 0,025 \text{ \AA}$ par impulsion laser (Figure III-29 (a)). Les valeurs mesurées sont en accord avec celles déterminées précédemment par ellipsométrie. De plus, le cliché de diffraction électronique SAED obtenu, montre la présence de taches de diffraction d'intensité variable. Les taches de diffraction les plus intenses correspondent à l'axe de zone [110] du substrat SrTiO_3 (indexées en blanc), alors que celles de moindre intensité correspondent à l'axe de zone [010] du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (indexées en rouge et bleu). Des lignes de diffraction de faible intensité sont également visibles et sont indiquées par des flèches blanches (Figure III-29 (b)). Les paramètres de maille obtenus sont en accord avec ceux obtenus à l'état massif : $a = 7,7 \text{ \AA}$ et $c = 13,0 \text{ \AA}$ et $\beta = 98^\circ$ [46]. Pour des raisons de clarté, le niveau de contraste des lignes de diffraction observées a été « rehaussé » artificiellement, ce qui nous permet de mettre en évidence le maillage de la structure du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Habituellement observées dans la littérature pour des composés iso-structuraux, ces lignes ne diffusent pas, ce qui est une preuve que la structure est bien ordonnée. Enfin, cette absence de lignes de diffusion a également été observée à partir d'un profil EDS réalisé sur environ 10 nm au niveau de l'interface film – substrat. Nous observons ainsi sur la Figure III-29 (c), la présence de dislocations sur le substrat, ce qui favorise la bonne adaptation de la couche. Le parfait empilement du film mince de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur le substrat de

SrTiO_3 est visible sur les images en contraste présentées sur les Figure III-29 (c) et Figure III-29 (d). Ces images ont été simulées à partir des positions de la structure $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [47] et sont en accord avec les valeurs expérimentales recueillies. La présence d'une dislocation à l'interface film – substrat est également visible sur l'image enregistrée en haute résolution et présentée sur la Figure III-30 (a).

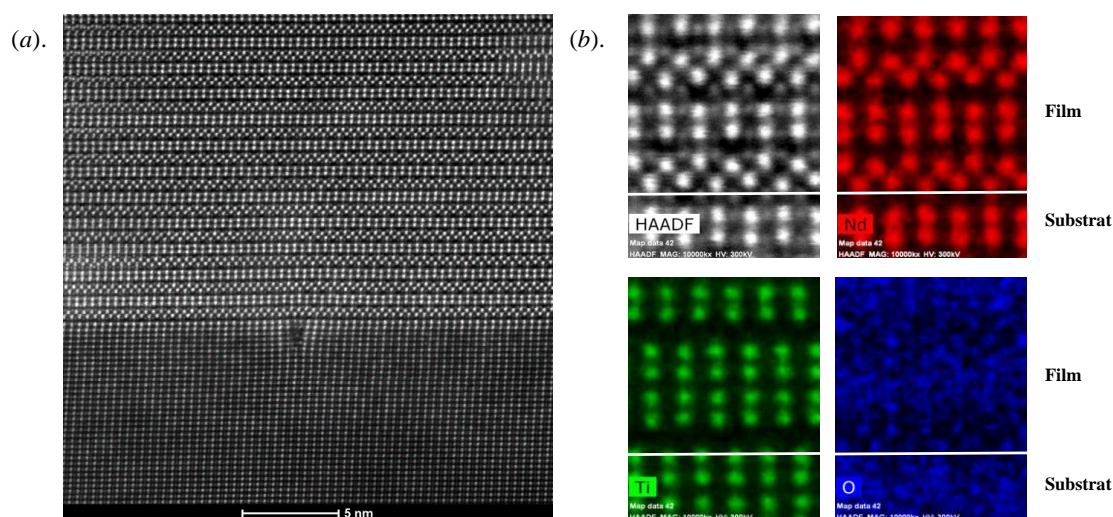


Figure III-30. (a) Image HAADF et (b) clichés élémentaires EDX en couleurs simulées d'un film mince du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 orienté (110), obtenus par Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution (FEI Titan 300 kV).

Cette image illustre ici l'adaptation parfaite du film $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur le substrat de SrTiO_3 , et ce, même en présence de quelques cœurs de dislocations présents à l'interface. De plus, comme le montre la Figure III-30 (b), la position de chacun des éléments néodyme (Nd), titane (Ti) et oxygène (O) présents dans la structure $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a été identifiée. Pour ce faire, l'image obtenue par microscopie électronique haute résolution a été colorisée en attribuant une couleur particulière à chacun des différents éléments. Cette méthode nous permet ainsi de visualiser l'organisation exacte des atomes de Nd, Ti, et O dans la structure de l'oxyde $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. A partir de ces images en couleur, nous observons clairement, comme nous l'avons présenté au cours du chapitre I, qu'il existe deux positions particulières pour les cations de néodyme Nd^{3+} . Ces cations Nd^{3+} peuvent en effet, se positionner soit au cœur des cages pérovskites, soit entre les feuillettes. Les ions Ti^{4+} constituent quant à eux un empilement régulier de quatre couches, symbolisant l'organisation des octaèdres $[\text{TiO}_6]$.

Dans cette partie, nous nous sommes donc intéressés à l'identification et à l'optimisation des principaux paramètres expérimentaux, intervenant dans la synthèse, par ablation laser pulsé, de films minces du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Parmi ces paramètres, nous avons ainsi porté une attention toute particulière à l'optimisation des conditions de pression en dioxygène et de température du substrat permettant la réalisation de tels films. Nos investigations se sont également portées sur l'influence de l'épaisseur du dépôt (régit par le nombre d'impulsions laser) et sur l'orientation du substrat. Ces deux paramètres agissent en effet, sur la nature et l'orientation de la phase déposée.

Tenant compte des conditions de synthèse définies pour la réalisation des films de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, nous avons alors étendu ces conditions de synthèse aux autres membres de la famille du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanide). Pour cela, nous avons procédé à l'élaboration et à la caractérisation structurale de films minces de composés à structures pérovskites en feuillets du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec Ln = La, Ce, Pr et Nd.

V. Composés à structures pérovskites en feuillets du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec Ln = La, Ce, Pr et Nd

Comme nous venons de le présenter, l'élaboration par ablation laser pulsé de couches minces de bonne qualité entraîne l'intervention d'un nombre relativement important de paramètres. Les études préliminaires entreprises dans le cas du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, ont permis d'identifier et d'optimiser les principaux paramètres de synthèse que sont la pression en dioxygène pendant le dépôt, la température du substrat, le nombre d'impulsion laser, ou encore l'orientation du substrat. Forts de ces résultats, nous proposons désormais d'étendre ces conditions de synthèse aux autres membres de la famille $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanide) et notamment aux composés à structure pérovskite en feuillets $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Ce, Pr et Nd). Cependant, relativement difficile à stabiliser sous sa forme Ce^{3+} , l'élément cérium requiert l'emploi de conditions de synthèse particulières. C'est la raison pour laquelle l'étude des conditions de synthèse et les caractérisations structurales des films minces de $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ seront traitées de façon séparée. Nous aborderons ainsi dans un premier temps le cas des composés $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, avant d'aborder le cas particulier du composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

V.1. Synthèse de films minces du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec Ln = La, Pr et Nd

La Figure III-31 présente les diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour des films minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à structure pérovskite en feuillets, avec Ln = La, Pr et Nd. Ces films minces ont été réalisés dans les conditions de synthèse standards déterminées dans la première partie de ce chapitre [$P(\text{O}_2) = 10^{-3}$ mbar et $T_s = 900^\circ\text{C}$] et ont été déposés sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 orientés (100) et (110).

Dans ces conditions et comme le montre la Figure III-31 (a), nous observons que les films minces déposés sur les substrats de SrTiO_3 orientés (100) cristallisent, comme nous l'attendions, suivant les orientations (012) et (025) de la phase α monoclinique, appartenant au groupe d'espace $P2_1$.

De la même façon et comme le présente les diffractogrammes de la Figure III-31 (b), les films minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec Ln = La, Pr et Nd, déposés sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 orientés (110) adoptent la structure monoclinique (groupe d'espace $P2_1$) de la phase α attendue. Comme

attendu également, ces films cristallisent suivant l'orientation préférentielle (00 l), ce qui confirme que nos conditions de synthèse sont particulièrement adaptées à la croissance de ce type de matériaux à structure pérovskite en feuillets.

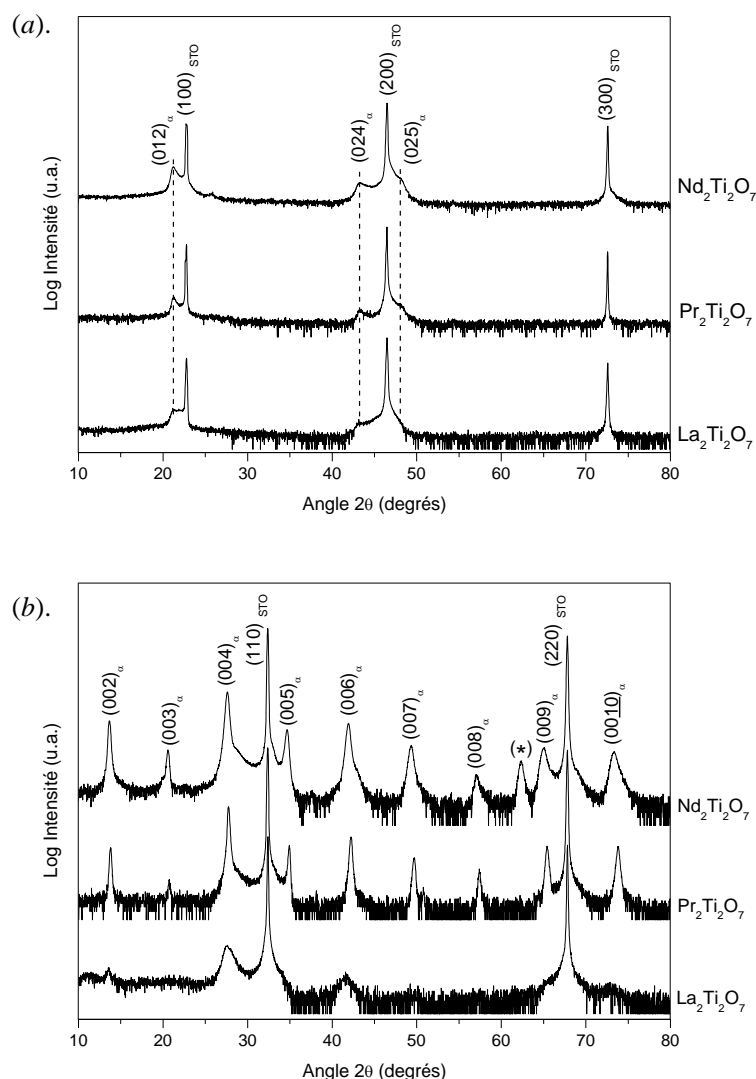


Figure III-31. Diagrammes de diffraction de rayons X des films de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 orientés (a) (100) et (b) (110), à la température de $T_s = 900^\circ\text{C}$ et sous une pression en dioxygène de $P(\text{O}_2) = 10^{-3}$ mbar. « α » correspond à la phase monoclinique ferroélectrique et « * » indique la présence d'une raie de diffraction non identifiée.

Contrairement au diagramme de diffraction de rayons X obtenu sur $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en couches minces, nous pouvons toutefois noter que les diffractogrammes enregistrés pour les films $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ne présentent pas la raie supplémentaire « non-identifiée » observée pour une valeur 2θ proche de 62° . Par ailleurs, la comparaison des diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour les films de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, montre que ce dernier présente des raies de diffraction de moindre intensité. Cette diminution d'intensité peut être attribuée à une moins bonne cristallisation, et suggère que la phase α est plus difficile à stabiliser dans le cas de l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Celle-ci nécessite

des conditions de synthèse spécifiques comme, par exemple, celles qui conduisent à un apport énergétique supplémentaire. Cette caractéristique a notamment été illustrée par une étude théorique menée par Helean *et al.* [48], qui reporte une corrélation entre l'énergie de formation et la température critique d'amorphisation. Tenant compte de ces observations, nous pouvons établir que la température de substrat de $T_s = 900^\circ\text{C}$ ne semble pas suffisante pour obtenir la phase α monoclinique parfaitement cristallisée. Afin de vérifier ces propos, nous avons effectué un recuit sur ce film à la température de $T = 1050^\circ\text{C}$, pendant une heure sous air. Le diagramme de diffraction de rayons X obtenu est présenté à la Figure III-32. Nous pouvons alors observer que cette étape de recuit conduit à un film mince de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nettement mieux cristallisé suivant la phase α , avec des intensités diffractées élevées et qu'il est parfaitement orienté suivant les plans $(00l)$. Havelia *et al.* [39] ont déjà reporté ce phénomène indiquant que l'application de plus hautes températures favorise un meilleur alignement du film dans la direction hors du plan (dans notre cas suivant l'axe \vec{c}).

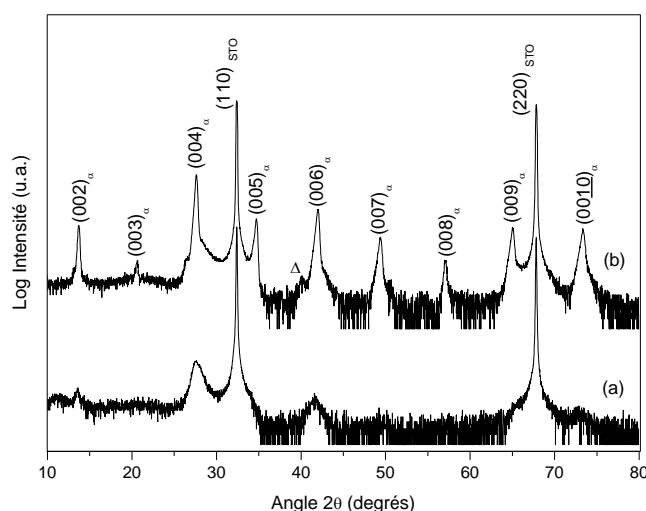


Figure III-32. Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus sur un film de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 (110), à : (a) la température de 900°C , sous une pression en oxygène de $P(\text{O}_2) = 10^{-3}$ mbar et (b) ayant subi un recuit à la température de 1050°C pendant une heure sous air. « α » correspond à la phase monoclinique ferroélectrique et « Δ » correspond à l'élément Ag, provenant de la pâte d'argent utilisée pour coller les substrats sur le porte-échantillon chauffant.

Une nouvelle fois, nous pouvons conclure qu'il n'est pas surprenant d'observer que l'ensemble des films $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallisent suivant l'orientation privilégiée $(00l)$. Ce comportement s'explique, comme nous l'avons indiqué précédemment, en tenant compte du désaccord de maille qui existe entre le composé déposé et le substrat. Les relations d'épitaxie : $[001] \text{SrTiO}_3 \parallel [100] \text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $[1-10] \text{SrTiO}_3 \parallel [010] \text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ peuvent ainsi être généralisées à l'ensemble des composés à structure pérovskite en feuillets du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ et Nd .

À ce titre, en utilisant les paramètres de maille a et b obtenus pour les composés $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à l'état massif et connaissant le paramètre de maille du substrat de SrTiO_3 , $a =$

3,905 Å, nous avons calculé les désaccords de maille (δ et δ') qui existent dans le plan du film entre les oxydes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et le substrat de SrTiO_3 , à partir des relations suivantes : $\delta = \frac{2a_{\text{STO}} - a_{\text{LnTO}}}{2a_{\text{STO}}}$ et $\delta' = \frac{a_{\text{STO}}\sqrt{2} - b_{\text{LnTO}}}{a_{\text{STO}}\sqrt{2}}$. Les valeurs des micro-contraintes ε de chacun de ces films ont également été calculées (Tableau III-1).

Tableau III-1. Paramètres de maille de références des composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Pr et Nd) à l'état massif ; désaccords de maille obtenus en considérant le paramètre de maille a de SrTiO_3 égal à 3,905 Å ; valeurs de la taille des cristallites D et des micro-contraintes ε calculées par la méthode Williamson-Hall pour des films de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Pr et Nd) déposés sur SrTiO_3 orienté (110) ; (Δ indique que les valeurs ont été obtenues pour un film recuit à 1050°C).

$\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$			$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7^\Delta$ [49]	$\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [39]	$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [47]
Paramètres de maille		a (Å)	7,8114(2)	7,704(2)	7,68(2)
		b (Å)	5,5474(1)	5,485(1)	5,48(2)
		c (Å)	13,0185(1)	12,996(5)	13,02(3)
		β (deg)	98,72(1)	98,51(3)	98,28(5)
Désaccords de maille		δ (%)	-0,036	1,355	1,639
		δ' (%)	-0,451	0,677	0,733
Méthode Williamson-Hall	Taille des cristallites	D (nm)	41 ± 8	45 ± 6	42 ± 3
	Micro-contraintes	ε (%)	0,194	0,104	0,189

Les faibles valeurs de désaccord de maille obtenues confirment la bonne compatibilité entre les paramètres de maille dans le plan du film et ceux du substrat, ce qui permet d'expliquer que les films minces obtenus cristallisent préférentiellement suivant l'axe \vec{c} hors du plan, malgré la présence significative de micro-contraintes. À ce titre et afin d'estimer ces contraintes et la taille des cristallites, nous avons appliqué la méthode de Williamson-Hall [50] sur les réflexions (00 l) (Figure III-33). Cette méthode consiste à considérer que la largeur des raies de diffraction évolue à la fois en fonction de la taille des particules, mais également en fonction du taux de contraintes présentes dans le matériau considéré. Ainsi, celles-ci peuvent être obtenues à partir de la formule suivante :

$$\frac{\beta \cos\theta}{\lambda} = \frac{K}{D} + 4\varepsilon \frac{\sin\theta}{\lambda}$$

pour laquelle β désigne la largeur intégrale affranchie de la contribution instrumentale, K correspond au facteur de forme dépendant de la distribution en taille et de la forme du cristal [51] ($K = 0,9$ pour la largeur intégrale de cristaux sphériques), λ est la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ (1,5406 Å) du cuivre, ε symbolise la micro-contrainte (suivant les réflexions (00 l)), θ correspond à l'angle de Bragg pour une réflexion donnée et D à la taille moyenne des cristallites.

Le diagramme de Williamson-Hall permet de déterminer la taille apparente des cristallites D à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine et d'estimer les micro-contraintes ε à partir de la pente de la droite définie par la fonction $\beta \cos(\theta)/\lambda = f(\sin(\theta)/\lambda)$.

Le film mince du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé à la température du substrat de $T_s = 900^\circ\text{C}$ n'a pas été utilisé pour la méthode de Williamson-Hall. En effet, faiblement cristallisé, celui-ci ne présente pas de raie de diffraction suffisamment intense. Pour une étude comparative, nous avons donc considéré le film mince de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ recuit à la température de $T = 1050^\circ\text{C}$, pendant une heure sous air. Les courbes Williamson-Hall obtenues pour les composés $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sont présentées sur la Figure III-33.

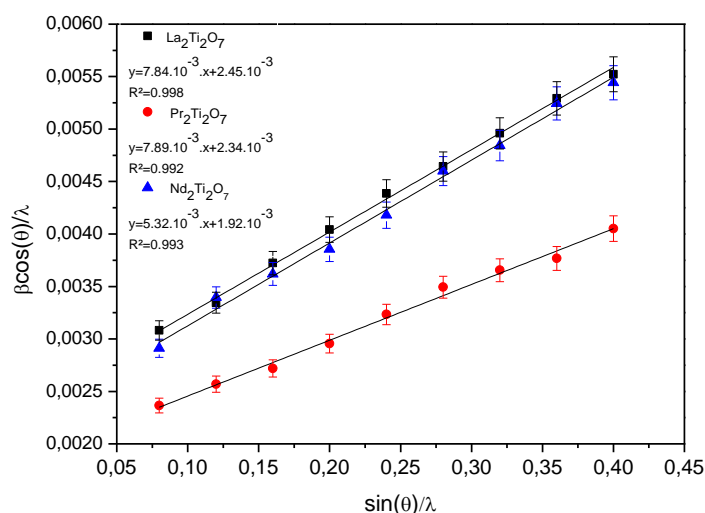


Figure III-33. Courbes Williamson-Hall obtenues sur les réflexions (001) de films minces de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (phase α) déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (110) et de films de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés dans les mêmes conditions puis recuits à 1050°C sous air pendant une heure.

Afin d'expliquer les courbes obtenues, deux phénomènes sont à considérer. Le premier concerne le désaccord de maille. Plus il est important plus le taux de micro-contraintes présent dans le film devrait être significatif. Ce comportement est observé si on considère les films de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ synthétisés à la même température. En effet, la diminution du rayon ionique ($r(\text{Pr}^{3+}) = 1,126 \text{ \AA}$ à $r(\text{Nd}^{3+}) = 1,109 \text{ \AA}$) tend vers une diminution des paramètres de maille de l'oxyde déposé. En conséquence, le désaccord de maille entre le film et le substrat est plus important (cf Tableau III-1), ce qui explique que le niveau de contraintes ε soit plus élevé pour $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ que pour $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\varepsilon_{\text{NTO}} = 0,189$ et $\varepsilon_{\text{PTO}} = 0,104$).

Le second phénomène concerne le fait que les résultats obtenus par la méthode Williamson-Hall ne peuvent être comparés si les composés possèdent des températures de cristallisation trop éloignées. Dans notre cas, la croissance du film de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ bien cristallisé, nécessite un apport d'énergie thermique supplémentaire. Les résultats obtenus sur ce film ne peuvent donc pas être comparés de manière rigoureuse avec ceux obtenus pour les oxydes $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ou de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Toutefois, nous pouvons noter que lorsque le film de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est recuit à la température de 1050°C , il présente un comportement semblable à celui du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Néanmoins, nous pouvons

également noter que l'étape de recuit à haute température favorise traditionnellement la diminution des micro-contraintes et augmente la taille des cristallites.

Ainsi, lorsqu'ils sont déposés dans les conditions optimales de synthèse ($P(\text{O}_2) = 10^{-3}$ mbar et $T_s = 900^\circ\text{C}$), les films minces des composés à structure pérovskite en feuillets, du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec (Ln = La, Pr et Nd), présentent un comportement similaire. En effet, lorsqu'ils sont déposés sur un substrat de SrTiO_3 orienté (100), ces films minces adoptent une structure monoclinique, de groupe d'espace $P2_1$ (phase α) et cristallisent suivant les orientations (012) et (025). En revanche, lorsqu'ils sont déposés sur un substrat de SrTiO_3 orienté (110), ces films minces cristallisent préférentiellement suivant l'orientation (001) de la phase α . Notons cependant, que dans le cas du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ il est nécessaire de fournir un apport énergétique supplémentaire, afin de permettre la croissance de la phase monoclinique et d'améliorer la cristallisation.

V.2. Cas particulier : le composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Le composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (CTO) fait partie de la famille des composés à structure pérovskite en feuillets du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec Ln = La à Nd. Sous sa forme pérovskite en feuillets, l'oxyde $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ se compose de cations Ce^{3+} et Ti^{4+} , de coordinance huit et six, respectivement. Dans cette configuration, les rayons ioniques des cations sont de $r(\text{Ce}^{3+}) = 1,143 \text{ \AA}$ et de $r(\text{Ti}^{4+}) = 0,605 \text{ \AA}$. Le rapport des rayons ioniques $r_{\text{Ln}^{3+}}/r_{\text{Ti}^{4+}}$ est alors égal à 1,89, ce qui est en accord avec le niveau de tolérance admis pour l'existence des structures pérovskites en feuillets. A la différence des composés $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, l'oxyde $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est peu référencé dans la littérature et fait l'objet de très peu d'études. Ceci est probablement lié au fait que la phase $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est délicate à stabiliser : en effet, elle nécessite l'emploi de conditions de synthèse particulières pour stabiliser l'élément cérium sous sa forme Ce^{3+} (valence +III) et requiert un strict respect des proportions stœchiométriques [1 : 1] entre les éléments Ce et Ti. Notons que seuls trois composés à base de cérium, de titane et d'oxygène ont été recensés dans la littérature à l'heure actuelle : Ce_2TiO_5 , $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Ce}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ [52].

À l'instar des composés La_2 -, Pr_2 - et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à structure pérovskite en feuillets, le composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ possède une structure non-centrosymétrique et présente par conséquent, des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques potentielles. Cependant, au meilleur de nos connaissances, seule une étude menée par Kim *et al.* [53] fait état de telles propriétés. Cette publication reporte la synthèse par voie sol-gel, couplée à la technique du spin coating d'un film mince ferroélectrique polycristallin déposé sur un substrat de $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$ et montre que le film obtenu est isostructural au composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Les valeurs de polarisation rémanente P_r et de champ coercitif E_c obtenu pour ce film $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sont $P_r = 4,16 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $E_c = 126,8 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivement.

Les films minces du composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ étudiés durant cette thèse, ont été élaborés par ablation laser pulsé sur des substrats de SrTiO_3 orientés (100) et (110). Cependant, comme nous venons de l'exposer, la stabilisation des cations Ce^{3+} est relativement difficile à obtenir et requiert l'emploi de méthodes de synthèse particulières.

La cible de l'oxyde $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ne pouvant pas être élaborée directement par réaction solide-solide, car l'obtention des cations Ce^{3+} nécessite de travailler sous une atmosphère hautement réductrice (calcination sous H_2), nous avons choisi de partir d'une cible constituée d'un mélange CeO_2 et TiO_2 en proportions stœchiométriques [1 : 1]. Cette cible stœchiométrique a été préparée suivant le protocole de synthèse présenté au cours du Chapitre II. Les précurseurs oxydes de CeO_2 et de TiO_2 sont pesés dans les proportions stœchiométriques [1 : 1], puis mélangés et broyés manuellement durant vingt minutes en présence d'éthanol. Ce mélange est soumis à deux étapes successives de recuits, effectuées sous air à la température de 1100°C durant 12 heures, un broyage intermédiaire étant réalisé. À l'issue de ces étapes de recuit, le mélange est broyé de nouveau, puis mis en forme à l'aide d'une presse uni-axiale pour obtenir une pastille de 2,54 cm de diamètre. La préparation de la cible s'achève par une dernière étape de frittage réalisée sous air à la température de 1300°C durant 12 heures. Le diffractogramme obtenu pour cette cible de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ [1 : 1] montre la coexistence de raies de diffraction attribuées aux oxydes CeO_2 et TiO_2 .

Les films minces sont ensuite déposés par ablation laser réactive, sous une pression en dioxygène égale à $P(\text{O}_2) = 10^{-5}$ mbar dans l'enceinte, afin de réduire directement les ions Ce (IV) en Ce (III) durant le dépôt. Puis le film est ensuite refroidi sous une légère oxydation à une pression de dioxygène statique de 10 mbar. Cette dernière étape d'oxydation est indispensable pour obtenir la bonne stœchiométrie en oxygène et synthétiser le $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Le diffractogramme obtenu est montré à la Figure III-34. En effet, cette pression a été déterminée par étude expérimentale. Ainsi, lorsque la pression dans l'enceinte durant le refroidissement augmente, cela conduit à la formation d'oxydes mixtes $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ et TiO_x . Tandis que lorsqu'elle diminue l'oxyde déposé est $\text{CeTiO}_{3+\delta}$ (Figure III-41 (a)).

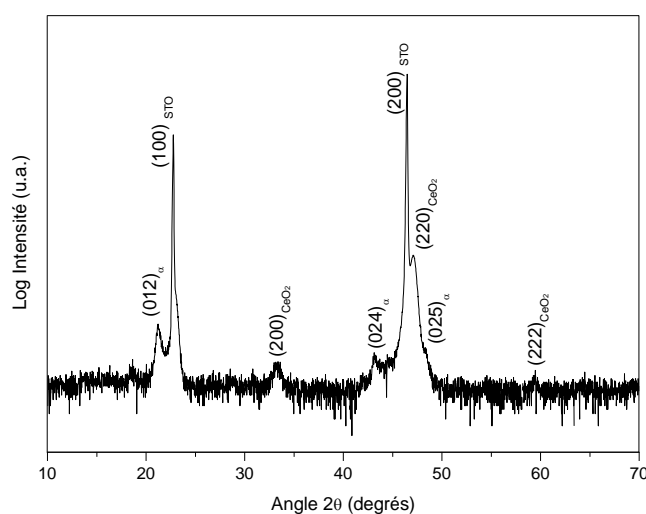


Figure III-34. Diagramme de diffraction de rayons X d'un film déposé à partir d'une cible de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ sur un substrat de SrTiO_3 (100), à la température de 900°C et sous une pression en dioxygène de $P(\text{O}_2)$ égale à 10^{-5} mbar, puis refroidi sous une pression statique en dioxygène de $P(\text{O}_2)$ égale à 10 mbar. « α » correspond à la phase monoclinique ferroélectrique.

À l'exception des conditions de pression particulières utilisées et présentées ci-dessus, les films de $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ont été réalisés dans les conditions de synthèse standards. À savoir une fréquence laser fixée à 3Hz, une fluence laser de 2 J/cm^2 et une distance cible-substrat d égale à 4,5 cm. L'ensemble des films sont obtenus pour un nombre d'impulsions laser de $N = 4000$ cps, à la température du substrat de $T_s = 900^\circ\text{C}$.

V.2.1 Film mince du composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 orienté (100)

La Figure III-34 présente le diagramme de diffraction de rayons X obtenu pour le film mince déposé à partir d'une cible de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ sur un substrat de SrTiO_3 orienté (100), dans les conditions définies précédemment. À l'instar des composés $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, le composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallise suivant les orientations (012) et (025) de la phase α monoclinique de groupe d'espace $P2_1$. Cependant, nous pouvons également constater la présence de raies de diffraction n'appartenant pas à la phase $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ monoclinique, mais à la cérine (CeO_2).

L'existence des raies attribuées au composé CeO_2 peut naturellement s'expliquer par le fait que la cible employée n'est pas une cible pure du composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, mais un mélange stœchiométrique $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ [1 : 1]. L'oxyde de cérium est un oxyde réfractaire et thermodynamiquement stable ; il est donc très difficile à réduire sous vide. D'autres parts, il apparaît que l'oxyde CeO_2 présente une grande affinité avec le substrat SrTiO_3 orienté (100). En effet, sachant que l'oxyde de cérium cristallise dans une maille cubique de paramètre $a = 5,4110 \text{ \AA}$ [JCPDS No. 34-0394] et que le paramètre de maille a du composé SrTiO_3 est égal à $3,905 \text{ \AA}$, il s'avère que la cérine

peut se déposer facilement sur le SrTiO_3 suivant la diagonale du substrat ; le désaccord de maille entre les paramètres de maille a de CeO_2 et de SrTiO_3 n'étant que de 0,34 %. Nous pouvons ainsi considérer, que la maille de l'oxyde CeO_2 s'adapte aisément dans le plan (100) suite à une rotation de 45° du SrTiO_3 et croît suivant la direction (001). Ce type de croissance épitaxiale a d'ailleurs été reporté par différentes études [54, 55].

La figure de pôle réalisée à un angle $2\theta = 33,01^\circ$, permet d'observer les quatre domaines (déjà décrit pour $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dans le paragraphe IV.4.1) (Figure III-35 (a)). La croissance de l'oxyde $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présente donc un comportement identique à celui rencontré dans le cas des composés de la famille $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à structure pérovskite en feuillets. De plus, les intensités similaires observées sur les pôles des quatre domaines, nous montrent qu'il existe une iso-probabilité dans le positionnement des domaines cristallographiques (Figure III-35 (b)). Ces domaines sont dus à la fois au maillage de la structure et à l'iso-probabilité de positionnement de la structure sur le substrat de SrTiO_3 -(100).

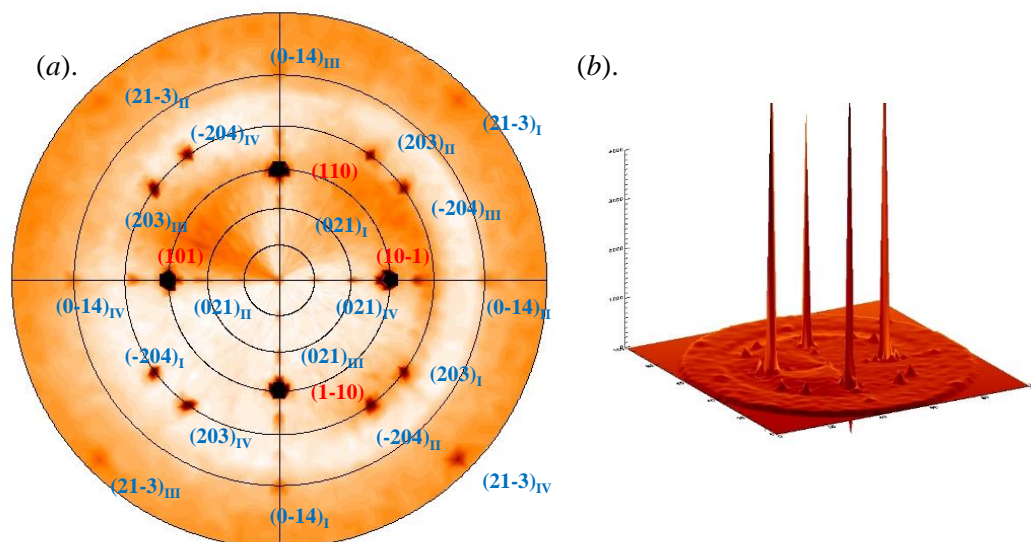


Figure III-35. (a) Figure de pôle enregistrée à la valeur de l'angle $2\theta = 33,01^\circ$ et (b) représentation en trois dimensions de la figure de pôle enregistrée à la valeur de l'angle $2\theta = 33,01^\circ$.

Les Figure III-36 (a) et Figure III-36 (b) représentent de manière schématique l'adaptation entre le plan (012) d'un film de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et du plan (100) du substrat de SrTiO_3 ; illustrant les phénomènes de macles et d'iso-probabilité dans le positionnement des domaines cristallographiques.

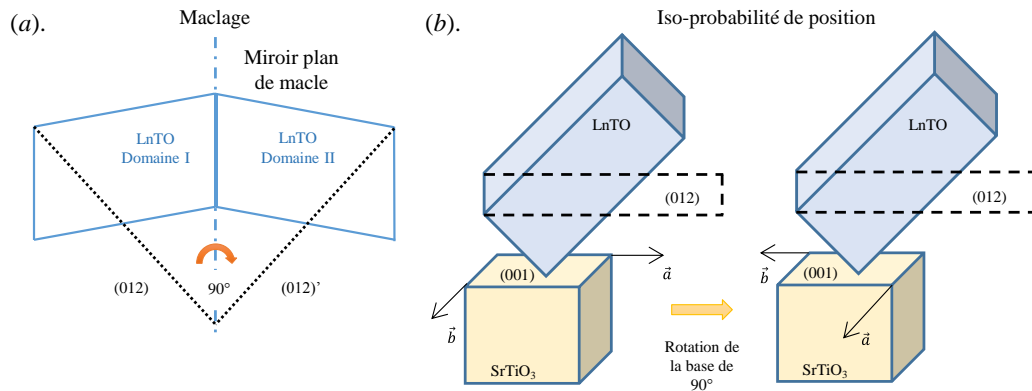


Figure III-36. Représentations schématiques du phénomène (a) de maillage et (b) d'iso-probabilité de positionnement des domaines cristallographiques.

V.2.2 Film mince du composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 orienté (110)

La Figure III-37 présente le diagramme de diffraction de rayons X obtenu pour un film déposé à partir de la cible $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ sur un substrat de SrTiO_3 orienté (110). Dans les conditions standards de synthèse définies précédemment, nous observons sur le diffractogramme un nombre important de raies attribuées à l'oxyde $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Les raies observées indiquent que le film croît préférentiellement suivant les plans (00 l) de la structure monoclinique et de groupe d'espace $P2_1$. Nous observons également pour la valeur $2\theta = 47,50^\circ$ [JCPDS 75-0390] la présence d'une raie de diffraction supplémentaire attribuée à la cérine. Par ailleurs, deux autres raies de diffraction, apparaissent sur le diffractogramme. De faible intensité, celles-ci sont attribuées à la phase CeTi_2O_6 et présentent les orientations ($hh0$) [JCPDS 12-0477].

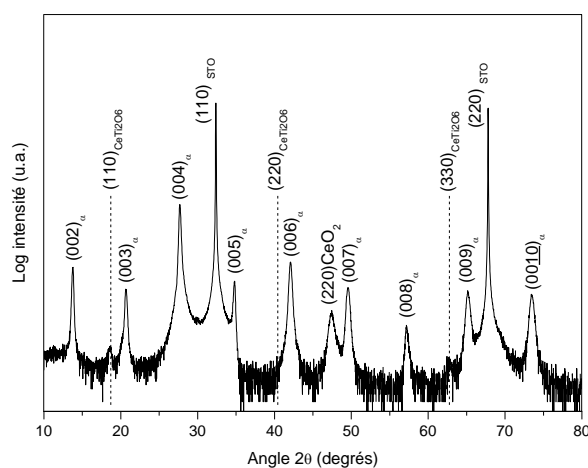


Figure III-37. Diagramme de diffraction de rayons X d'un film mince de $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 (110), à la température de 900°C et sous une pression en dioxygène $P(\text{O}_2)$ égale à 10^{-5} mbar, puis refroidi sous une pression statique en dioxygène $P(\text{O}_2)$ égale à 10 mbar. « e » correspond à la phase monoclinique ferroélectrique.

En conclusion, la stabilisation de la phase α du composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est possible sur un substrat de SrTiO_3 orienté (110). Dans les conditions de synthèse employées, les phases CeO_2 et CeTi_2O_6 , très minoritaires, coexistent.

Enfin, comme l'illustre la Figure III-38, la mesure de rocking curve réalisée sur la réflexion (004) de la phase α du composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($2\theta = 27,79^\circ$), confirme que cette phase présente une très faible mosaïcité ($\text{FWHM} = 0,11^\circ$). Par ailleurs, l'orientation préférentielle suivant le plan (00 l) observée pour les films minces du composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Figure III-37), n'est pas surprenante en considérant la bonne adaptabilité géométrique entre les plans (00 l) de la pérovskite et les plans (110) du substrat de SrTiO_3 . Ce résultat est en accord avec ceux qui ont été obtenus pour les composés $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

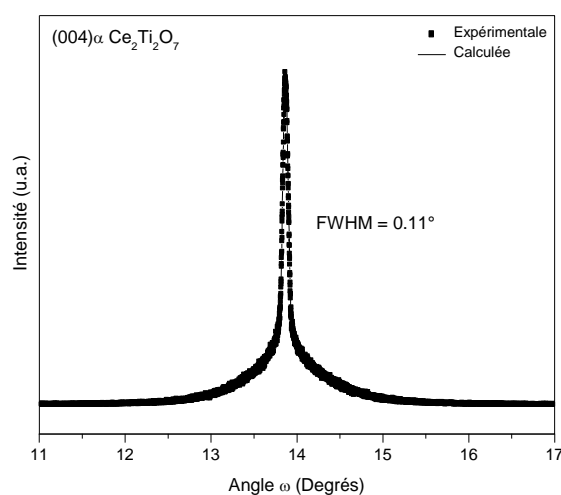


Figure III-38. Rocking-curve enregistrée pour la réflexion (004) de la phase α du composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Par ailleurs, la bonne adaptabilité du film de $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur le substrat de SrTiO_3 est confirmée par le faible désaccord existant entre le film et le substrat. Si on considère en effet, les paramètres de maille de $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à l'état massif, déterminés par Preuss et *al.* [52] nous obtenons des valeurs de $\delta = 0,427\%$ et $\delta' = 0,129\%$ respectivement.

Dans le but de vérifier les relations cristallographiques qui existent entre le film déposé et le substrat de SrTiO_3 , nous avons réalisé une figure de pôle à $2\theta = 33,08^\circ$; cette valeur correspond à la réflexion (200) du composé CeO_2 , et a été choisi afin de visualiser simultanément les phases de $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, CeO_2 et le substrat de SrTiO_3 . Les résultats expérimentaux et simulés de cette figure de pôle sont présentés sur la Figure III-39 (a). Cette analyse a été effectuée à l'aide du logiciel STEREOPOLE [30], par comparaison visuelle entre les densités de pôle mesurées et les projections stéréographiques obtenues pour les cristaux de SrTiO_3 , de CeO_2 et de $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Les différents pôles observés ont été

simulés en considérant un film $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ orienté (001) (indexé en vert), un film de l'oxyde CeO_2 avec l'orientation (220) (indexé en rouge) et le substrat de SrTiO_3 (110) (indexé en bleu). Nous observons alors la présence unique de pôles ponctuels, ce qui nous permet de conclure à une croissance épitaxiale pour chacun des oxydes $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et CeO_2 . Les relations d'épitaxie déduites à partir de la figure de pôle sont les suivantes $[001] \text{SrTiO}_3 \parallel [100] \text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $[1-10] \text{SrTiO}_3 \parallel [010] \text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $[100] \text{SrTiO}_3 \parallel [011] \text{CeO}_2$ et $[01-1] \text{SrTiO}_3 \parallel [100] \text{CeO}_2$.

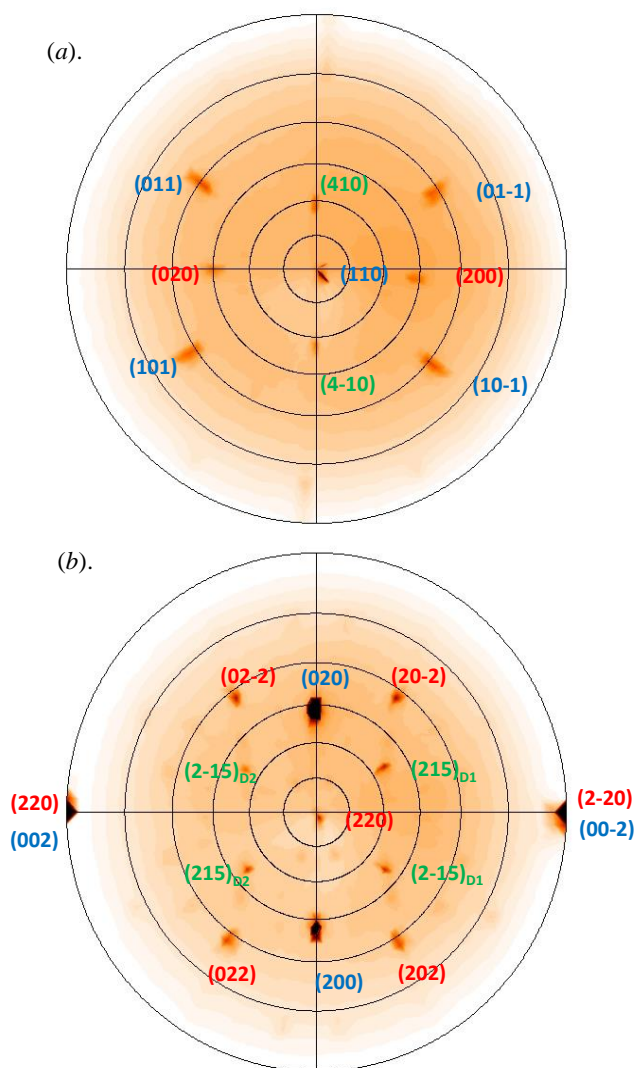


Figure III-39. Figures de pôles réalisées à (a) $2\theta = 33,08^\circ$; (b) $2\theta = 47,48^\circ$ pour un film mince du composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 orienté (110) par ablation laser pulsé.

Les données disponibles dans la littérature reportent que le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, qui est isostructural au composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, présente une structure maclée [45]. Cette opération de macle est référencée dans les tables cristallographiques utilisées pour ce travail, comme étant un miroir plan perpendiculaire à l'axe \vec{c}^* et donnant deux directions pour l'axe \vec{a}^* (l'angle entre \vec{a}^* macle 1 et \vec{a}^* macle 2 est égal à $2 * (\beta - 90^\circ)$). Pour observer la présence de cette macle, identifiable par la présence

de deux domaines dans le film de $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, nous avons réalisé une figure de pôle à l'angle $2\theta = 47,48^\circ$, qui est présentée sur la Figure III-39 (b). Cette valeur de l'angle 2θ a été choisie afin de pouvoir observer à la fois les réflexions du substrat (réflexion (200) du SrTiO_3 à $2\theta = 46,48^\circ$), de la couche de cérine (réflexion (220) du CeO_2 à $2\theta = 47,48^\circ$) et de la couche du composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (des réflexions de fortes intensités peuvent être observées pour les valeurs 2θ égales à : $47,30^\circ$, $47,40^\circ$, $48,35^\circ$ et $48,55^\circ$, correspondant respectivement aux plans (223), (224), (025) et (215) de la structure monoclinique). Les différents pôles observés peuvent être simulés en considérant le film CeO_2 orienté suivant le plan (022) (indexé en rouge), le film $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ orienté suivant le plan (001) (indexé en vert) et le substrat SrTiO_3 orienté (110) (indexé en bleu). Nous montrons que la réflexion (025) du composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ coïncide parfaitement avec la réflexion (020) du substrat alors que les réflexions (223) et (224) de $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ coïncident avec celles de CeO_2 (ces indexations ne sont pas indiquées ici, pour ne pas surcharger la figure). Cependant, nous pouvons observer la présence de quatre raies de diffraction pour la réflexion (215) du composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, alors que nous devrions en avoir deux dans le cas d'une structure monoclinique $P2_1$. La présence de ces quatre raies de diffraction peut s'expliquer par la présence d'une structure maclée dans le film. Nous observons alors deux domaines sur la figure de pôle indexés D1 et D2 (Figure III-39 (b)). Ce résultat confirme que les composés $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ possèdent un comportement similaire en couches minces ; mis en évidence par l'existence de macles.

Tout comme nous l'avons précédemment montré pour les films de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et comme l'illustre ici, la Figure III-40, la méthode de Williamson-Hall appliquée aux réflexions (00l) du film mince du composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, nous permet de déterminer les micro-contraintes présentes dans le film, mais aussi d'estimer la taille moyenne des cristallites.

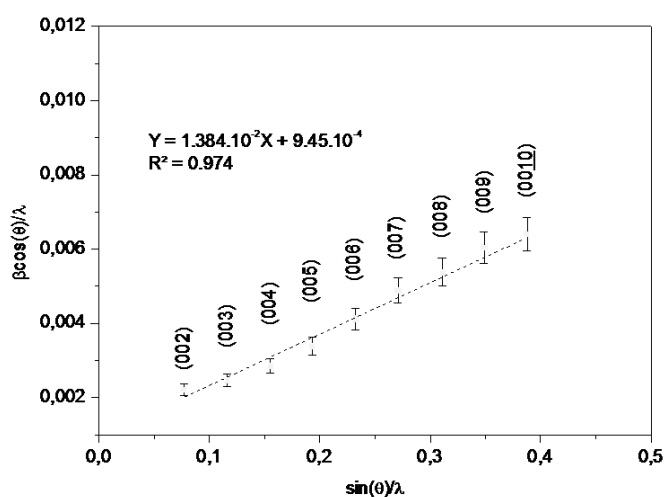


Figure III-40. Courbe Williamson-Hall obtenue sur les réflexions (00l) d'un film mince du composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (phase α) déposé sur un substrat de SrTiO_3 orienté (110).

À partir de la relation $\frac{\beta \cos\theta}{\lambda} = \frac{K}{D} + 4\varepsilon \frac{\sin\theta}{\lambda}$, la taille moyenne des cristallites D et les contraintes ε ont été calculées pour les réflexions $(00l)$ du film de $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Les valeurs obtenues sont $D = 106 \pm 5$ nm et $\varepsilon = 0,346$ %.

Comme nous l'avons présenté dans cette partie et malgré la difficulté rencontrée pour stabiliser le cation Ce^{3+} , la technique d'ablation laser pulsé employée dans des conditions spécifiques ($T_s = 900^\circ\text{C}$; $P(\text{O}_2) = 10^{-5}$ mbar ; refroidissement sous $P(\text{O}_2) = 10$ mbar) nous a permis de réaliser des films minces du composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, déposés sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 orientés (100) et (110). Les différentes méthodes de diffraction de rayons X employées, telles que les mesures de rocking curve ou de figures de pôle, nous ont permis de définir que ces films sont épitaxiés et qu'ils présentent une très bonne qualité cristalline.

V.3. Synthèse de films minces de $\text{CeTiO}_{3+\delta}$

Afin d'étudier l'influence réelle de l'étape de refroidissement sous pression statique de dioxygène, nous avons réalisé des films minces directement refroidis sous une pression partielle de $P(\text{O}_2) = 10^{-5}$ mbar. La Figure III-41 présente les diffractogrammes obtenus pour des films minces élaborés à partir de la cible stœchiométrique $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ [1 : 1] et déposés à la température de substrat $T_s = 900^\circ\text{C}$, sous une pression de dioxygène de $P(\text{O}_2) = 10^{-5}$ mbar, sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 orientés (100) et (110).

Dans le cas du substrat de SrTiO_3 orienté (100), une seule phase est observée (Figure III-41 (a)). Les raies de diffraction observées sont attribuées au composé $\text{CeTiO}_{3+\delta}$ orienté $(00l)$ par rapport au plan du substrat. La croissance de ce type de composé déficitaire en oxygène, par rapport au composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{CeTiO}_{3,5}$) a déjà été reporté dans la littérature pour des films minces du composé LaTiO_3 [56]. En effet, le composé CeTiO_3 cristallise suivant une structure orthorhombique, de groupe d'espace $Pbnm$ et dont les paramètres de maille sont $a = 5,570$ Å, $b = 5,584$ Å et $c = 7,865$ Å [57].

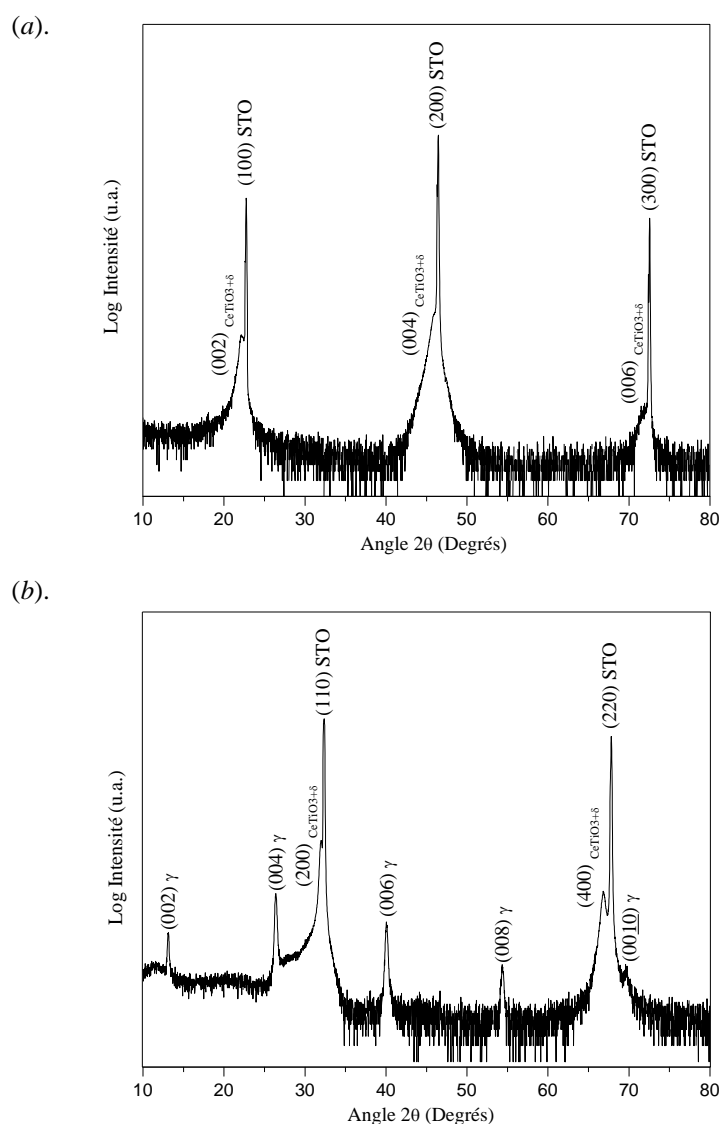


Figure III-41. Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour des films minces de $\text{CeTiO}_{3+\delta}$ déposés sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 orientés (a) (100) et (b) (110).

Comme l'illustre de façon schématique la Figure III-39 (a), l'adaptation du composé CeTiO_3 se fait aisément dans le plan (100) du substrat, suivant la diagonale de la maille de SrTiO_3 . Afin de vérifier l'épitaxie de cet oxyde sur ce substrat, nous avons réalisé deux figures de pôle aux valeurs $2\theta = 31,88^\circ$ (Figure III-42 (b)) et $2\theta = 32,42^\circ$ (Figure III-42 (c)) qui correspondent à l'orientation (112) du composé CeTiO_3 et au plan (011) du substrat de SrTiO_3 , respectivement. Les relations d'épitaxie déduites de ces figures de pôle sont les suivantes : $[002]_{\text{SrTiO}_3} \parallel [0\bar{2}2]_{\text{CeTiO}_3}$ et $[200]_{\text{SrTiO}_3} \parallel [002]_{\text{CeTiO}_3}$.

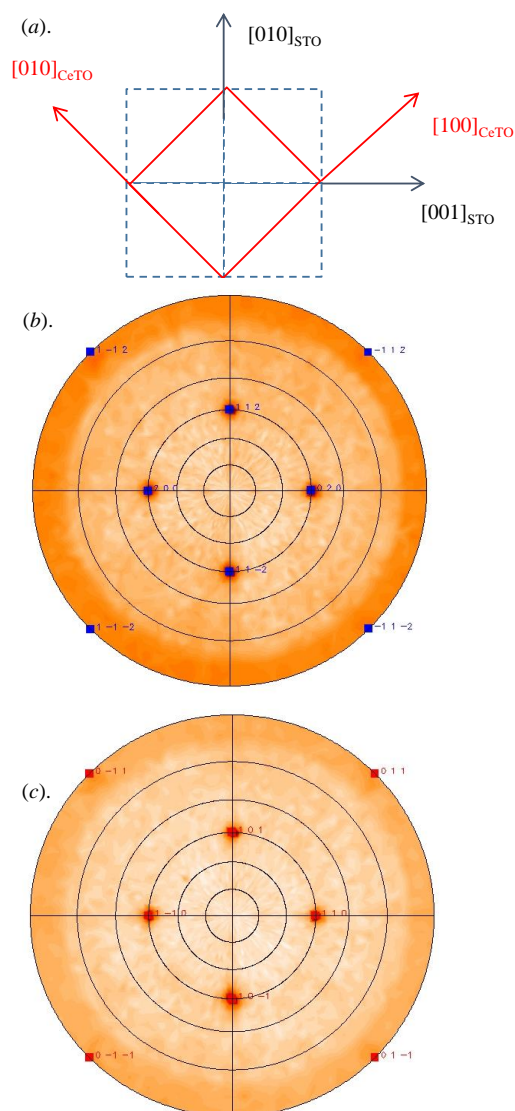


Figure III-42. (a) Représentation schématique des relations d'épitaxie existant entre le film mince du composé CeTiO_3 et le substrat de SrTiO_3 orienté (100) ; (b) figure de pôle enregistrée à la valeur de l'angle $2\theta = 31,88^\circ$ et (c) figure de pôle enregistrée à la valeur de l'angle $2\theta = 32,42^\circ$. Les carrés bleus correspondent aux positions calculées du composé CeTiO_3 , alors que les carrés rouges correspondent aux pôles calculés du substrat de SrTiO_3 .

Pour le substrat de SrTiO_3 orienté (110), nous pouvons observer la présence de deux phases (Figure III-41 (b)). La première d'entre elles, est la phase du composé $\text{CeTiO}_{3+\delta}$, qui présente des raies de diffraction proches de celles du substrat de SrTiO_3 . Cette phase peut être indexée suivant l'orientation (200). La seconde phase observée est, quant à elle, une phase γ (phase polymorphe) du composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, qui cristallise suivant les orientations (00l). Bien que cette phase γ ait été observée par Havelia et al. [38] pour les composés $\text{Re}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$), celle-ci, est au meilleur de nos connaissances, obtenue pour la première fois pour le composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. De plus, si on se réfère aux travaux de Havelia et al. [38], cette phase appartient au groupe d'espace $Ammm$ et ne présente par conséquent aucune propriété ferroélectrique.

Comme pour le cas précédent, le composé CeTiO_3 s'adapte naturellement sur le substrat de SrTiO_3 avec les axes \vec{a} ou \vec{b} perpendiculaires au plan du substrat (Figure III-43 (a)). Dans le but de vérifier cette adaptation du film sur le substrat, nous avons effectué de nouveau deux figures de pôle aux valeurs $2\theta = 31,88^\circ$ (Figure III-43 (b)) et $2\theta = 46,42^\circ$ (Figure III-43 (c)) qui correspondent au plan (112) du composé CeTiO_3 et à l'orientation (002) du substrat de SrTiO_3 , respectivement. Ces mesures nous ont permis de définir les relations d'épitaxie suivantes $[001]_{\text{SrTiO}_3} \parallel [001]_{\text{CeTiO}_3}$ et $[011]_{\text{SrTiO}_3} \parallel [010]_{\text{CeTiO}_3}$ ou $[100]_{\text{CeTiO}_3}$.

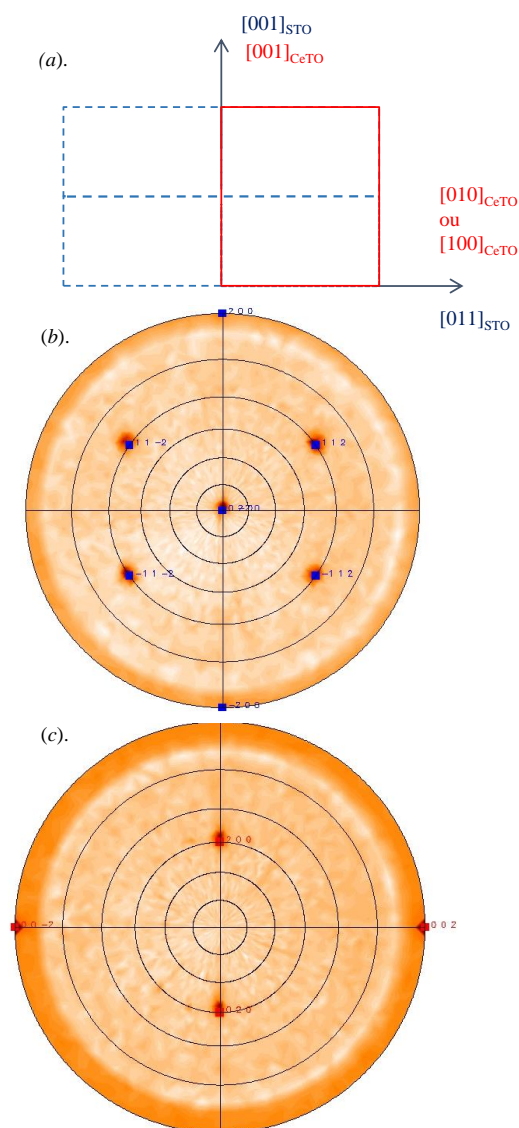


Figure III-43. (a) Représentation schématique des relations d'épitaxie existant entre le film mince du composé de CeTiO_3 et le substrat de SrTiO_3 orienté (110) ; (b) Figure de pôle enregistrée à la valeur de l'angle $2\theta = 31,88^\circ$; (c) Figure de pôle enregistrée à la valeur de l'angle $2\theta = 46,42^\circ$. Les carrés bleus correspondent aux pôles calculés pour le film mince du composé CeTiO_3 , alors que les carrés rouges correspondent aux pôles calculés du substrat de SrTiO_3 .

En conclusion, des couches minces de $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ont été élaborées par ablation laser pulsé, à partir d'une cible stœchiométrique $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ [1 : 1]. Ce type de synthèse s'effectue à la température de 900°C et sous une pression réduite de $P(\text{O}_2) = 10^{-5}$ mbar. De plus, il est à noter qu'une étape de

refroidissement sous pression statique de dioxygène ($P(\text{O}_2) = 10 \text{ mbar}$) est indispensable à la stabilisation d'une telle phase. En effet, en l'absence de cette étape de refroidissement sous oxygène, le film déposé se stabilise sous la forme du composé $\text{CeTiO}_{3+\delta}$. Par ailleurs ce type de composé $\text{CeTiO}_{3+\delta}$ semble particulièrement intéressant car il peut notamment être employé en tant que matériau conducteur (transition du type Mott-Hubbard) [56] ou encore en tant qu'oxyde ferromagnétique [57].

Une étude plus poussée, basée sur le rôle de la pression d'oxygène introduit dans l'enceinte lors du refroidissement, reste à entreprendre afin de montrer s'il est possible ou non de stabiliser uniquement la phase $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dans le film.

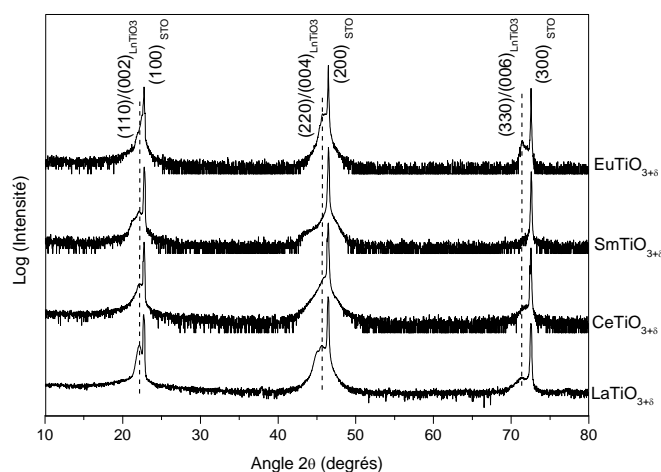
À la vue de ces résultats nous nous sommes intéressés à la stabilisation d'une plus large gamme de composés du type $\text{LnTiO}_{3+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{lanthanide}$). Nous présentons ainsi une étude menée sur les composés du type LnTiO_3 avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$ et Eu .

V.4. Synthèse de films minces de composés du type LnTiO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Eu}$)

La Figure III-44 présente les diagrammes de diffractions de rayons X obtenus pour des films minces des composés LnTiO_3 avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$ et Eu . Ces films ont été réalisés sous vide avec une pression en oxygène égale à 10^{-5} mbar , à la température de 900°C . Ils ont été déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (100) et (110) et ont été refroidis jusqu'à la température ambiante sous pression statique en oxygène fixée à $P(\text{O}_2)$ égale à 10^{-5} mbar .

Comme le montre la Figure III-44 (a), lorsqu'ils sont déposés sur un substrat de SrTiO_3 orienté (100), l'ensemble des films de LnTiO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$ et Eu) présentent un comportement similaire. On observe en effet, pour chaque film la présence de raies de diffraction proches de celles du substrat. Ces raies peuvent être attribuées aux familles de plans (110) ou (002) des composés du type LnTiO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$ et Eu).

(a).



(b).

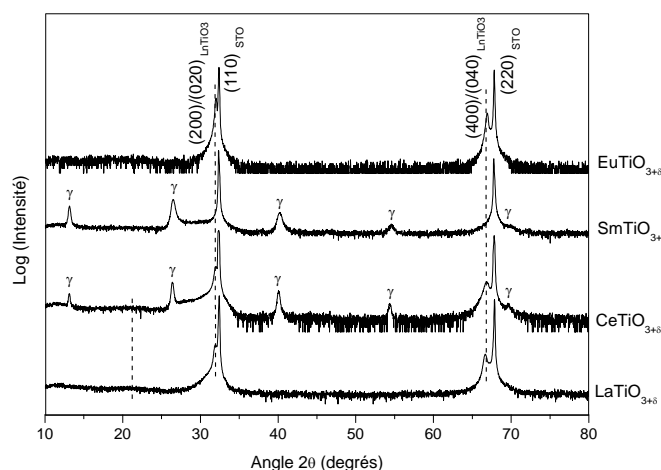


Figure III-44. Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour des films minces du composé $\text{LnTiO}_{3+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$ et Eu) déposés sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 orientés (a) (100) et (b) (110), à la température du substrat de $T = 900^\circ\text{C}$ et sous une pression en dioxygène de $P(\text{O}_2) = 10^{-5}$ mbar. « γ » correspond à la phase polymorphe.

En ce qui concerne les substrats de SrTiO_3 orientés (110) (Figure III-44 (b)), nous observons également la présence des phases LnTiO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$ et Eu), cristallisées suivant les orientations (200) ou (020). Notons par ailleurs, que sur ce type de substrat, nous observons la présence d'une phase parasite indexée comme étant la phase polymorphe des composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ lorsque le lanthanide est du cérium ou du samarium. Ces phases de structure orthorhombique et de groupe d'espace $Ammm$, cristallisent suivant les orientations (00 l) avec $l = 2n$. Le composé $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallise à l'état massif suivant une structure pyrochlore/cubique. Ainsi, bien que cette phase polymorphe ne présente pas de propriétés ferroélectriques, la stabilisation du composé $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sous cette forme, constitue un premier résultat intéressant quant à la stabilisation de structures métastables sous la forme pérovskite en feuillets. L'exploitation de ces premiers résultats fera l'objet d'une étude plus approfondie, qui sera présentée dans le chapitre suivant (chapitre IV).

Dans ce chapitre, nous avons étudié les conditions de synthèse du film $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur des substrats de SrTiO_3 orientés (110) et (100) via la technique d'ablation laser pulsé. Nous avons pu mettre en évidence que la pression et la température du substrat jouaient un rôle primordial dans la nature de la phase déposée. De plus, à très faible pression, nous avons également pu mettre en évidence la stabilisation de phase $\text{LnTiO}_{3+\delta}$. Outre l'étude sur les paramètres de synthèse, une étude structurale fine a permis de mettre en lumière le mode de croissance des films $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Ainsi, sur des substrats de SrTiO_3 orientés (110), le film croît, de manière épitaxiale avec l'orientation (001) et peut présenter deux phases polymorphiques (α et γ). Tandis que sur les substrats de SrTiO_3 orientés (100), celui-ci présente une croissance particulière avec le plan (012) incliné par rapport au plan du substrat. Cet angle d'inclinaison est fonction de la nature du lanthanide et augmente lorsque le rayon ionique Ln^{3+} diminue. De plus, les caractérisations par diffraction de rayons X ont souligné la présence de quatre domaines cristallographiques pouvant être expliqués par la structure maclée et l'iso-probabilité de dépôt dans les deux directions du plan de croissance. En outre, des caractérisations structurales par microscopie à transmission ont également permis de confirmer les conclusions données. Dans le chapitre suivant, nous allons voir s'il est possible d'étendre la stabilité de la phase α , pour $\text{Ln} = \text{Sm}$ à Lu , par des contraintes d'épitaxie sur différents substrats.

1. Daglish, M., T. Kemmitt, *Ferroelectrics thin films - research development and commercialisation* IPENZ transactions, 2000. **27**(1): p. 21.
2. Horwitz, J.S., J.A. Sprague, *Film nucleation and film growth in pulsed laser deposition of ceramics in Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. 1994.
3. Venables, J.A., *Atomic processes in crystal growth* Surface Science, 1994. **299/300**: p. 798-817.
4. Franck, F.C., Van der Merwe, *One-dimensional dislocation; I. Static theory*. Proc. Roy. Soc., 1949. **A**(198): p. 205-215.
5. Franck, F.C., Van der Merwe, *One dimensional dislocation; II. Misfitting monolayers and oriented overgrowth*. Proc. Roy. Soc., 1949. **A**(198): p. 216-225.
6. Thompson, C.V., *Structure évolution during processing of polycrystalline films*. Annual Review of Materials Science, 2000. **30**: p. 159-190.
7. Stranski, I.N., L. Krastanov, *Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander* Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften, 1938. **146**: p. 797-810.
8. Lu, Y., *Nouveaux matériaux pour antennes miniatures agiles en fréquence : synthèse et caractérisation diélectrique de films minces oxy-nitrures*, 2012, Thèse. Université de Rennes 1.
9. Royer, L., *Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle des cristaux d'espèces différentes*, 1928, Thèse, Faculté des sciences de Strasbourg.
10. Abramov, Y.A., V.G. Tsirelson, V.E. Zavodnik, S.A. Ivanov, I.D. Brown, *The chemical bond and atomic displacements in SrTiO_3 from X-ray diffraction analysis*. Acta Crystallographica B, 1995. **51**(6): p. 942-951.
11. T. Yamanaka, N.H., Y. Komatsu, *Structure change of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ perovskite with composition and pressure*. Am. Mineral, 2002. **87**: p. 1183-1189.
12. Van Benthem, K., C. Elsässer, R.H. French, *Bulk electronic structure of SrTiO_3 : Experiment and theory*. Journal of Applied Physics, 2001. **90**(12): p. 6156-6164.
13. Kan, D., T. Terashima, R. Kanda, A. Masuno, K. Tanaka, S. Chu, H. Kan, A. Ishizumi, Y. Kanemitsu, Y. Shimakawa, M. Takano, *Blue-light emission at room temperature from Ar^+ irradiated SrTiO_3* . Nat Mater, 2005. **4**(11): p. 816-819.
14. Geller, S., V.B. Bala *Crystallographic studies of perovskite-like compounds. Rare earth aluminates*. Acta Crystallographica 1956. **9**: p. 1019.
15. Luo, X., B. Wang, *Structural and elastic properties of LaAlO_3 from first-principles calculations*. Journal of Applied Physics, 2008. **104**(7): p. 3518.
16. Bueble, S., K. Knorr, E. Brecht, W.W. Schmahl, *Influence of the ferroelastic twin domain structure on the $\{100\}$ surface morphology of LaAlO_3 HTSC substrates*. Surface Science, 1998. **400**(1-3): p. 345-355.
17. Dilorio, M.S., S. Yoshizumi, M. Maung, K.Y. Yang, J. Zhang, N.Q. Fan, *Manufacturable low-noise SQUIDS operating in liquid nitrogen*, Nature, 1991. **354**: p. 513-515.

18. Park, B.E., H. Ishiwara, *Formation of LaAlO_3 films on $\text{Si}(100)$ substrates using molecular beam deposition*. Applied Physics Letters, 2003. **82**(8): p. 1197-1199.
19. Yan, L., H.B. Lu, G.T. Tan, F. Chen, Y.L. Zhou, G.Z. Yang, W. Liu, Z.H. Chen, *High quality, high- k gate dielectric : amorphous LaAlO_3 thin films grown on $\text{Si}(100)$ without Si interfacial layer*. Applied Physics A, 2003. **77**(5): p. 721-724.
20. Smith H.M., A.F.T., *Vacuum deposited thin films using a ruby laser*. J. Applied Optics, 1965. **4**: p. 147-148.
21. Dijkkamp, D., T. Venkatesan, X.D. Wu, S.A. Shaheen, N. Jisrawi, Y.H. Min-Lee, W.L. McLean, M. Croft, *Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material*. Applied Physics Letters, 1987. **51**(8): p. 619-621.
22. Martino, M., A.P. Caricato, M. Fernandez, G. Leggieri, A. Jha, M. Ferrari, M. Mattarelli, *Pulsed laser deposition of active waveguides*. Thin Solid Films, 2003. **433**(1-2): p. 39-44.
23. Krebs, H.U., M. Weisheit, J.Faupel, E. Suske, T. Scharf, C. Fuhse, M. Stormer, K. Sturm, M. Seibt, H. Kijewski, D. Nelke, E. Panchenko, M. Buback, *Pulsed Laser Deposition (PLD) - a Versatile Thin Film Technique*. Advances in Solid State Physics, 2003. **43**: p. 505-518.
24. Dietsch, R., T. Holz, H. Mai, C.F. Meyer, R. Scholz, B. Wehner, *High precision large area PLD of X-ray optical multilayers*. Applied Surface Science, 1998. **127-129**(0): p. 451-456.
25. Dietsch, R., T. Holz, D. Weißbach, R. Scholz, *Large area PLD of nanometer-multilayers*. Applied Surface Science, 2002. **197-198**(0): p. 169-174.
26. Chrisey, D.B., G.K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. 2003.
27. Inaba K., *X-Ray Thin-Film Measurement Techniques I. Overview*. The Rigaku Journal, 2008. **24**(1): p. 10-15.
28. Guinebretière, R., *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*. 2006.
29. Nagao, K., E. Kagami, *X-ray thin film measurement techniques VII. Pole figure measurement*. The Rigaku Journal, 2011. **27**(2): p. 6-14.
30. Salzmann, I., R. Resel,, *STEREOPOLE : software for the analysis of X-ray diffraction pole figures with IDL*. Journal of Applied Crystallography 2004. **37**: p. 1029-1033.
31. Yoshida, H., K. Inaba, N. Sato, *X-ray diffraction reciprocal space mapping study of the thin film phase of pentacene*. Applied Physics Letters, 2007. **90**(18): p. -.
32. Saito, K., A. Ulyanenkov, V. Grossmann, H. Röss, L. Bruegemann, H. Ohta, T. Kurosawa, S. Ueki, H. Funakubo, *Structural Characterization of BiFeO_3 Thin Films by Reciprocal Space Mapping*. Japanese Journal of Applied Physics, 2006. **45**(1): p. 7311.
33. Esnouf, C., *Caractérisation microstructurale des matériaux : Analyse par les rayonnements X* ed. P.P.e.U. Romandes. 2011.
34. Shibuya, K., T. Ohnishi, M. Kawasaki, H. Koinuma, M. Lippmaa *Metallic $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattice films on the $\text{SrTiO}_3(100)$ surface*. Japanese Journal of Applied Physics, 2004. **43**(2): p. 1178.

35. Ohtomo, A., D.A. Muller, J.L. Grazul, H.Y. Hwang, *Epitaxial growth and electronic structure of LaTiO_x films*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(21): p. 3922-3924.
36. Shao, Z., S. Saitzek, P. Roussel, M. Huvé, R. Desfeux, O. Mentré, F. Abraham, *An easy sol-gel route for deposition of oriented $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln =La, Nd) films on SrTiO_3 substrates*. Journal of Crystal Growth, 2009. **311**(16): p. 4134-4141.
37. Shao, Z., S. Saitzek, P. Roussel, A. Ferri, O. Mentre, R. Desfeux, *Investigation of microstructure in ferroelectric lead-free $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin film grown on (001)- SrTiO_3 substrate*. CrystEngComm, 2012. **14**(20): p. 6524-6533.
38. Havelia, S., S. Wang, K. R. Balasubramaniam, P.A. Salvador *Thin film synthesis and structural characterization of a new kinetically preferred polymorph in the $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (RE = La-Y) Family*. Cryst. Growth Des., 2009. **9**: p. 4546-4554.
39. Havelia, S., K.R. Balasubramaniam, S. Spurgeon, F. Cormack, P.A. Salvador, *Growth of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and LaTiO_3 thin films using pulsed laser deposition*. Journal of Crystal Growth, 2008. **310**(7-9): p. 1985-1990.
40. Shao, Z., S. Saitzek, A. Ferri, M. Rguiti, L. Dupont, P. Roussel, R. Desfeux, *Evidence of ferroelectricity in metastable $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin film*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(19): p. 9806-9812.
41. Desfeux, R., C. Legrand, A. Da Costa, D. Chateigner, R. Bouregba, G. Poullain, *Correlation between local hysteresis and crystallite orientation in PZT thin films deposited on Si and MgO substrates*. Surface Science, 2006. **600**(1): p. 219-228.
42. Speck, J.S., A.C. Daykin, A. Seifert, A.E. Romanov, W. Pompe, *Domain configurations due to multiple misfit relaxation mechanisms in epitaxial ferroelectric thin films. III. Interfacial defects and domain misorientations*. Journal of Applied Physics, 1995. **78**(3): p. 1696-1706.
43. Saito, K., T. Oikawa, I. Yamaji, T. Akai, H. Funakubo, *Domain structures in epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.68},\text{Ti}_{0.32})\text{O}_3$ thin films*. Journal of Crystal Growth, 2002. **237-239**(0): p. 464-467.
44. Chen, Y.F., L. Sun, T. Yu, J.X. Chen, N.B. Ming, X.M. Jiang, L.S. Xiu, *Formation of the ferroelectric domains in epitaxial PbTiO_3 thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition*. Applied Physics A, 1997. **65**(1): p. 63-67.
45. Schmalle, H.W., T. Williams, A. Reller, *The twin structure of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: X-ray and transmission electron microscopy*. Acta Crystallographica B, 1993. **49**: p. 235-244.
46. Ishizawa, N., Ninomiya, K., Sakakura, T., Wang, J. , *Redetermination of $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: a non-centrosymmetric structure with perovskite-type slabs*. Acta Crystallographica Sect E, 2013. **69**: p. i19.
47. Kimura, M., S. Nanamatsu, T. Kawamura, S. Matsushita, *Ferroelectric, Electrooptic and Piezoelectric Properties of $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Single Crystal*. Jpn. J. Appl. Phys. , 1974. **13**(9): p. 1473-1474.
48. Helean, K.B., A. Navrotsky, J. Lian, R.C. Ewing, *Correlation of Formation Enthalpies with Critical Amorphization Temperature for Pyrochlore and Monazite*. MRS Online Proceedings Library, 2004. **824**.
49. Nanamatsu, S., M. Kimura, K. Doi, S. Matsushita, N. Yamada, *A new ferroelectric : $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$* . Ferroelectrics, 1974. **8**(1): p. 511-513.

50. Williamson, G.K., W.H. Hall, *X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram*. Acta Metallurgica, 1953. **1**(1): p. 22-31.
51. Langford, J.I., A. J. C. Wilson, *Scherrer after sixty years : A survey and some new results in the determination of crystallite size*. Journal of Applied Crystallography, 1978. **11**(2): p. 102-113.
52. Preuss, A., R. Gruehn, *Preparation and structure of cerium titanates Ce_2TiO_5 , $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ce}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$* . Journal of Solid State Chemistry, 1994. **110**(2): p. 363-369.
53. Kim, W.S., J.K. Yang, C.K. Lee, H.S. Lee, H.H. Park, *Synthesis and characterization of ferroelectric properties of $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films with Ce^{3+} by chemical solution deposition*. Thin Solid Films, 2008. **517**(2): p. 506-509.
54. Wang, H., H. Zhang, H. Zhang, J. Bai, J. Ren, S. Wang, *(001) CeO_2 films epitaxially grown on SrTiO_3 (001) substrates by pulsed laser deposition using a metallic Ce target*. Vacuum, 2013. **87**(0): p. 81-83.
55. Zhang, J., F. Wei, Z. Yang, Q. Chen, J. Chen, S. Wang, *Structure and chemical states of highly eptiaxial CeO_2 (001) films grown on SrTiO_3 substrate by laser molecular beam epitaxy*. Journal of Rare Earths, 2013. **31**(12): p. 1191-1194.
56. Kim, K.H., D.P. Norton, J.D. Budai, M.F. Chisholm, B.C. Sales, D.K. Christen, C. Cantoni, *Epitaxial structure and transport in LaTiO_{3+x} films on (001) SrTiO_3* . Physica Status Solidi 2003. **200**(2): p. 346-351.
57. Goral, J.P., J.E. Greedan, *The magnetic structures of LaTiO_3 and CeTiO_3* . Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1983. **37**(3): p. 315-321.

Chapitre IV. Stabilisation de structures métastables en couches minces

Les études réalisées au cours du chapitre précédent ont permis d'optimiser les principaux paramètres de synthèse, qui permettent d'élaborer des films minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à structure pérovskite en feuillets usuels avec $\text{Ln} = \text{La}$ à Nd . Les composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{lanthanide}$) présentent sous forme massive deux types de structures dont la stabilité dépend du rapport des rayons ioniques $r(\text{Ln}^{3+})/r(\text{Ti}^{4+})$. Ainsi, pour un rapport des rayons ioniques $r(\text{Ln}^{3+})/r(\text{Ti}^{4+})$ supérieur à 1,78 ($\text{Ln} = \text{La}$ à Nd), les composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallisent dans une maille monoclinique de groupe d'espace $P2_1$, alors que pour un rapport $r(\text{Ln}^{3+})/r(\text{Ti}^{4+})$ compris entre 1,46 et 1,78 ($\text{Ln} = \text{Sm}$ à Lu) une structure du type pyrochlore cubique est privilégiée. Cette évolution structurale est représentée de façon schématique sur la Figure IV-1.

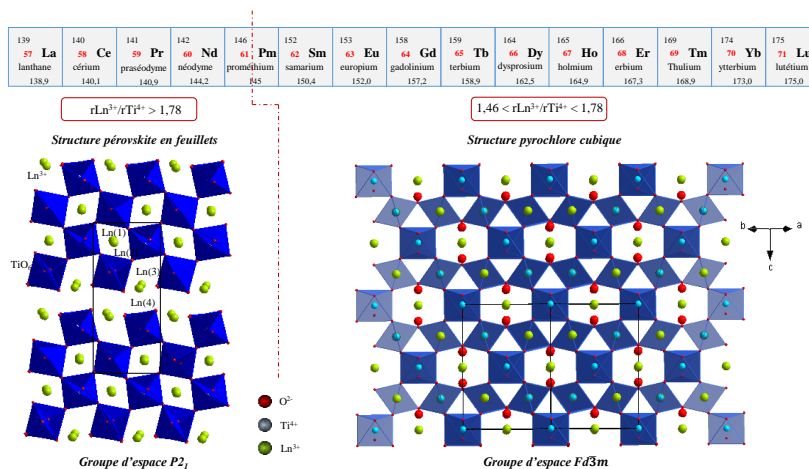


Figure IV-1. Représentation schématique de l'évolution structurale des oxydes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{lanthanide}$) en fonction du cation Ln^{3+} utilisé.

L'objectif de ce nouveau chapitre est d'étudier la possibilité d'étendre la gamme de stabilité de la structure pérovskite en feuillets aux composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pour lesquels $\text{Ln} = \text{Sm}$ à Lu , notamment, en réalisant une croissance épitaxiale des films et/ou en adaptant les conditions de synthèse décrites dans le chapitre III. Pour commencer ce travail, nous pouvons nous appuyer sur les travaux publiés par Havelia et al. qui reportent la stabilisation de tels films pour $\text{Ln} = \text{La}$, Nd , Sm , Gd et Dy [1], lesquels cristallisent suivant une structure pérovskite en feuillets de symétrie orthorhombique et appartenant au groupe d'espace $Ammm$. Il est à noter que le groupe d'espace $Ammm$ fait partie des classes de Laue et ne présente par conséquent aucune propriété ferroélectrique. Par ailleurs, des travaux antérieurs menés au laboratoire ont également montré la possibilité de stabiliser des films minces dans la phase α (monoclinique de groupe d'espace $P2_1$) de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ à Gd) via une méthode sol-gel [2, 3]. Cette phase α présente des propriétés ferroélectriques qui ont d'ailleurs été mises en évidence pour des films minces de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ par microscopie à force piézoélectrique (PFM) [3]. Ces premiers résultats, nous laissent penser qu'il est possible d'élaborer des films minces ferroélectriques de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à structure métastable par ablation laser pulsé. Dans ce chapitre, nous

étudierons dans un premier temps les conditions de synthèse et les propriétés structurales de films minces du composé $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 et de LaAlO_3 .

Dans un second temps, nous étendrons nos investigations à l'ensemble de la famille $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ afin de déterminer si la limite de stabilité peut être étendue en fonction de la nature du substrat.

Nous aborderons ensuite un point particulier et très novateur. Nous nous intéresserons à la synthèse de films minces de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ déposés sur un substrat de SrTiO_3 orienté (110). Le but de cette étude est de montrer qu'il est possible d'induire des propriétés ferroélectriques au sein de films à structure pyrochlore contrainte au travers d'une perte de symétrie pouvant engendrer une non-centrosymétrie au sein de la couche. Dans le but de vérifier cette hypothèse rapidement, nous avons utilisé une autre méthode de synthèse issue de la chimie douce. En effet, depuis plusieurs années la technique sol-gel est maîtrisée au laboratoire pour la synthèse d'oxyde $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{B} = \text{Ti}$ et Zr). Cette technique, peu coûteuse est facile à mettre en œuvre ; elle permet d'obtenir des films rapidement et évite une étude qui peut s'avérer longue sur les conditions de synthèse des zirconates par rapport aux titanates de lanthanide. Les couches minces obtenues seront également caractérisées du point de vue structural dans ce chapitre.

I. Synthèse par ablation laser pulsé de films minces de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à structure pérovskite en feuillets

I.1. Films minces de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (100) et (110)

Dans un premier temps, nous avons réalisé des films minces de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 orientés (100) et (110). Ces films ont été élaborés suivant les conditions de synthèse standards définies au cours du chapitre précédent ; la température du substrat est fixée à $T_s = 900^\circ\text{C}$, la pression en dioxygène durant le dépôt est de $P(\text{O}_2) = 10^{-3}$ mbar et les films sont refroidis jusqu'à température ambiante sous une pression en dioxygène fixée à $P(\text{O}_2) = 200$ mbar (Figure IV-2).

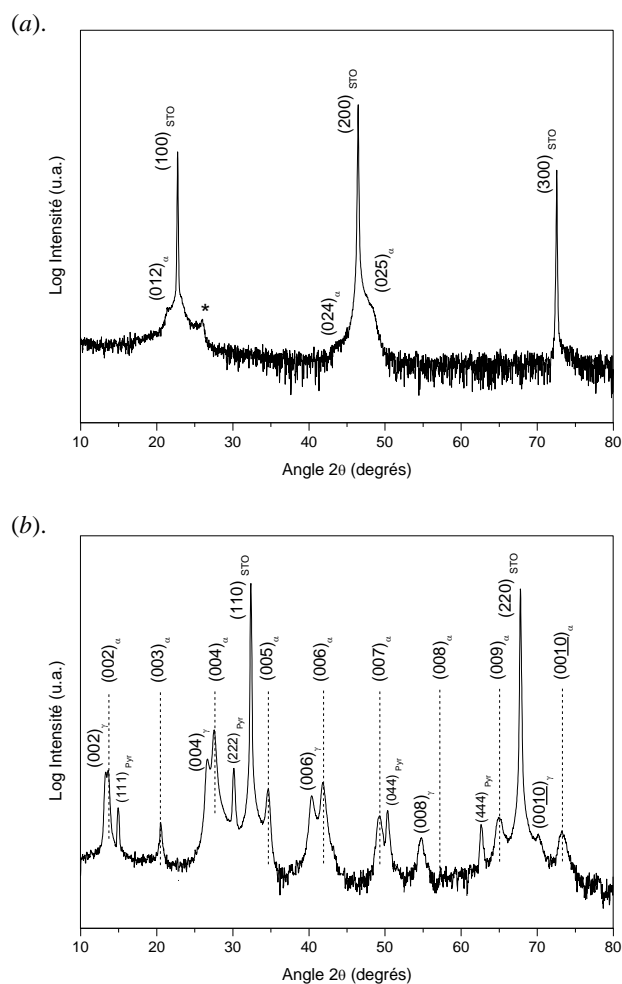


Figure IV-2. Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour des films de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (a) (100) et (b) (110) ; « a » correspond à la phase monoclinique ferroélectrique, « γ » correspond à la phase polymorphe orthorhombique, « Pyr » correspond à la phase pyrochlore cubique et « * » correspond à une raie de diffraction supplémentaire non-identifiée.

La Figure IV-2 (a) montre le diagramme de diffraction de rayons X obtenu dans le cas d'un film mince de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur SrTiO_3 (100). Nous observons dans ce cas que le composé $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est isostructural au composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et qu'il cristallise suivant les orientations (012) et (025) de la phase α monoclinique. Néanmoins, nous observons également la présence d'une raie de diffraction supplémentaire indiquée par un astérisque (*) et qui ne peut être identifiée à ce stade de l'étude. La présence des orientations (012) et (025) sur le diffractogramme trouve les mêmes explications que celles décrites dans le paragraphe IV.4.1 du chapitre III.

En revanche, lorsqu'il est déposé sur SrTiO_3 orienté (110), le film présente un comportement structural plus complexe ; plusieurs phases cristallines coexistent. En effet, le diagramme de diffraction de rayons X obtenu et présenté sur la Figure IV-2 (b), montre l'existence de plusieurs phases. Bien que le composé $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présente les orientations (00*l*) de la phase α monoclinique « désirée », celui-ci montre également les orientations (00*l*) avec $l = 2n$ de la phase γ polymorphe, de structure orthorhombique, ainsi que des raies de diffraction supplémentaires attribuées au composé $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sous sa forme pyrochlore cubique.

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre III dans le cadre de nos études portant sur le composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, la phase γ polymorphe semble plus stable que la phase α monoclinique. Cependant, la croissance de la phase α peut être favorisée grâce à un apport énergétique supplémentaire. Pour cela, nous avons procédé à un recuit à 950°C du film de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sous air (Figure IV-3). Le diffractogramme obtenu montre clairement qu'un apport énergétique sous forme thermique modifie le comportement du film. Nous pouvons en effet observer la disparition de la phase γ au profit de la phase α , l'intensité des raies de diffraction de cette dernière augmentant de façon non-négligeable. Nous constatons néanmoins que les réflexions attribuées à la phase pyrochlore sont toujours présentes. Ceci n'est pas surprenant si l'on considère que le composé $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallise, à l'état massif, dans cette structure pyrochlore cubique.

Ces résultats indiquent donc que les conditions de synthèse employées ici, semblent adaptées à la réalisation par ablation laser pulsé de films minces de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (100) et (110) et stabilisés suivant une structure métastable du type pérovskite en feuillets. Une étude plus fine en température pourrait cependant être envisagée pour les films déposés sur SrTiO_3 (110), afin de minimiser la cristallisation de la phase pyrochlore et privilégier ainsi la croissance de la phase α seule.

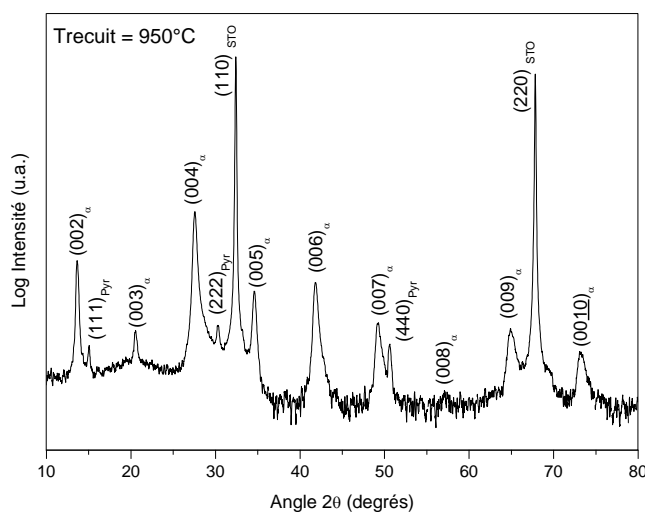


Figure IV-3. Diagramme de diffraction de rayons X obtenu pour un film de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur SrTiO_3 orienté (110) à la température $T_s = 900^\circ\text{C}$ et sous une pression en dioxygène de $P(\text{O}_2) = 10^{-3}$ mbar, puis soumis à une étape de recuit sous air à la température $T_{\text{recuit}} = 950^\circ\text{C}$; « α » correspond à la phase monoclinique ferroélectrique et « Pyr » correspond à la phase pyrochlore/cubique.

Cette stabilisation de la phase α métastable du composé $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en couche mince constitue un premier résultat encourageant vers le déplacement de la limite de stabilité entre les structures pérovskites en feuillets et pyrochlores obtenues à l'état massif. Cependant, lorsqu'ils sont déposés sur SrTiO_3 orienté (110), les films de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présentent des raies de diffraction supplémentaires, attribuées à la phase $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ de structure pyrochlore/cubique. Dans le but d'éliminer cette phase pyrochlore et de privilégier la croissance de la phase α pure, nous nous sommes intéressés à l'influence de la nature du substrat en remplaçant SrTiO_3 employé jusqu'à présent, par un substrat de LaAlO_3 orienté (110). L'étude a également portée sur un substrat de LaAlO_3 orienté (100). Le composé LaAlO_3 présente en effet des caractéristiques structurales proches du SrTiO_3 mais, dispose de paramètres de maille légèrement plus faibles ($a = 3,790 \text{ \AA}$). Cette réduction du paramètre de maille du substrat vise, selon notre hypothèse, à limiter le désaccord de maille entre le composé déposé et le substrat, ce qui modifie par conséquent le niveau de contrainte et facilite l'adaptation des phases métastables du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $\text{Ln} = \text{Sm}$ à Lu à structure pérovskite en feuillets dont les paramètres de maille diminuent en fonction de la taille des rayons ioniques des éléments lanthanides employés.

I.2. Films minces de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de LaAlO_3 orientés (100) et (110)

Dans le cas de films de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur LaAlO_3 orienté (100), nous observons une croissance suivant l'orientation (012) de la phase α monoclinique souhaitée (Figure IV-4 (a)).

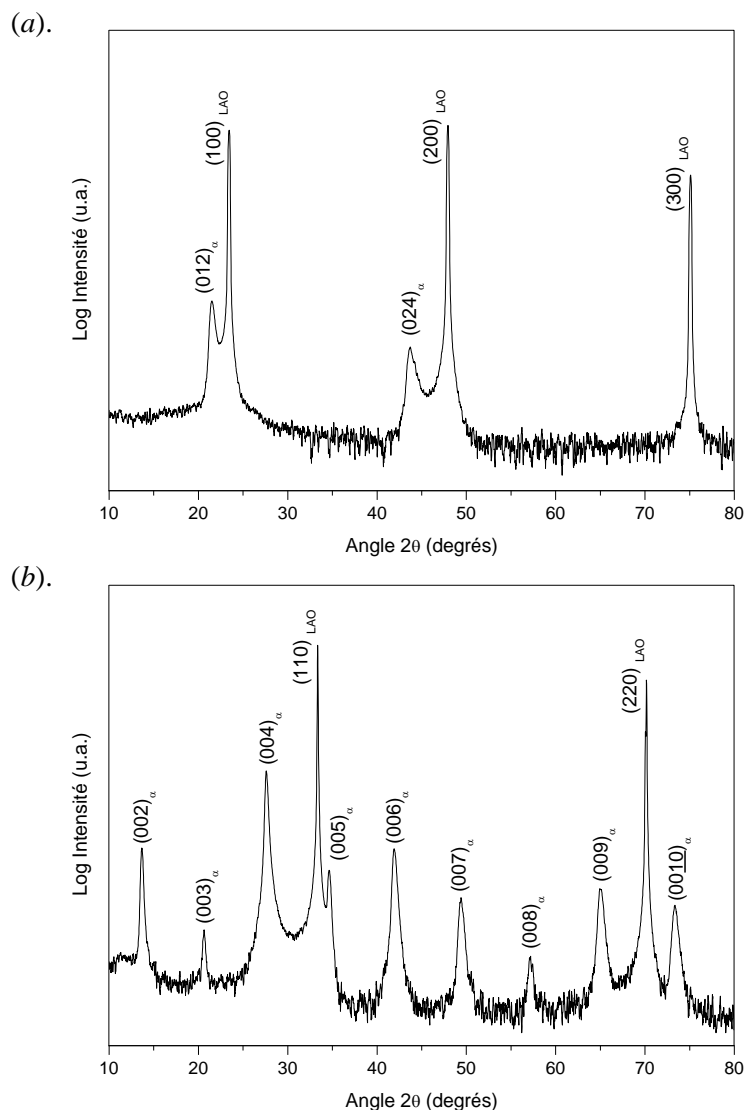


Figure IV-4. Diagrammes de diffraction de rayons X de films minces de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur LaAlO_3 orientés (a) (100) et (b) (110) à la température de 900°C , sous une pression en oxygène de $P(\text{O}_2) = 10^{-3}$ mbar ; « a » correspond à la phase monoclinique ferroélectrique.

La raie non identifiée dans le cas du substrat de SrTiO_3 n'est plus visible. Par ailleurs en comparant les diffractogrammes obtenus sur SrTiO_3 (100) et sur LaAlO_3 (100), nous remarquons que nous n'observons plus la raie attribuée au plan (025). À ce stade de l'étude, nous pouvons donc conclure que dans le cas de LaAlO_3 orienté (100) le film se dépose de telle manière que : *i*) la désorientation entre le plan de la surface du substrat (001) et les plans (012) et (025) du film est plus faible pour les plans (012) ; les raies attribuées aux plans (025) sont donc moins intenses et ne contribuent qu'à un accroissement très faible de l'intensité diffractée dans le pied de pic du substrat ou *ii*) la raie (025) du film est confondue avec la raie (002) du substrat. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une cartographie de l'espace réciproque autour de la réflexion (002) du substrat de LaAlO_3 (Figure IV-5 (b)).

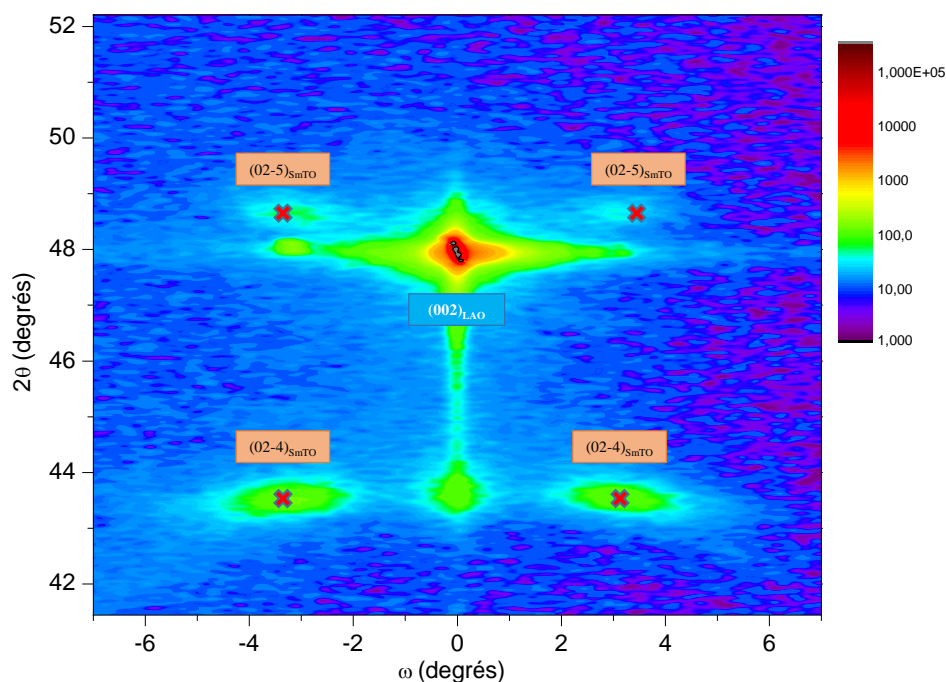


Figure IV-5. Cartographie du réseau réciproque réalisée sur la couche de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposée sur LaAlO_3 (100) et enregistrée sur une grande zone entourant le nœud (002) du substrat.

Sur la cartographie de l'espace réciproque, nous observons bien la présence des deux orientations (024) et (025). La désorientation des plans (024) est de $3,3^\circ$ par rapport au plan du substrat tandis que la désorientation des plans (025) est de $3,1^\circ$. L'écart relatif entre ces deux orientations correspond donc bien à l'angle théorique ($\approx 6,4^\circ$) qui peut exister entre ces deux plans. La couche mince de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ croît donc avec une orientation (012) basculée d'un angle de $3,3^\circ$ et la présence de deux réflexions symétriques par rapport à l'axe $\omega = 0$ sont expliquées par l'existence d'une structure maclée. En fait, la raie (025) du film est confondue avec la raie (002) du substrat.

Dans le cas du film de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur LaAlO_3 orienté (110), nous observons que le film de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallise dans la phase α monoclinique souhaitée et que seules les raies (00 l) apparaissent (Figure IV-4 (b)). Aucune raie de diffraction supplémentaire n'est visible et contrairement au cas du substrat de SrTiO_3 aucune étape de recuit n'est alors nécessaire pour stabiliser la phase souhaitée.

Les travaux présentés ci-dessus montrent clairement que la technique d'ablation laser pulsé, couplée à des conditions de synthèse et à un choix de substrat approprié est adaptée à la réalisation de films minces du composé $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à structure métastable du type pérovskite en feuillets. De plus, l'obtention de la phase α monoclinique $P2_1$ pour ce type de composé est de bon augure quant à l'étude et la caractérisation des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques potentielles de ces films. Ces études seront discutées au cours du chapitre V. Enfin, la stabilisation de l'oxyde $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dans la

structure métastable du type pérovskite en feuillets nous laisse envisager la possibilité de déplacer la limite de stabilité et d'étendre cette structure à une gamme plus large de composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanide). La suite de ce chapitre sera donc consacrée à la synthèse des films minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = La à Lu) déposés sur les substrats de SrTiO_3 et de LaAlO_3 orientés (100) et (110), respectivement. Nous pourrions d'une part, étudier le comportement structural puis ensuite, définir les limites de stabilité de ces films pour chacun des substrats de SrTiO_3 et de LaAlO_3 utilisés.

II. Limite de stabilité des structures pérovskites en feuillets en fonction de la nature du substrat

Comme nous venons de le voir, les contraintes induites par le substrat, ainsi que les conditions de synthèse utilisées, nous permettent d'étendre la limite de stabilité de la famille pérovskite en feuillets. Afin de définir précisément cette limite de stabilité, des films minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Lu ont été déposés dans les conditions standards de synthèse ($T_s = 900^\circ\text{C}$; $P(\text{O}_2) = 10^{-3}$ mbar ; refroidissement à la température ambiante sous $P(\text{O}_2) = 200$ mbar) sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 et LaAlO_3 orientés (100) et (110).

II.1. Substrats de SrTiO_3 orientés (100)

Les Figure IV-6 (a) et Figure IV-6 (b) présentent les diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour des films minces des composés de la série $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanide) déposés sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 orientés (100). Bien que chaque film présenté ci-dessous ait été réalisé dans des conditions de synthèse identiques, nous observons néanmoins qu'ils présentent des comportements cristallographiques différents. Nous constatons en effet qu'il existe une évolution structurale en fonction de la taille du rayon ionique du cation Ln^{3+} . Ainsi pour les cations possédant les rayons ioniques les plus élevés, c'est-à-dire pour les éléments allant de La à Nd, nous observons que nos films minces sont isostructuraux au composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et qu'ils cristallisent suivant les orientations (012) et (025) de la phase α monoclinique $P2_1$. L'adaptation de ces composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Pr et Nd) suivant une structure pérovskite en feuillets n'est pas surprenante et a d'ailleurs déjà fait l'objet d'une discussion au cours du Chapitre III. Cependant, malgré la présence d'une raie non identifiée, lorsque la taille du rayon ionique du cation Ln^{3+} diminue, c'est-à-dire dans le cas des composés $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, on observe que ces derniers cristallisent également suivant les orientations (012) et (025) de la phase α . Ce résultat spécifique à la technique d'ablation laser pulsé, n'avait pas été observé dans le cas de films synthétisés par la voie sol-gel dans les précédentes études.

Dans le cas du composé $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, nous observons que le diffractogramme obtenu présente toujours la raie supplémentaire non identifiée, mais également une raie de faible intensité pouvant être

attribuée à la réflexion (222) de la phase pyrochlore. Lorsque la taille du rayon ionique du cation Ln^{3+} diminue encore, c'est-à-dire pour les composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) nous pouvons constater que les films cristallisent comme attendu dans la structure pyrochlore/cubique, de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Ces films cristallisent suivant l'orientation (hkl) avec $h = k = l$. Enfin, dans le cas du composé $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, la phase pyrochlore est toujours présente mais cristallise cette fois, suivant les orientations (044) et (004).

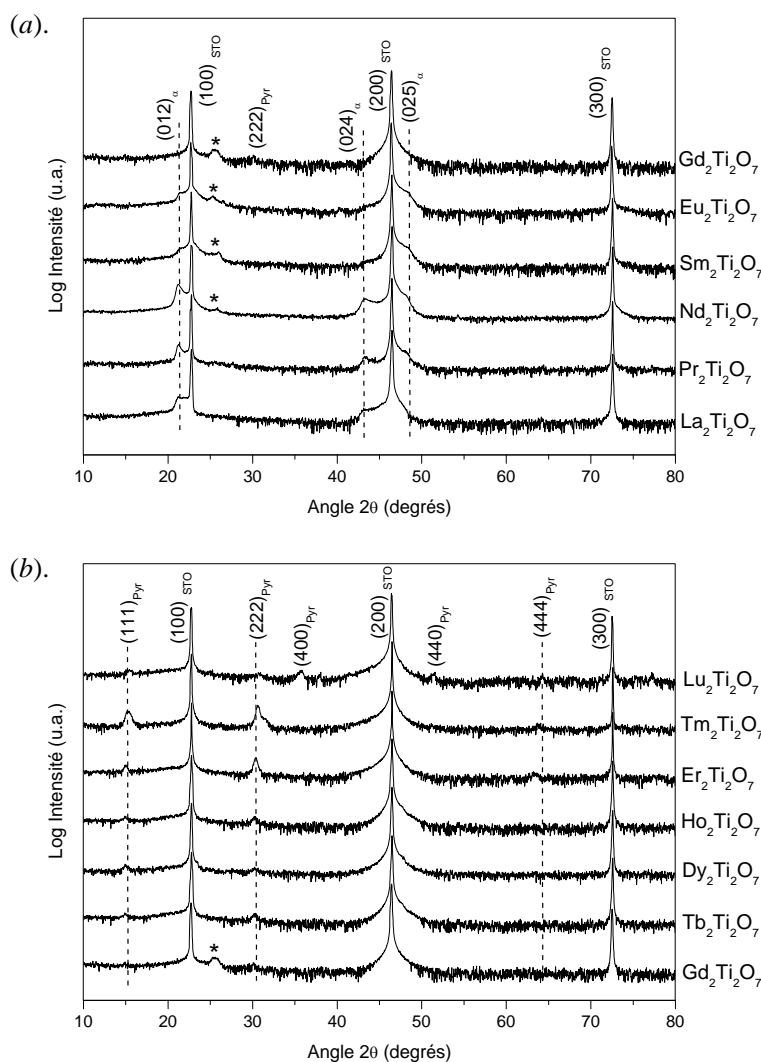


Figure IV-6. Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour des films minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec (a) $\text{Ln} = \text{La}$ à Gd et (b) $\text{Ln} = \text{Gd}$ à Lu et déposés sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 orientés (100).

Les résultats présentés ci-dessus montrent de façon évidente que nos films de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présentent un comportement structural différent en fonction du rayon ionique de l'ion Ln^{3+} utilisé. Suivant le choix du lanthanide, les films de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallisent suivant le cas, dans une structure pérovskite en feuillets ou bien encore dans une structure pyrochlore/cubique. Ainsi, bien qu'ils cristallisent à l'état massif dans une structure du type pyrochlore/cubique, les composés $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et

$\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ peuvent être stabilisés lorsqu'ils sont déposés en couches minces, dans la phase α monoclinique de la structure pérovskite en feuillets.

L'utilisation du substrat de SrTiO_3 orienté (100), permet donc d'étendre la gamme de stabilité des composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à structure pérovskite en feuillets. De plus, si l'on compare les diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour chacun des films, nous pouvons constater que l'intensité des raies de diffraction (012) et (024) de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ diminue alors qu'elle reste constante pour la réflexion (025). Cette observation semble indiquer que les films minces des composés $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ se stabilisent de façon privilégiée suivant la direction (025). Dans le but de vérifier cette hypothèse nous avons réalisé des mesures de rocking curves sur les réflexions (024) et (025) des films minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ et Eu).

Comme nous pouvons l'observer sur la Figure IV-7, les rocking curves enregistrées sur les orientations (024) et (025) pour les composés de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ montrent chacune trois raies de diffraction. Ces raies de diffraction multiples ont déjà été étudiées au cours du paragraphe IV.4.1 du chapitre III et s'expliquent par la présence de plusieurs domaines cristallins dans le film. Nous pouvons également observer que ces raies de diffraction évoluent en termes d'angles ω mesurés et d'intensité mesurée en fonction de la nature du lanthanide utilisé. Ainsi, pour l'orientation (024), nous pouvons constater que le film de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présente une valeur d'écartement $\Delta\omega$ entre la raie centrale et ses raies satellites égale à $3,52^\circ$, mesurée entre la raie centrale et ses raies satellites. Cette valeur est plus faible que celle obtenue dans le cas du film de $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\Delta\omega = 5,14^\circ$) (Figure IV-7 (a)). Ces valeurs de $\Delta\omega$ nous permettent d'estimer que l'adaptation du film de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ suivant l'orientation (024) est favorisée par rapport au film de $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. En revanche, en étudiant les rocking curves enregistrées sur l'orientation (025), nous concluons que, la stabilisation du film de $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ semble être facilitée avec une valeur de l'écartement entre la raie centrale et les raies satellites égale à $\Delta\omega = 2,18^\circ$, contre $\Delta\omega = 2,92^\circ$ dans le cas du film de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Figure IV-7 (b)).

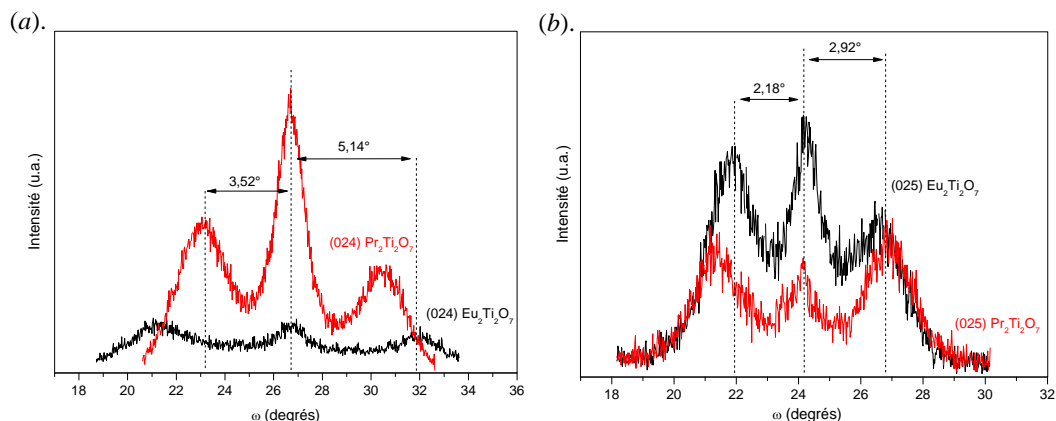


Figure IV-7. Rocking curves obtenues sur les orientations (a) (024) et (b) (025) de films minces de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (100).

En conclusion et en se basant sur les résultats obtenus dans le chapitre III sur $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, il apparaît que plus le rayon ionique diminue, plus le basculement du plan (012) hors du plan est important. En revanche, le plan (025) se trouve de moins en moins désorienté, l'écartement entre les deux plans correspondant toujours à l'angle entre les deux plans dans la structure.

II.2. Substrats de LaAlO_3 orientés (100)

Les Figure IV-8 montrent les diffractogrammes obtenus pour les films minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ et Lu) lorsqu'ils sont déposés sur LaAlO_3 orienté (100). De la même façon que dans le cas de SrTiO_3 , ces films ont été élaborés dans les conditions de synthèse standards et présentent une évolution structurale en fonction du rayon ionique du cation Ln^{3+} utilisé. On observe ainsi que les films $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ et Sm se stabilisent suivant une structure pérovskite en feuillets. Ces films cristallisent suivant l'orientation (012) de la phase α monoclinique. Notons toutefois, l'absence de l'orientation (025) observée précédemment sur le substrat de SrTiO_3 orienté (100). En effet, cette dernière possède une valeur de l'angle 2θ très proche de celle de la raie de diffraction (200) du substrat de LaAlO_3 ($2\theta = 47,95^\circ$) (Figure IV-8 (a)), plus intense. Les raies (200) du substrat LaAlO_3 et (025) de la phase α sont confondues. Les films cristallisent donc suivant les orientations (012) et (025), ces plans étant légèrement désorientés par rapport au plan du substrat. Lorsque le rayon ionique diminue, c'est-à-dire pour $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ et Gd , les films cristallisent toujours suivant les orientations (012) et (025) de la phase α ; cependant les diffractogrammes présentent également des raies de diffraction supplémentaires attribuées à la croissance de la phase pyrochlore/cubique. Cette phase pyrochlore est ensuite obtenue de façon systématique à partir du composé $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Figure IV-8 (b)).

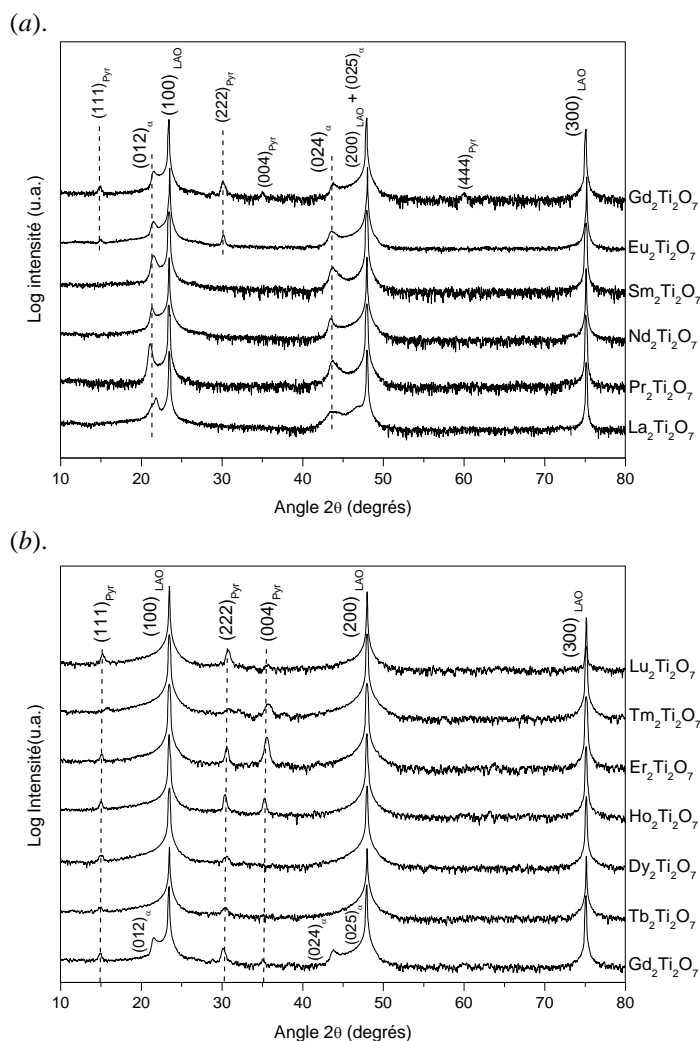


Figure IV-8. Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour des films minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec (a) $\text{Ln} = \text{La}$ à Gd et (b) $\text{Ln} = \text{Gd}$ à Lu et déposés sur des substrats monocristallins de LaAlO_3 orientés (100).

La réalisation de films minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur des substrats de LaAlO_3 orientés (100) confirme une nouvelle fois que ces films présentent une évolution structurale liée au choix du lanthanide utilisé et qui dépend de la taille du rayon ionique de celui-ci. Les composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec Ln allant La à Gd peuvent ainsi être stabilisés en couches minces suivant la structure métastable pérovskite en feuillets (la phase α), alors que la structure pyrochlore/cubique est privilégiée pour les composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $\text{Ln} = \text{Tb}$ à Lu .

II.3. Substrats de SrTiO_3 orientés (110)

Dans le cas des substrats de SrTiO_3 orientés (110) (Figure IV-9 (a) et Figure IV-9 (b)), nous observons une fois encore, qu'il existe une évolution structurale en fonction de la taille des rayons ioniques du cation Ln^{3+} . En effet, pour les rayons ioniques les plus importants, c'est-à-dire pour les composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $\text{Ln} = \text{La}$ à Nd , nous observons la formation d'une structure pérovskite en

feuillet. Ces composés cristallisent uniquement suivant l'orientation préférentielle (00 l) de la phase α monoclinique. Lorsque la taille du cation Ln³⁺ diminue, c'est-à-dire lorsque Ln = Sm la structure pérovskite en feuillets est conservée (la phase α), mais nous constatons l'apparition de deux phases supplémentaires ; la phase polymorphe (la phase γ) qui cristallise suivant les orientations (00 l) avec $l = 2n$ et la phase pyrochlore/cubique. Ce type de comportement a déjà été présenté au début de ce chapitre dans le paragraphe I.1. Ce déplacement de la limite de stabilité dans les structures pérovskites en feuillets est en accord avec les données bibliographiques disponibles dans la littérature et notamment avec une étude concernant des films minces de Ln₂Ti₂O₇ élaborés par la méthode sol-gel [2]. En ce qui concerne le film de Eu₂Ti₂O₇, on observe que la phase γ disparaît, ne laissant apparaître uniquement les phases α et pyrochlore.

Lorsque la taille des rayons ioniques continue à diminuer, c'est-à-dire lorsque Ln = Gd, les phases pérovskite en feuillets (la phase α) et pyrochlore disparaissent en faveur de la formation de la phase polymorphe (la phase γ) qui cristallise suivant les orientations (00 l) avec $l = 2n$. Cette phase orthorhombique appartient au groupe d'espace *Ammm* et a déjà été identifiée par Havelia et *al.* [1] pour les composés Ln₂Ti₂O₇ avec Ln = Nd, Sm, Gd, Dy.

Si l'on continue à réduire la taille du rayon ionique du cation Ln³⁺ (Ln = Tb, Dy), la phase γ polymorphe diminue au profit de la formation de la phase pyrochlore, qui cristallise suivant les orientations (044) et (444) pour Tb₂Ti₂O₇ et suivant l'orientation (440) pour Dy₂Ti₂O₇, Ho₂Ti₂O₇, Er₂Ti₂O₇ et Tm₂Ti₂O₇. Enfin, dans le cas du composé Lu₂Ti₂O₇, la phase pyrochlore est toujours présente mais cristallise cette fois, suivant les orientations (044) et (004).

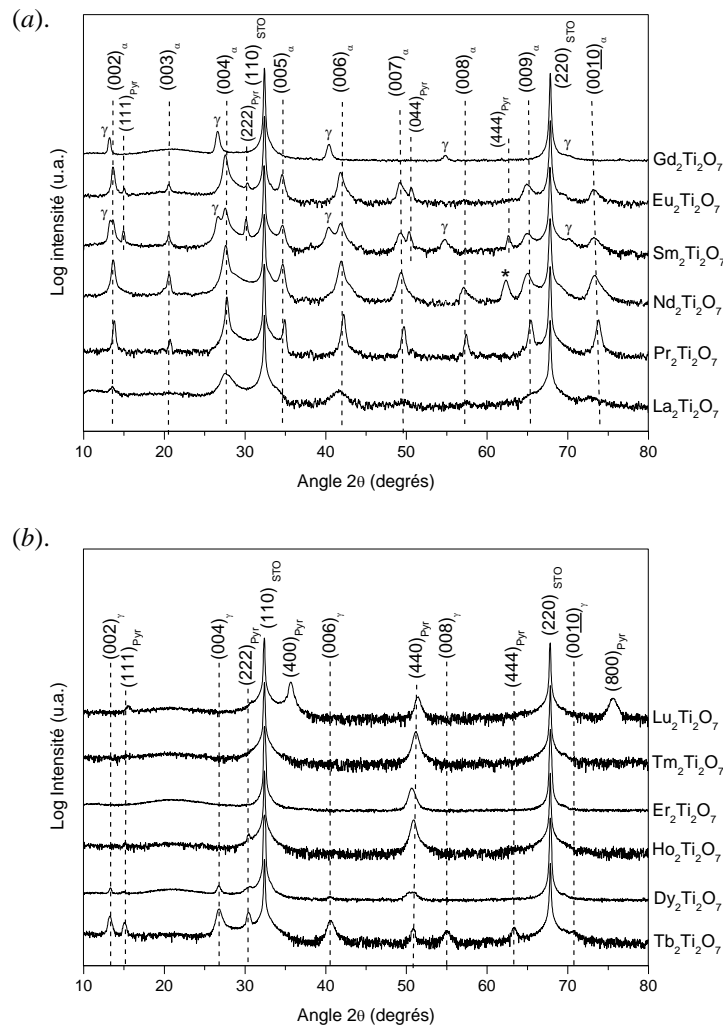


Figure IV-9. Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour des films minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec (a) $\text{Ln} = \text{La}$ à Gd et (b) $\text{Ln} = \text{Gd}$ à Lu et déposés sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 orientés (110) ; α correspond à la phase monoclinique $P2_1$, γ correspond à la phase polymorphe orthorhombique $Ammm$, Pyr correspond à la phase pyrochlore cubique $Fd\bar{3}m$ et (*) correspond dans le cas de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à une phase non-identifiée.

Les diffractogrammes présentés ci-dessus montrent donc clairement que l'utilisation du substrat de SrTiO_3 orienté (110) permet de déplacer sensiblement la limite de stabilité de la phase α monoclinique à structure pérovskite en feuillets (Figure IV-9 (a) et Figure IV-9 (b)). Cette phase α est ainsi obtenue pour les films de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $\text{Ln} = \text{La}$ à Eu . Néanmoins nous pouvons noter que bien qu'ils cristallisent dans la phase α , les films de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présentent également d'autres phases cristallisées ; en plus de la phase α , $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallise dans les phases γ et pyrochlore, alors que $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présente des raies de diffraction attribuées à la phase pyrochlore. Ce point a d'ailleurs déjà été discuté dans le cas du composé $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. En effet, une étape de recuit sous air à la température de 950°C a permis la croissance de la phase α au détriment de la phase γ . Cependant cet apport d'énergie thermique supplémentaire ne permet pas d'éliminer la phase pyrochlore, thermodynamiquement plus stable. Ce type de recuit ne sera donc d'aucune utilité pour éliminer la phase pyrochlore visible pour le composé $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. En revanche, cette étape de recuit peut être

appliquée aux films de Gd_2- et $Tb_2Ti_2O_7$; l'objectif étant de favoriser la croissance de la phase α monoclinique tout en réduisant la proportion de la phase γ polymorphe.

La Figure IV-10 montre ici les diffractogrammes obtenus pour les films de $Gd_2Ti_2O_7$ et de $Tb_2Ti_2O_7$ recuits sous air à la température de $950^\circ C$. Nous pouvons constater que le film de $Gd_2Ti_2O_7$ cristallise suivant les phases γ et pyrochlore. Cette étape de recuit ne permet donc ni d'éliminer la phase polymorphe, ni de faire croître la phase monoclinique souhaitée. En ce qui concerne le film de $Tb_2Ti_2O_7$, nous constatons que l'étape de recuit sous air à la température de $950^\circ C$ entraîne la disparition de la phase γ au profit de la croissance de la phase pyrochlore/cubique.

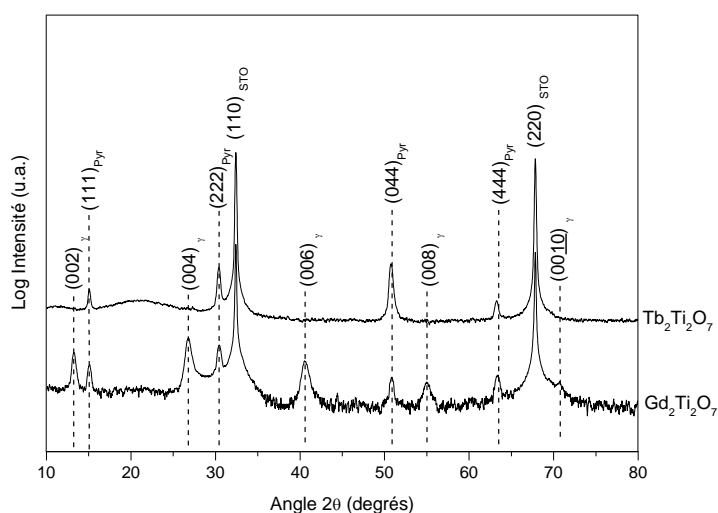


Figure IV-10. Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour les films minces de $Gd_2Ti_2O_7$ et de $Tb_2Ti_2O_7$ élaborés par ablation laser pulsé ($T = 900^\circ C$; $P(O_2) = 10^{-3}$ mbar), puis recuit sous air à la température de $950^\circ C$; « γ » correspond à la phase polymorphe Ammm ; « Pyr » correspond à la phase pyrochlore.

Au vu de ces résultats et bien que nous ne soyons pas parvenus à stabiliser les composés $Gd_2Ti_2O_7$ et $Tb_2Ti_2O_7$ dans la phase monoclinique souhaitée (la phase α), nous pouvons néanmoins conclure qu'il est possible de déplacer la limite de stabilité de la structure pérovskite en feuillets. En effet, l'utilisation du substrat de $SrTiO_3$ orienté (110) nous permet de stabiliser les composés $Ln_2Ti_2O_7$ avec $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ et Eu dans la phase α monoclinique et de stabiliser les composés Gd_2- , Tb_2- et $Dy_2Ti_2O_7$ sous la forme d'une structure métastable pérovskite en feuillet de symétrie orthorhombique (phase γ).

En ce qui concerne le cas des films minces des composés $La_2Ti_2O_7$, $Pr_2Ti_2O_7$, $Nd_2Ti_2O_7$, $Sm_2Ti_2O_7$ et $Eu_2Ti_2O_7$, il n'est pas surprenant d'observer que ces films cristallisent suivant l'orientation (00 l). Ce résultat peut en effet s'expliquer en tenant compte des relations d'épitaxie existant entre le film et le substrat. Ces relations d'épitaxie ont d'ailleurs été déterminées dans le cas des films de $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = La$ à Nd) et peuvent être généralisées à l'ensemble des composés à structure pérovskite en feuillets, telles que $[001] SrTiO_3 \parallel [100] Ln_2Ti_2O_7$ et $[1-10] SrTiO_3 \parallel [010]$

$\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. De plus, en utilisant les données bibliographiques référencées dans le Tableau IV-1 pour les matériaux $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et en considérant $a = 3.905 \text{ \AA}$ comme paramètre de maille du substrat de SrTiO_3 , nous pouvons calculer les désaccords de maille (δ , δ') existant entre les films de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et le substrat de SrTiO_3 . Il est à noter que pour certains composés la structure pérovskite en feuillet n'existe pas à l'état massif, nous avons par conséquent pris les paramètres de maille de ces composés stabilisés en couche mince.

Nous pouvons ainsi observer une augmentation significative du désaccord de maille lorsque le rayon ionique du cation Ln^{3+} diminue. Ce phénomène est le résultat d'une augmentation de la mosaïcité des films observée pour les films de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Afin de vérifier ce comportement, nous avons réalisé des mesures de rocking curves en considérant la réflexion (004) de la phase α sur chacun des films minces des composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à structure pérovskite en feuillets. La Figure IV-11 présente ainsi l'évolution de la largeur à mi-hauteur [*Full Width at Half Maximum* (FWHM)] des réflexions (004) en fonction de la valeur du rayon ionique Ln^{3+} (coordination VIII) [4].

Tableau IV-1 Valeurs des paramètres de maille et des désaccords de maille associées aux composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}$ à Gd).

$\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [5]	$\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [1]	$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [6]	$\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [6]	$\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [7]	$\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [6]
Paramètres de maille (groupe d'espace $P2_1$)	$a = 7.8114(2) \text{ \AA}$	$a = 7.704(2) \text{ \AA}$	$a = 7.68(2) \text{ \AA}$	$a = 7.62 \text{ \AA}$	$a = 7.54(1) \text{ \AA}$	$a = 7.51 \text{ \AA}$
	$b = 5.5474(1) \text{ \AA}$	$b = 5.485(1) \text{ \AA}$	$b = 5.48(2) \text{ \AA}$	$b = 5.43 \text{ \AA}$	$b = 5.39(1) \text{ \AA}$	$b = 5.37 \text{ \AA}$
	$c = 13.0185(1) \text{ \AA}$	$c = 12.996(5) \text{ \AA}$	$c = 13.02(3) \text{ \AA}$	$c = 12.98 \text{ \AA}$	$c = 12.91(3) \text{ \AA}$	$c = 12.97 \text{ \AA}$
	$\beta = 98.72(1)^\circ$	$\beta = 98.51(3)^\circ$	$\beta = 98.28(5)^\circ$	$\beta = 98.42^\circ$	$\beta = 98.3(9)^\circ$	$\beta = 98.39^\circ$
Désaccord de maille $\bar{\delta} = \frac{\delta + \delta'}{2}$	δ	- 0.02 %	+ 1.36 %	+ 1.66 %	+ 2.43 %	+ 3.46 %
	δ'	- 0.45 %	+ 0.68 %	+ 0.73 %	+ 1.68 %	+ 2.40 %
	$\bar{\delta}$	- 0.24 %	+ 1.02 %	+ 1.19 %	+ 2.05 %	+ 2.93 %

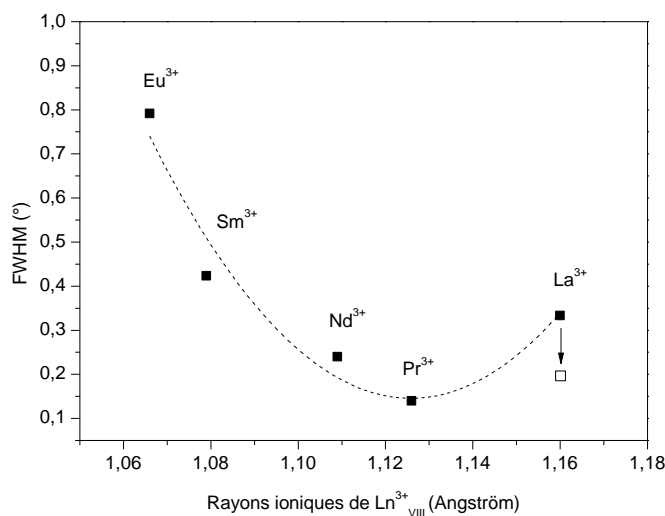


Figure IV-11. Evolution de la largeur à mi-hauteur FWHM en fonction du rayon ionique du cation Ln^{3+} obtenue à partir des mesures de rocking curves réalisées sur la raie de diffraction $(004)\alpha$ des films minces des composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}$ à Gd).

A l'exception de la valeur obtenue pour le film de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, nous observons que la valeur de la largeur à mi-hauteur (FWHM) mesurée sur la réflexion $(004)\alpha$ pour les quatre autres composés tend à augmenter lorsque la valeur du rayon ionique diminue. En cela, le film de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ne suit pas le comportement attendu. En effet, une précédente étude réalisée sur des films préparés par la méthode sol-gel rapporte que les valeurs FWHM augmentent de façon graduelle entre les éléments La et Nd [2]. Pour expliquer ce phénomène dans le cas de nos films élaborés par ablation laser pulsé, deux hypothèses peuvent être considérées : *i*) la température requise pour l'élaboration des films minces du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ par ablation laser pulsé est plus importante que pour les autres composés de la famille $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{lanthanide}$) (cf partie V.1 du chapitre III). Le film n'est donc pas cristallisé de manière optimale ce qui conduit à une valeur de la largeur à mi-hauteur plus élevée. À ce titre, la valeur de la largeur à mi-hauteur mesurée pour le film de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ recuit à la température de 1050°C est reportée sur la Figure IV-11 (carré blanc). Nous relevons alors que la largeur à mi-hauteur diminue ce qui confirme une amélioration de la mosaïcité ; *ii*) il existe une mauvaise adaptation entre les structures du film et du substrat. En effet, pour le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, la croissance du film s'effectue avec une contrainte en compression ($\bar{\delta} < 0$), alors que les autres composés s'adaptent sur le substrat suivant une contrainte en tension ($\bar{\delta} > 0$). Il semble donc plus difficile de comprimer la maille afin de l'adapter sur le substrat. Ceci peut être à l'origine de l'importante mosaïcité observée pour le film de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

II.4. Substrats de LaAlO_3 orientés (110)

Les Figure IV-12 (a) et Figure IV-12 (b), montrent les diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour les films de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanide) déposés sur des substrats de LaAlO_3 orientés (110). Nous observons alors que la phase α monoclinique $P2_1$, peut être stabilisée pure pour les composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ allant de La à Gd. Ces films sont alors isostructuraux au composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et cristallisent suivant l'orientation (00 l). Cependant, lorsque la taille du rayon ionique du cation Ln^{3+} diminue, c'est-à-dire pour les composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $\text{Ln} = \text{Tb}$ et Dy , les films minces obtenus cristallisent préférentiellement dans la phase γ polymorphe suivant l'orientation (00 l) avec $l = 2n$. Enfin, la phase pyrochlore/cubique est obtenue pour les films minces des composés Ho_2 -, Er_2 -, Tm_2 - et $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

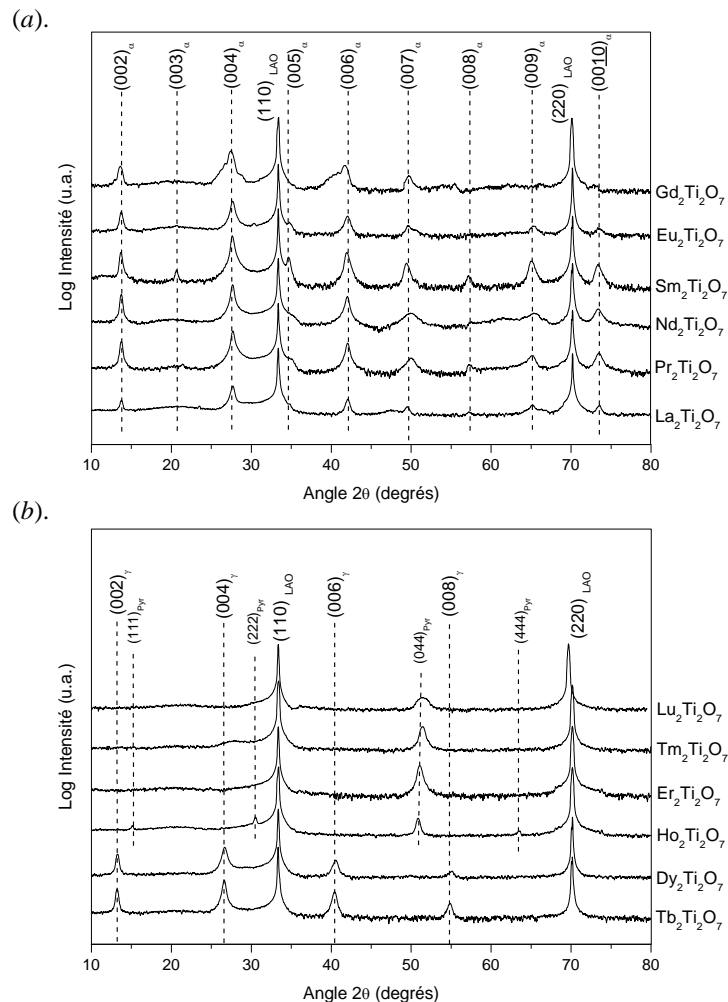


Figure IV-12. Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour des films minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec (a) $\text{Ln} = \text{La}$ à Gd et (b) $\text{Ln} = \text{Gd}$ à Lu et déposés sur des substrats monocristallins de LaAlO_3 orientés (110).

En conclusion, les diffractogrammes présentés ci-dessus montrent clairement que l'utilisation du substrat de LaAlO_3 orienté (110) permet d'étendre de façon conséquente la gamme de stabilité des

films de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallisés dans la phase α . Cette phase peut en effet être obtenue pour Ln allant de La à Gd. De plus, nous pouvons constater que la phase γ polymorphe peut être stabilisée dans le cas des films de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Afin d'obtenir la cristallisation de la phase α pour ces deux films nous avons effectué une étape de recuit sous air à la température de 950°C . En effet, comme nous l'avons déjà montré précédemment, l'application d'un apport énergétique (énergie thermique) supplémentaire peut le cas échéant, favoriser la cristallisation de la phase α désirée.

À l'issue de cette étape de recuit nous observons nettement que les films de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallisent suivant la phase pyrochlore (Figure IV-13). Il n'est donc pas possible dans ces conditions, d'étendre la gamme de stabilité de la phase α monoclinique au-delà du composé $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Des études complémentaires peuvent néanmoins être envisagées ; les conditions de température et les vitesses de refroidissement des films à l'issue du dépôt sont notamment des pistes de réflexion qu'il est nécessaire de considérer avec beaucoup d'attention.

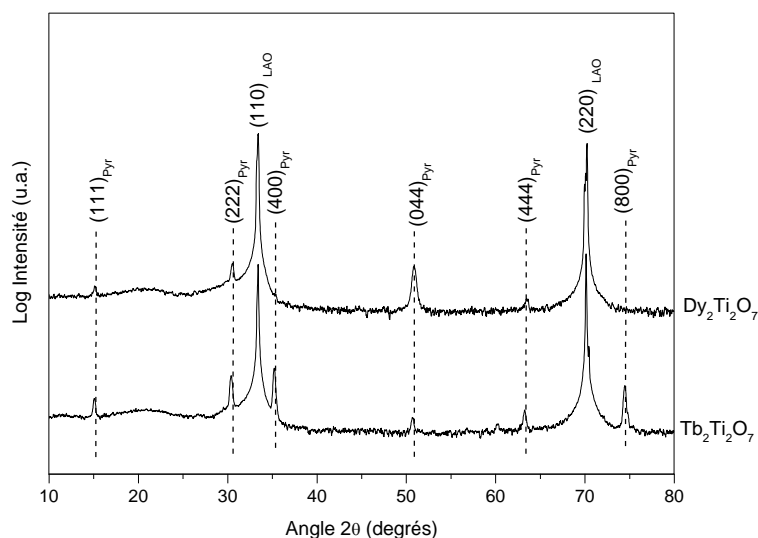


Figure IV-13. Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour les films minces de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de LaAlO_3 et recuits à la température de 950°C .

II.5. Conclusions sur l'influence du substrat

À partir de l'ensemble des résultats présentés ci-dessus, nous avons pu réaliser un tableau récapitulatif (Tableau IV-2) des différentes formes polymorphiques obtenues pour des films de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et pouvant être synthétisées sur des substrats de SrTiO_3 et de LaAlO_3 orientés (100) et (110).

Tableau IV-2. Présentation des différentes formes polymorphiques de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pouvant être synthétisées en fonction de la nature du substrat (le terme + est utilisé lorsqu'il y a un mélange de phases).

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
STO (110)	α	α	α/γ	α/γ	-	γ/α + Pyr / Pyr	γ/α + Pyr / Pyr	γ/Pyr	γ/Pyr	γ/Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr
LAO (110)	α	-	α/γ	α/γ	-	γ/α + Pyr / Pyr	γ/α + Pyr / Pyr	γ/Pyr	γ/Pyr	γ/Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr
STO (100)	α	α + CeO_2	α	α	-	α	α + Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr
LAO (100)	α	-	α	α	-	α	α + Pyr	α + Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr

/ = **ou** (les différentes phases sont obtenues séparément en fonction des conditions de température)
 + = **et** (coexistence entre deux ou plusieurs phases)

Outre le fait que la limite de stabilité de la phase pérovskite en feuillets peut être étendue jusqu'à $\text{Ln} = \text{Gd}$ sur les substrats de SrTiO_3 et de LaAlO_3 orientés (110), plusieurs remarques peuvent également être faites :

- i) La phase γ décrite pour la première fois par Havelia et *al.* [1] peut être stabilisée sur des substrats de SrTiO_3 et LaAlO_3 orientés (110) à partir de $\text{Ln} = \text{Pr}$ et jusqu'à $\text{Ln} = \text{Dy}$.
- ii) Pour le composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, seule la phase α peut-être synthétisée.
- iii) La phase α pure de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ peut être obtenue sur les substrats de SrTiO_3 et LaAlO_3 orientés (100).
- iv) Un mélange des phases α et pyrochlore peut être obtenu pour le film $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur les substrats de SrTiO_3 et LaAlO_3 orientés (100). De plus, dans le cas de $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, ce mélange de phase n'est obtenu que pour LaAlO_3 orienté (100).
- v) Dans le cas de films déposés sur LaAlO_3 orienté (110), les phases γ , α et pyrochlore pures peuvent être successivement élaborées en fonction de la température du substrat utilisé durant le dépôt pour les oxydes $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Dans le cadre de la recherche de nouveaux oxydes ferroélectriques, le déplacement de cette limite de stabilité de la phase α (pour rappel, en poudre la phase α est obtenue que jusqu'à $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), s'avère très intéressante car elle permet d'étendre le nombre de composés potentiellement ferroélectriques. Les propriétés ferroélectriques de ces phases métastables seront discutées de manière plus approfondie dans le chapitre V via des mesures électriques réalisées à l'échelle locale.

En se basant sur ces données expérimentales et la stabilité de chaque phase, nous pouvons proposer un schéma énergétique où l'on peut représenter l'évolution des enthalpies libres de formation des trois phases polymorphiques en fonction du rayon ionique Ln^{3+} . Par exemple dans le cas d'un substrat LaAlO_3 orienté (110), ce schéma est présenté sur la Figure IV-14.

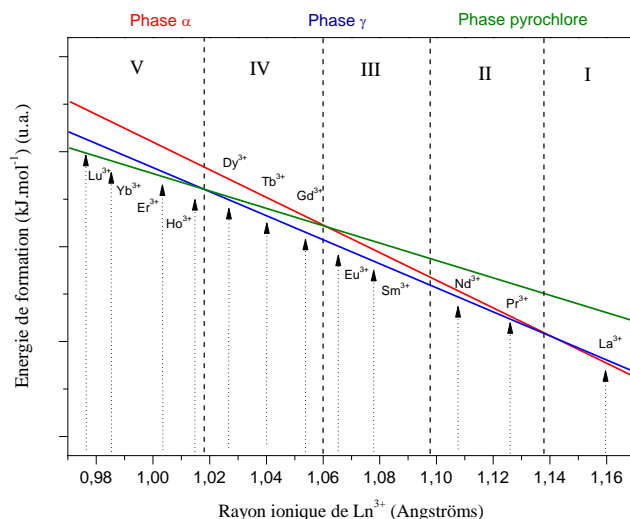


Figure IV-14. Diagramme schématisant des enthalpies libres de formation des trois phases polymorphiques du $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en fonction du rayon ionique du lanthanide.

À partir de ce diagramme plusieurs domaines peuvent être identifiés. Ceux-ci sont indiqués en chiffres romains (I, II, III, IV et V) et correspondent à des domaines particuliers dans la stabilité des phases polymorphiques. Ainsi :

- i) dans le domaine I seule la phase α est obtenue,
- ii) dans le domaine II, les phases α et γ peuvent être synthétisées séparément suivant les conditions de synthèse utilisées ($\Delta_f G_\gamma < \Delta_f G_\alpha$),
- iii) dans le domaine III, les phases α , γ et pyrochlore peuvent être synthétisées séparément suivant les conditions de synthèse utilisées ($\Delta_f G_\gamma < \Delta_f G_\alpha < \Delta_f G_{\text{pyr}}$),
- iv) dans le domaine IV, les phases γ et pyrochlore peuvent être synthétisées séparément suivant les conditions de synthèse utilisées ($\Delta_f G_\gamma < \Delta_f G_{\text{pyr}}$),
- v) dans le domaine V, seule la phase pyrochlore est synthétisée.

En fonction de la température, la structure de la couche mince évolue jusqu'à la forme stable sous forme massive. Ainsi pour $\text{Ln} = \text{La}$ à Nd , la phase finale obtenue est la phase α . Tandis que pour $\text{Ln} = \text{Sm}$ à Lu , la phase finale obtenue est la phase pyrochlore. L'évolution des enthalpies de formation ($\Delta_f G$) des différentes phases polymorphiques est donc affectée par la croissance épitaxiale du film rendant possible la stabilisation de la phase γ (non visible sous forme massive) tout en étendant la stabilité de la phase ferroélectrique α .

Dans ce travail de thèse, seule une étude thermodynamique a été menée en fonction de la température du substrat. Cependant, la formation de ces phases peut également être influencée par d'autres paramètres clés tels que la fluence laser utilisée ou la fréquence employée. Un paramètre cinétique peut également influencer la nature de la phase synthétisée. À ce titre, ce paramètre cinétique

dans la formation des phases polymorphiques $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a été souligné par Shao et al. [2]. Pour ouvrir des perspectives plusieurs travaux peuvent être conduits pour mieux comprendre le rôle de ces aspects cinétiques, notamment en jouant sur la vitesse de refroidissement des films après dépôt.

III. Étude des films de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

III.1. Protocole expérimental

Les films minces de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ élaborés durant cette thèse ont été synthétisés par la méthode sol-gel associée à la technique du spin-coating. Ce mode de synthèse a été adapté à partir du protocole de synthèse développé par ZhenMian Shao au cours d'une thèse précédemment soutenue au laboratoire (cf partie IV. 2.1 du chapitre I) [8] et déjà employé pour la réalisation entre autres de solutions solides de $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [9], ou de films minces de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [3]. Ce choix de synthèse a été privilégié ici, pour l'élaboration de films minces d'oxyde de zirconate de lanthane, lesquels ont été réalisés en parallèle des films de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ obtenus par ablation laser pulsé.

Les précurseurs utilisés pour cette synthèse sont le nitrate de lanthane hexahydraté $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99 %, Strem Chemicals) et le zirconium (IV) *tert*-butoxyde $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (99,9 %, Strem Chemicals). La première solution est obtenue en mélangeant le 2,4-pentadione $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ (99+ %, Sigma-Aldrich) et du 2-méthoxyéthanol $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (99,8 %, Sigma-Aldrich), on ajoute ensuite le précurseur de zirconium. Séparément, la seconde solution est préparée en mélangeant le nitrate de lanthane hexahydraté dans le solvant de 2-méthoxyéthanol et le tout est porté à la température de 50°C. Le ratio molaire La/Zr est ajusté pour obtenir la bonne stœchiométrie $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Enfin les deux solutions préparées précédemment sont mélangées ensemble et sont placées sous agitation continue à la température de 50°C. Les différents précurseurs $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4/2,4\text{-pentadione}/2\text{-méthoxyéthanol}$ sont introduits suivant les proportions 1/1/1,5/25,5. Il est à noter que le précurseur de zirconium utilisé pour cette synthèse est particulièrement sensible à l'hydrolyse, ce qui nécessite l'emploi de solvants anhydres pour obtenir la juste stœchiométrie.

III.2. Synthèse de films minces du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Des films minces du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ont été déposés sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 orientés (110) par la technique du spin-coating. Pour ce faire, le gel a été déposé à la surface du substrat puis soumis à une rotation de 3000 tours par minutes (tr/min) pendant une durée de 60 secondes. À l'issue du dépôt, les films ont été soumis à un traitement thermique à la température de 250°C pendant 15 minutes, avant d'être recuits sous air à la température de 950°C pendant 3 heures, afin d'obtenir la cristallisation. Nous obtenons, comme l'illustre la Figure IV-15, la phase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

avec les orientations préférentielles ($0kk$). En effet, si l'on compare l'intensité des raies de diffraction obtenues pour ce composé à l'état massif, on constate que la raie de diffraction (222) semble au moins deux fois plus importante que la raie (044) (Figure II-29 et Figure II-30 du chapitre II). En revanche, en couche mince la réflexion (044) est clairement plus intense, ce qui est caractéristique d'une orientation préférentielle de la couche suivant cette orientation (Figure IV-15).

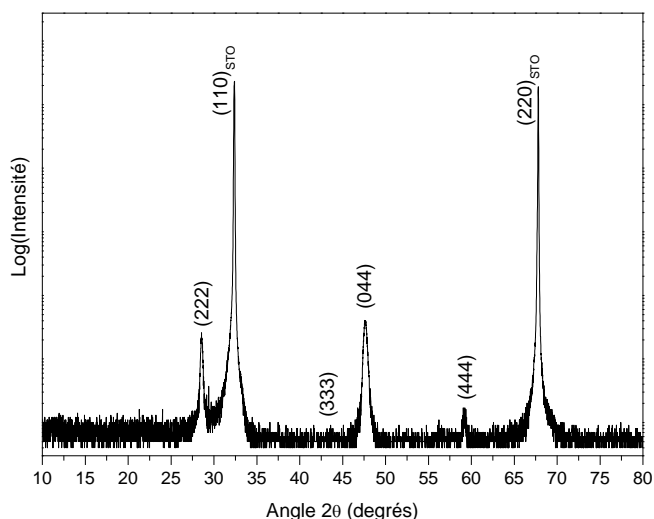


Figure IV-15. Diagramme de diffraction de rayons X obtenu pour un film mince du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ élaboré par la méthode sol-gel couplée à la technique du spin-coating et déposé sur un substrat de SrTiO_3 orienté (110).

Dans le but de vérifier cette hypothèse, des mesures de rocking curves ont été enregistrées sur les réflexions (222) (Figure IV-16 (a)) et (044) (Figure IV-16 (b)), respectivement. D'une part les mesures de rocking curves obtenues sur la réflexion (222) montrent une raie relativement large, avec une largeur à mi-hauteur mesurée importante (FWHM de $6,45^\circ$), ce qui est caractéristique de la large mosaïcité de notre échantillon (Figure IV-16 (a)). D'autre part, les mesures de rocking curves effectuées sur la réflexion (044) nous ont permis d'obtenir une raie plus fine, dont la largeur à mi-hauteur (FWHM) est égale à $0,75^\circ$ (Figure IV-16 (b)). Cependant, afin d'affiner correctement le profil des raies obtenues lors de ces mesures de rocking curves, nous devons considérer deux types de populations de mosaïcités différentes. Ainsi, nous avons utilisé une population présentant une large mosaïcité (proche du profil observé pour la raie (222)) et une seconde population qui s'adapte mieux au substrat (donnant une raie plus étroite). À partir de ces résultats nous pouvons ainsi considérer que la croissance de notre film s'effectue suivant deux types de comportements au sein de la matrice $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. En effet, la majeure partie des cristallites présente une croissance épitaxiale suivant l'orientation (011), alors qu'une faible proportion de cristallites est orientée de manière aléatoire. Nous sommes donc en présence d'une phase polycristalline. Ce type de croissance a déjà été observé et rapporté par Rapenne et *al.* [10] dans le cas de films minces du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de LaAlO_3 orientés (100).

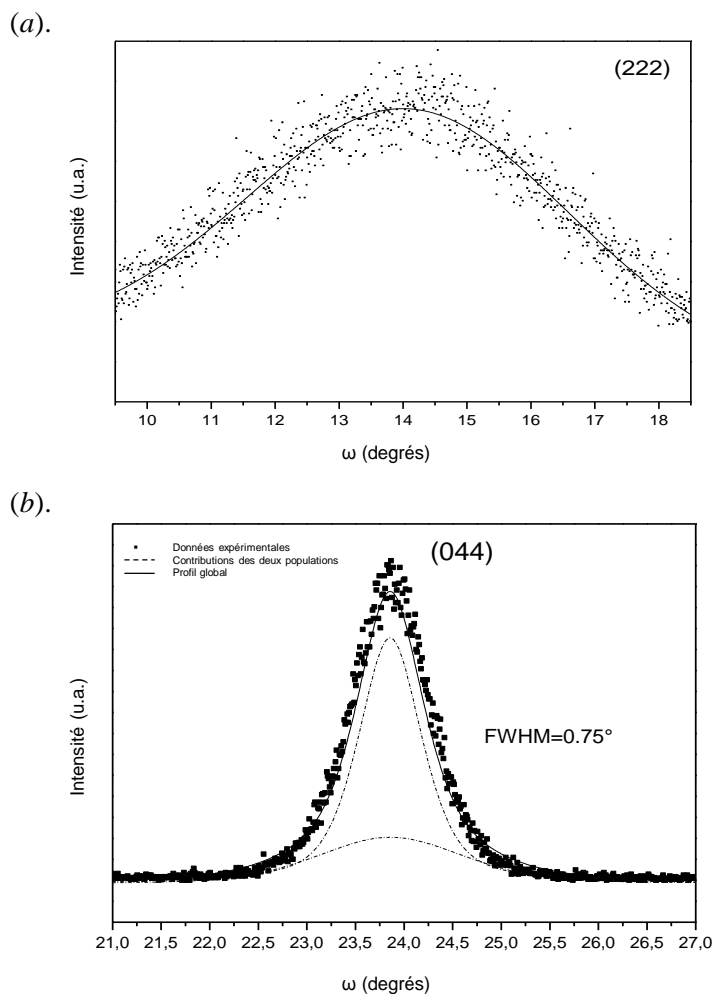


Figure IV-16. Mesures de rocking curves obtenues sur les raies de diffraction (a) (222) et (b) (044) du film mince du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Afin de poursuivre nos investigations, nous avons réalisé une mesure de figure de pôle dans le plan, à la valeur de l'angle 2θ égale à $76,8^\circ$ (Figure IV-17). Cette valeur particulière de l'angle 2θ a été choisie car *i*) elle correspond à la raie de diffraction (662) de la structure pyrochlore/cubique, dont l'intensité est relativement importante et *ii*) elle est proche de la valeur attribuée à la raie de diffraction (310) du substrat de SrTiO_3 . Ce choix nous permet donc de suivre le comportement à la fois du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ à structure pyrochlore, ainsi que celui du substrat de SrTiO_3 sur la même figure de pôle. La figure de pôle obtenue a été analysée par comparaison visuelle entre les densités de pôles mesurées et les projections stéréographiques calculées pour les cristaux de SrTiO_3 et de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, en utilisant le logiciel STEREOPOLE [11]. Dans un premier temps, en nous basant sur les résultats obtenus par les mesures de rocking curves présentées à la Figure IV-16, nous montrons que les différents pôles observés peuvent être simulés en considérant l'orientation (110) du film du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (croix bleues) déposé sur un substrat de SrTiO_3 orienté (110). Deuxièmement, puisque seuls des pôles ponctuels sont observés, nous pouvons conclure que le film de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ n'est pas seulement texturé mais aussi épitaxié. Enfin, les différentes orientations observées entre les deux mailles

simulées des composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et SrTiO_3 , nous permettent de déterminer les relations d'épitaxie, telles que $[1-10] \text{SrTiO}_3 \parallel [001] \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et $[110] \text{SrTiO}_3 \parallel [110] \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

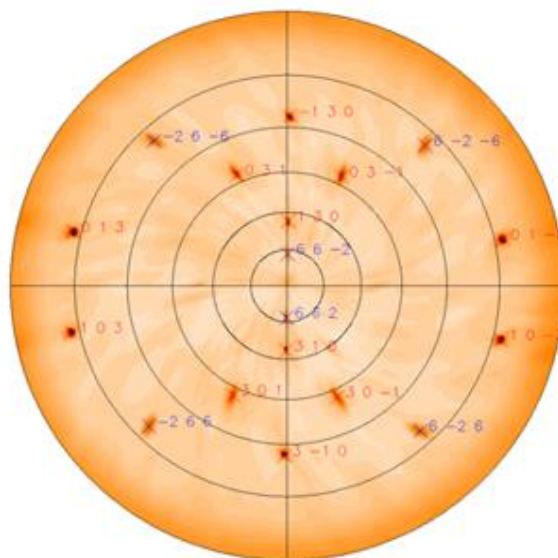


Figure IV-17. Figure de pôle obtenue à la valeur de l'angle $2\theta = 76.8^\circ$. Les croix bleues correspondent aux positions calculées du $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, alors que les croix rouges correspondent aux pôles du substrat de SrTiO_3 .

Les films minces de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ont également été analysés par microscopie électronique à transmission. Pour ce faire, nous avons étudié des sections transversales de films minces du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (110). Ces sections transversales ont été préparées par la technique de faisceaux d'ions focalisés [*Focused Ions Beam* (FIB)]. Ainsi à partir de la Figure IV-18 (a) nous pouvons montrer que l'épaisseur du film de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ est d'environ 140 ± 10 nm. Nous pouvons également noter la présence d'une couche supérieure d'environ 10 nm. Cette couche supérieure est ici marquée en surface par la présence d'ondulations, caractéristiques des films minces déposés par la méthode sol-gel associée à la technique du spin-coating. De plus, l'image présentée à la Figure IV-18 (a) laisse clairement apparaître un caractère polycristallin pour la couche de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, ce qui est en accord avec les premières conclusions issues des mesures de rocking curves discutées plus haut. La couche de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ présente par ailleurs, de fortes variations de contrastes qui peuvent être provoquées par différents effets liés aux contrastes du numéro atomique, aux contrastes cristallographiques ou bien encore aux contrastes de densité. Etant donné que le diagramme de diffraction de rayons X obtenu sur nos films et présenté sur la Figure IV-15 ne montre pas la présence de phase supplémentaire, nous pouvons donc considérer que notre film se compose d'une phase unique du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et ainsi, éliminer l'hypothèse selon laquelle la variation de contraste observée serait liée à une variation du numéro atomique. Dans notre cas la variation de contraste est attribuée à un changement de densité. En effet, les zones claires observées sur la Figure IV-18 (d) correspondent à des emplacements vides dispersés au cœur de la matrice constituant notre section transversale. Ces observations ont d'ailleurs déjà été faites par Molina et *al.* [12] et par Rapenne et *al.*

[10] lors d'études par microscopie électroniques à transmission de couches de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Enfin, lorsque l'on observe l'interface le long de la direction cristallographique [011] du substrat (Figure IV-18 (b)), nous pouvons observer que la croissance du film se fait de manière épitaxiale avant d'évoluer vers une couche polycristalline compatible avec les conclusions faites en diffraction de rayons X. De plus, l'image en contraste de la couche de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ montre clairement la présence de franges, espacées de 2,7 Å, ce qui correspond à l'espace qui sépare les plans (040). La transformée de Fourier nous donne un cliché [100] légèrement désorienté, ce qui explique que nous sommes en présence de ces franges plutôt que de points et nous permet de considérer cette image comme étant proche de l'axe de zone [100].

Les plans (040) du film du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ présentent un angle de 45° par rapport au plan du substrat, ce qui indique que la croissance s'effectue le long de la direction [110] de la couche de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Ces observations sont en accords avec les résultats obtenus précédemment par diffraction de rayons X.

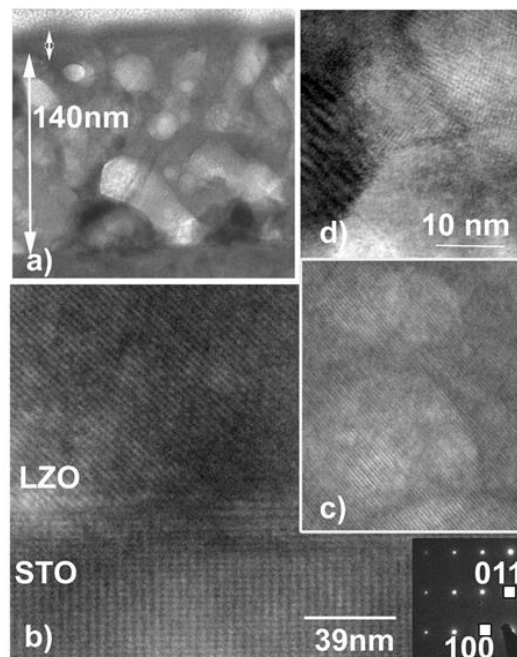


Figure IV-18. (a-d) Images obtenues par Microscopie Electronique à Transmission à partir d'une section transversale d'un film mince du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO) déposé sur un substrat de SrTiO_3 (STO) orienté (110) ; (a) l'épaisseur de la couche est proche de 140 nm et la présence d'une couche supérieure d'environ 10 nm est visible. (b) Image de l'interface entre le substrat de STO et le film LZO et cliché de diffraction du SrTiO_3 suivant l'axe [011]. La croissance épitaxiale d'une couche cristallisée de LZO est observée entre les axes de zones [100] et [011] du film LZO et du substrat de STO, respectivement. La variation de contraste est due à (c) la variation de densité provoquée par la continuité des franges et (d) par de petites zones polycristallines.

Pour conclure, l'étude structurale présentée ci-dessus, montre la croissance d'une structure pyrochlore de symétrie cubique avec l'orientation préférentielle (044). La couche formée semble être très poreuse avec la présence de zones plus ou moins denses. Cette structure ne semble pas laisser

présager des propriétés ferroélectriques du fait de la centrosymétrie de la structure pyrochlore/cubique. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre suivant.

La première partie de ce chapitre a été consacrée à la détermination des conditions de synthèse et des propriétés structurales de films minces de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de SrTiO_3 et LaAlO_3 orientés (110). Nous avons montré qu'il est possible de stabiliser ce type de composés suivant la phase α monoclinique/ferroélectrique. Ces investigations ont par ailleurs été étendues à l'ensemble des composés de la famille $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pour laquelle la limite de stabilité a pu être étendue en fonction de la nature du substrat. À ce titre, nos études ont été menées sur des substrats de SrTiO_3 et de LaAlO_3 orientés (100) et (110). La troisième partie de ce chapitre nous a également permis d'aborder le cas particulier des films minces de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ déposés sur un substrat de SrTiO_3 orienté (110) et synthétisés par voie sol-gel.

La caractérisation des propriétés électriques à l'échelle locale de l'ensemble de la famille $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et des films de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sera abordée dans le chapitre suivant.

1. Havelia, S., S. Wang, K. R. Balasubramaniam, P.A. Salvador *Thin film synthesis and structural characterization of a new kinetically preferred polymorph in the $RE_2Ti_2O_7$ ($RE = La-Y$) Family*. Cryst. Growth Des., 2009. **9**: p. 4546-4554.
2. Shao, Z., S. Saitzek, P. Roussel, R. Desfeux, *Stability limit of the layered-perovskite structure in $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln =$ lanthanide) thin films grown on (110)-oriented $SrTiO_3$ substrates by the sol-gel route*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(47): p. 24894-24901.
3. Shao, Z., S. Saitzek, A. Ferri, M. Rguiti, L. Dupont, P. Roussel, R. Desfeux, *Evidence of ferroelectricity in metastable $Sm_2Ti_2O_7$ thin film*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(19): p. 9806-9812.
4. Shannon, R.D., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A, 1976. **32**(5): p. 751-767.
5. Nanamatsu, S., M. Kimura, K. Doi, S. Matsushita, N. Yamada, *A new ferroelectric : $La_2Ti_2O_7$* . Ferroelectrics, 1974. **8**(1): p. 511-513.
6. Havelia, S., S. Wang, K.R. Balasubramaniam, P.A. Salvador, *Epitaxial stabilization of (110)-layered perovskites of the $RE_2Ti_2O_7$ ($RE = La, Nd, Sm, Gd$) family*. Journal of Solid State Chemistry, 2009. **182**(7): p. 1603-1610.
7. Henderson, N.L., J. Baek, P.S. Halasyamani, R.E. Schaak, *Ambient-Pressure Synthesis of SHG-Active $Eu_2Ti_2O_7$ with a [110] Layered Perovskite Structure : Suppressing Pyrochlore Formation by Oxidation of Perovskite-Type $EuTiO_3$* . Chem. Mater., 2007. **19**: p. 1883-1885.
8. Shao, Z., S. Saitzek, P. Roussel, M. Huvé, R. Desfeux, O. Mentré, F. Abraham, *An easy sol-gel route for deposition of oriented $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = La, Nd$) films on $SrTiO_3$ substrates*. Journal of Crystal Growth, 2009. **311**(16): p. 4134-4141.
9. Shao, Z., S. Saitzek, P. Roussel, O. Mentré, F.P. Gheorghui, L. Mitoseriu, R. Desfeux, *Structural and dielectric/ferroelectric properties of $(La_{1-x}Nd_x)_2Ti_2O_7$ synthesized by sol-gel route*. Journal of Solid State Chemistry, 2010. **183**(7): p. 1652-1662.
10. Rapenne, L., C. Jimenez, T. Caroff, C. Millon, S. Morlens, P. Bayle-Guillemaud, F. Weiss, *High-resolution transmission electron microscopy observations of $La_2Zr_2O_7$ thin layers on $LaAlO_3$ obtained by chemical methods*. J. Mater. Res., 2009. **24**: p. 1480-1491.
11. Salzmann, I., R. Resel,, *STEREOPOLE : software for the analysis of X-ray diffraction pole figures with IDL*. Journal of Applied Crystallography 2004. **37**: p. 1029-1033.
12. Molina, L., K. Knoth, S. Engel, B. Holzapfel, O. Eibl,, *Chemical deposited $La_2Zr_2O_7$ buffer layers for YBCO-coated conductors : film growth and microstructure*. Superconductor Science and Technology, 2006. **19**: p. 1200-1208.

Chapitre V. Propriétés électriques des films minces
de $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}$ à Lu ; $\text{B} = \text{Ti}, \text{Zr}$)

Afin d'obtenir des informations sur le comportement des films de $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ que nous avons synthétisés, nous nous sommes intéressés à l'étude et à la caractérisation de leurs propriétés piézoélectriques et ferroélectriques à l'échelle locale, grâce à l'utilisation du mode piézo-réponse de la microscopie à force atomique. Afin d'évaluer les propriétés diélectriques et ferroélectriques des films, quelques mesures ont été réalisées à l'échelle macroscopique. Pour réaliser de telles mesures, il apparaît nécessaire d'utiliser une électrode inférieure métallique, pour cela, deux options s'offrent à nous :

Pour la première option, nous avons recours à des substrats conducteurs tels SrTiO_3 dopé au niobium (1,4 % at. Crystal GmbH). Ces substrats sont disponibles dans le commerce suivant les orientations (100) et (110). Ceux-ci présentent un comportement structural analogue à celui des substrats de SrTiO_3 classiques employés jusqu'à lors pour l'élaboration des films de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Avec un taux de dopage de 1,4 % at., ces derniers présentent une résistivité de $1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ (données commerciales). Seul inconvénient majeur, leur prix relativement élevé qui nous amène toutefois à considérer l'utilisation d'une autre d'électrode. Une seconde option a donc été choisie avec l'utilisation d'un oxyde conducteur tel que LaNiO_3 .

Pour cela, nous avons entrepris une étude concernant les conditions de synthèse d'une couche conductrice de LaNiO_3 sur des substrats de LaAlO_3 orientés (110). Celle-ci sera présentée dans la première partie de ce chapitre. Les films minces épitaxiés sur LaAlO_3 présentent une plus faible résistivité de $0,1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, par rapport au substrat de SrTiO_3 dopé [1].

Afin d'obtenir des informations sur l'interface électrode de base conductrice/film, des résultats obtenus par ToF-SIMS seront exposés dans une seconde partie. Ceux-ci seront particulièrement mis à profit afin d'interpréter certaines données diélectriques et ferroélectriques obtenues à l'échelle macroscopique dans la quatrième partie. La troisième partie sera quant à elle exclusivement dédiée aux mesures piézoélectriques et ferroélectriques réalisées par microscopie piézoélectrique à l'échelle locale sur des films de $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats conducteurs de SrTiO_3 dopés au niobium ou sur des substrats vierges munis d'une électrode de LaNiO_3 . Des résultats obtenus en imagerie PFM et via l'outil spectroscopique du microscope qui permet l'enregistrement de cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux seront analysés et exploités.

I. Élaboration de films de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur des électrodes conductrices

I.1. Élaboration des films de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur des substrats de SrTiO_3 dopés au niobium et orientés (100) et (110)

Afin de vérifier que la croissance des films de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ s'effectue de façon analogue sur des substrats dopés et non-dopés, nous avons réalisé des dépôts en plaçant dans une même expérience ces deux types de substrats et adopté les conditions de synthèse décrites dans les chapitre III et IV qui permettent l'obtention de films de haute qualité sur les substrats non dopés. Quel que soit la nature du lanthanide, les résultats structuraux obtenus montrent des comportements similaires. Ceci est illustré sur la Figure V-1 qui montre que les diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour un film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 vierge et sur un substrat de SrTiO_3 dopé orienté (110) sont identiques. Nous observons clairement que ces deux films cristallisent, comme attendu dans la phase α monoclinique.

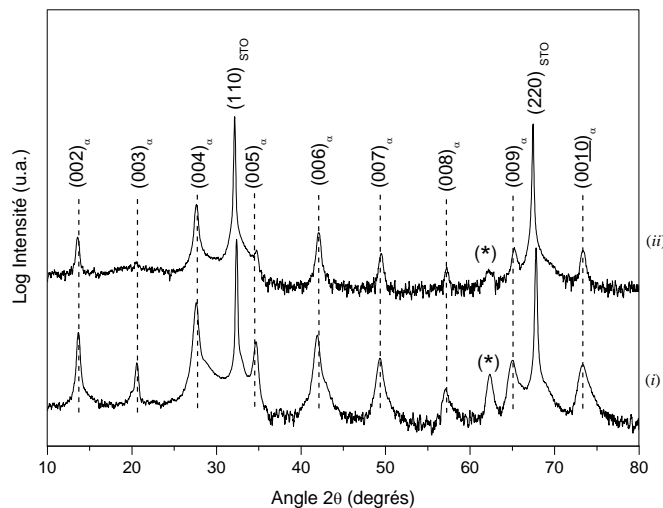


Figure V-1. Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour des films minces de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur un substrat de (i) SrTiO_3 orienté (110) et (ii) SrTiO_3 dopé au Niobium orienté (110).

I.2. Élaboration des films de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur des substrats de LaAlO_3 orientés (110) et recouverts d'une électrode de LaNiO_3

I.2.1 Synthèse du nickelate de lanthane

Afin de réaliser la cible de LaNiO_3 , nous avons eu recours à une méthode de co-précipitation. Pour cela, nous avons utilisé comme précurseurs de départ les nitrates de lanthane ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Strem Chemicals, 99,9 %) et de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Strem Chemicals, 99,9 %). Tout d'abord, une solution de 200 mL contenant les ions La^{3+} et Ni^{2+} à une concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a été préparée. Puis parallèlement à cela, une solution de 200 mL de carbonate de sodium (Na_2CO_3 , Strem Chemicals, 99+ %) à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ a été réalisée. Les deux solutions ont ensuite été mélangées en introduisant goutte à goutte la solution d'ions CO_3^{2-} . Cette solution a été introduite en large excès afin de faire précipiter l'ensemble des ions La^{3+} et Ni^{2+} . La solution finale prend progressivement un aspect laiteux de couleur vert pâle (Figure V-2) correspondant à la co-précipitation du carbonate de lanthane et du carbonate de nickel suivant la réaction :

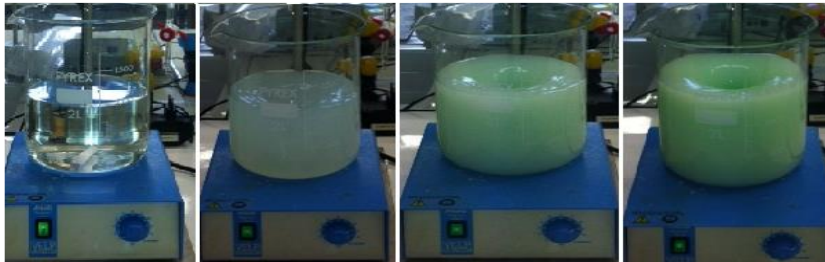
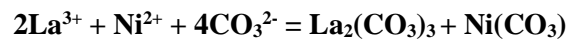
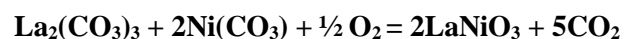


Figure V-2. Évolution progressive de la co-précipitation en fonction de l'ajout des ions carbonates.

Le précipité obtenu contenant le mélange de carbonate est ensuite filtré sur Büchner, puis lavé à l'eau distillée. Après séchage dans une étuve à 80°C durant 24 heures, la poudre est calcinée sous air à 700°C durant 10 heures afin d'effectuer l'étape de décarbonatation et de formation de l'oxyde LaNiO_3 selon la réaction :



La poudre a ensuite été caractérisée par diffraction de rayons X. Le diffractogramme montré sur la Figure V-3 laisse alors apparaître différentes raies caractéristiques de l'oxyde LaNiO_3 [JCPDS 33-710].

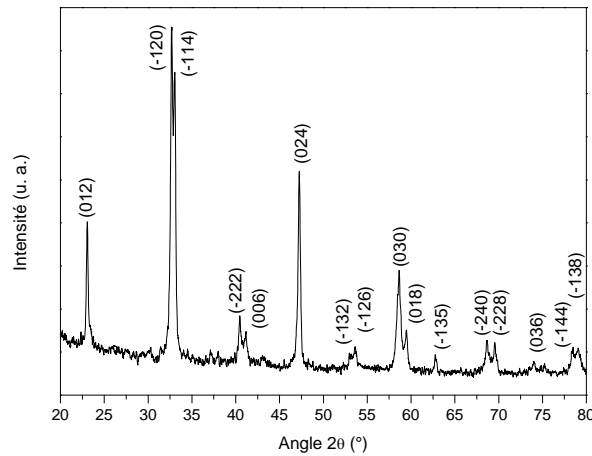


Figure V-3. Diagramme de diffraction de rayons X obtenu pour une poudre de LaNiO_3 synthétisée par la méthode de co-précipitation.

L'oxyde LaNiO_3 obtenu cristallise dans une symétrie trigonale de groupe d'espace $R\bar{3}c$ dont les paramètres de maille sont identiques à ceux publiés dans la littérature : $a = 5,4535 \text{ \AA}$ et $c = 13,1010 \text{ \AA}$ [2]. Pour réaliser la cible qui sera employée plus tard en ablation laser, nous avons mis en forme cette poudre de LaNiO_3 à l'aide d'une presse uni-axiale et d'un moule de diamètre égal à 1 pouce. La pastille obtenue a finalement été frittée à 1100°C durant 10 heures afin d'obtenir une cible dense.

I.2.2 Synthèse des électrodes de LaNiO_3

Le dépôt des électrodes de LaNiO_3 a été réalisé par ablation laser pulsé en utilisant les paramètres de synthèse suivants : $T_s = 700^\circ\text{C}$; $P(\text{O}_2) = 10^{-2} \text{ mbar}$ durant le dépôt ; $P(\text{O}_2) = 200 \text{ mbar}$ durant le refroidissement ; $E = 200 \text{ mJ}$ (soit une fluence de 2 J/cm^2) ; distance cible-substrat = $4,5 \text{ cm}$ [3].

Ces électrodes ont été déposées sur des substrats de LaAlO_3 orientés (110). Un diffractogramme typique obtenu est présenté sur la Figure V-4. Sur celui-ci, on observe les raies de diffraction attribuées au substrat de LaAlO_3 , mais également des raies supplémentaires pouvant être indexées en considérant la structure pseudo-cubique du LaNiO_3 . En effet, la structure rhomboédrique ainsi que la structure hexagonale peuvent être décrites dans une maille pseudo-cubique, le passage de l'une à l'autre se faisant par l'intermédiaire de la matrice :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_{\text{p-c}} \\ \vec{b}_{\text{p-c}} \\ \vec{c}_{\text{p-c}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \vec{a}_{\text{rhombo}} \\ \vec{b}_{\text{rhombo}} \\ \vec{c}_{\text{rhombo}} \end{pmatrix}$$

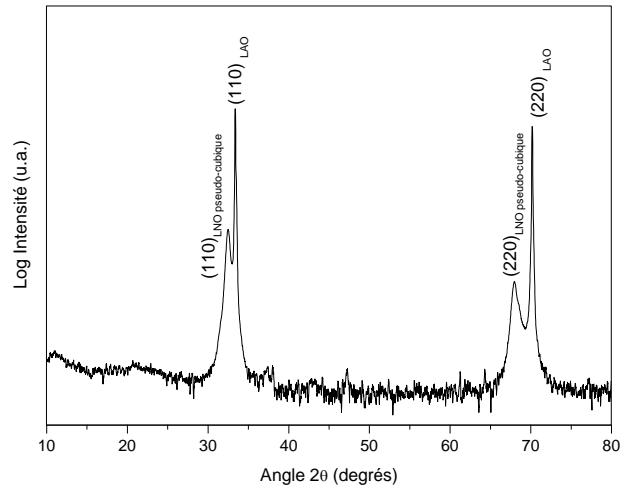


Figure V-4. Diagramme de diffraction de rayons X obtenu pour un film mince de LaNiO_3 déposé sur un substrat de LaAlO_3 orienté (110).

La Figure V-5 illustre le passage entre les structures rhomboédriques et cubique (à titre d'information, elle montre également les correspondances de ces structures avec la structure orthorhombique). La structure pseudo-cubique associée possède le paramètre de maille suivant : $\vec{a}_{p-c} = 3,838 \text{ \AA}$ ($\vec{a}_{\text{rhomb}} \cong \sqrt{2} \cdot \vec{a}_{p-c}$).

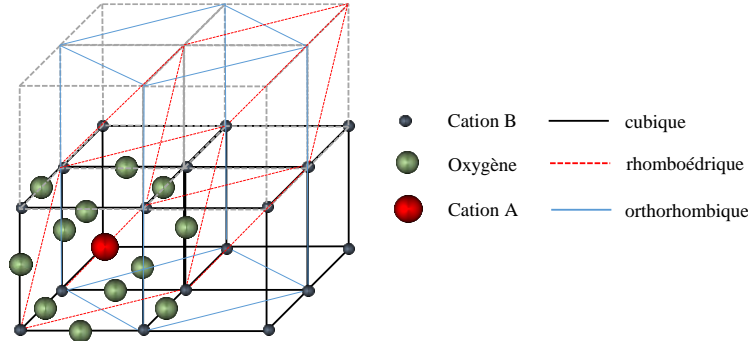


Figure V-5. Représentation de la maille pseudo-cubique de LaNiO_3 et correspondance de celle-ci avec les mailles rhomboédrique et orthorhombique.

Lorsqu'il est déposé sur le substrat de LaAlO_3 orienté (110), on observe que le film de LaNiO_3 croît avec l'orientation (110) (Figure V-4). Ceci est en accord avec une croissance épitaxiale du film sur le substrat dont les relations sont : $[001] \text{LaNiO}_3 // [001] \text{LaAlO}_3$; $[110] \text{LaNiO}_3 // [110] \text{LaAlO}_3$ et comme cela a été montré par Satyalakshmi et *al.* [3]. Cette croissance épitaxiale n'est pas surprenante si on considère le faible désaccord de maille existant entre les paramètres de maille de LaNiO_3 et du substrat de LaAlO_3 ($a_{p-c(\text{LaNiO}_3)} = 3,838 \text{ \AA}$ et $a_{\text{LAO}} = 3,78 \text{ \AA}$).

Dans le but de vérifier la bonne conduction de l'électrode de LaNiO_3 , nous avons mesuré la résistivité du film obtenu. Celle-ci est d'environ $2 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$. Cette valeur de résistivité relativement faible permet d'utiliser ce type de film en tant qu'électrodes inférieure.

I.2.3 Élaboration de films de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur $\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ (110)

Des films minces de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ont été déposés par ablation laser pulsé sur des substrats de LaAlO_3 orientés (110) et recouverts d'une électrode de LaNiO_3 . Les conditions de synthèse employées pour la fabrication de l'électrode sont indiquées dans la partie précédente (*cf* partie I.2.2). En ce qui concerne les conditions de synthèse adoptées pour le film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, elles ont été données au cours du chapitre III. Pour rappel, ces conditions de synthèse sont les suivantes : $T_s = 900^\circ\text{C}$; $P(\text{O}_2) = 10^{-3}$ mbar durant le dépôt ; $P(\text{O}_2) = 200$ mbar durant le refroidissement. La distance cible-substrat est fixée à 4,5 cm.

Le diffractogramme d'un film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ (110) est présenté sur la Figure V-6. Comme attendu, nous observons la présence de raies de diffraction attribuées à la maille pseudo-cubique de LaNiO_3 avec l'orientation (110). Ces raies sont situées dans le pied des raies du substrat LaAlO_3 . Concernant les autres raies observées, elles appartiennent au film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et plus particulièrement à la phase α orientée (00 l). Néanmoins, nous pouvons remarquer que l'intensité de ces raies de diffraction (00 l) est inférieure à celle obtenue lorsque le film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est directement déposé sur un substrat de LaAlO_3 ou de SrTiO_3 orienté (110). Cette diminution sensible de l'intensité des raies de diffraction est probablement liée à l'existence de l'électrode inférieure de LaNiO_3 qui conduit à augmenter la mosaïcité du film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Cette augmentation de la mosaïcité est d'ailleurs parfaitement illustrée par la rocking curve enregistrée sur la réflexion (004) de la phase α , et pour laquelle la valeur de la largeur à mi-hauteur est relativement importante et égale à $1,76^\circ$. Pour rappel, cette largeur à mi-hauteur est égale à $0,28^\circ$ pour un film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé directement sur le substrat de LaAlO_3 vierge orienté (110) et de $0,24^\circ$ dans le cas d'un substrat de SrTiO_3 vierge orienté (110).

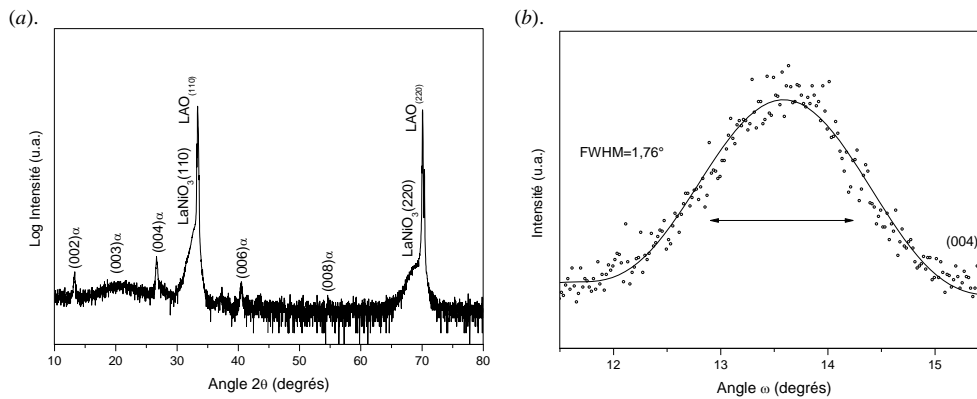


Figure V-6. (a) Diagramme de diffraction de rayons X obtenu pour un film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de LaAlO_3 orienté (110) et recouvert d'une électrode de LaNiO_3 ; (b) rocking curve enregistrée sur la réflexion (004) de la phase α .

Bien que le film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ obtenu sur $\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ (110) présente une mosaïcité légèrement supérieure à celui déposé directement sur LaAlO_3 (110) ou sur SrTiO_3 (110), nous concluons que la phase α du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présentant l'orientation (00 l) peut être stabilisée sur un substrat de LaAlO_3 orienté (110) recouvert d'une électrode de LaNiO_3 . De plus cette phase α a été obtenue pour les compositions $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ allant de $\text{Ln} = \text{La}$ à Sm .

II. Étude de l'interface électrode-film par ToF-SIMS

Afin d'obtenir quelques informations sur l'interface électrode-film, utiles notamment pour interpréter quelques résultats électriques obtenus à l'échelle macroscopique et présentés dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons entrepris quelques études par ToF-SIMS.

II.1. Principe de la technique

La Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol [*Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry* (ToF-SIMS)] est une technique d'analyse élémentaire et moléculaire de très haute sensibilité dont la limite de détection est de l'ordre du ppm (*part per million ; partie par million*), limite qui peut atteindre le ppb (*part per billion ; partie par milliard*) avec l'utilisation d'ions primaires plus lourds (Au^+ , C_{60}^+). Cette technique est basée sur la spectrométrie de masse d'ions secondaires développée en 1949 par Herzog et Viehboeck [4]. Toutefois, il faudra attendre les années 80, pour que l'analyseur à temps de vol soit intégré au dispositif ToF-SIMS. Cette technique est plus particulièrement basée sur la détection des particules chargées (ions secondaires) produites sous l'effet d'un bombardement d'ions incidents (ions primaires). La nature des ions secondaires émis est intimement liée à celle de la surface de l'échantillon analysé. De plus, les ions secondaires ne peuvent provenir que de l'extrême surface (10 Å) de l'échantillon étudié, ce qui fait du ToF-SIMS une des techniques d'analyse de surface les plus sensibles.

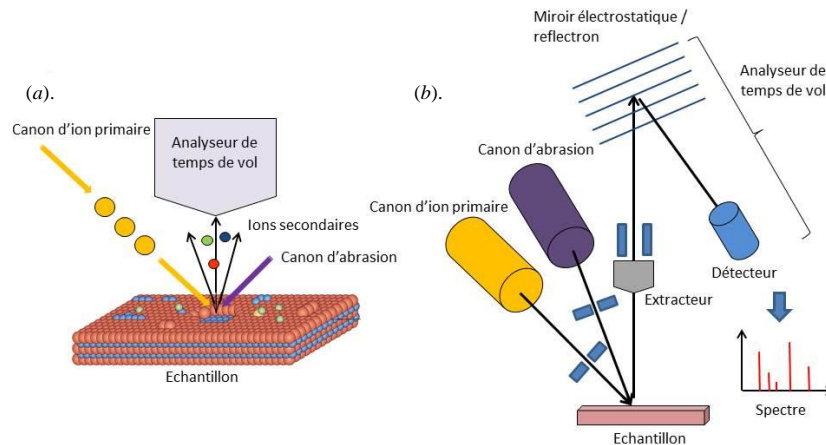


Figure V-7. (a) Schéma de principe de production des ions secondaires et (b) schéma du dispositif ToF-SIMS à analyseur de temps de vol.

De manière plus spécifique, une source pulsée d'ions primaires mono- ou multi-atomiques (Ga^+ , Bi^{n+} , Au^+ , C_{60}^+ , ...) possédant une énergie de quelques keV bombarde la surface de l'échantillon (Figure V-7 (a)). Lors de l'impact, des ions secondaires (positifs ou négatifs) provenant de la première monocouche en surface de l'échantillon sont produits. Ces derniers sont ensuite captés puis accélérés avec une même énergie cinétique dans le tube d'analyse (extracteur) (Figure V-7 (b)). Le temps de parcours des ions secondaires (t_i) dans l'analyseur est proportionnel à la racine carrée de leurs masses. Les espèces ioniques sont ensuite triées selon leur masse au sein du réflectron. Par ce biais, l'analyseur à temps de vol analyse l'ensemble des ions secondaires émis. Les spectres de masse obtenus représentent en fait l'intensité des ions secondaires en fonction de leurs masses ce qui permet d'accéder à la composition élémentaire, isotopique ou moléculaire de la surface de l'échantillon. Le ToF-SIMS est la technique d'analyse de surface la plus sensible en termes d'analyse semi-quantitative ; elle présente en revanche plus de difficultés dans l'interprétation quantitative précise que d'autres techniques.

L'intensité du faisceau d'ions primaires définit deux types d'analyses ToF-SIMS :

- **Le ToF-SIMS "statique"** qui utilise des intensités primaires faibles (c'est-à-dire $I_p < 1 \text{ nA/cm}^2$). Dans ce cas, la pulvérisation de l'échantillon est très faible (1 \AA/h). Une fraction seulement de la première couche moléculaire (ou atomique) est consommée au cours d'une analyse.
- **Le ToF-SIMS "dynamique"** qui utilise des intensités de courant primaire plus élevées ($I_p > 1 \text{ mA/cm}^2$). Dans ce cas, l'abrasion de l'échantillon par pulvérisation est importante ($> 10 \text{ \mu m/h}$). Au cours d'une analyse, l'évolution du signal est suivie en fonction de la pénétration dans l'échantillon. On trace alors pour chaque espèce détectée un profil en profondeur qui donne l'évolution des concentrations des espèces en fonction de la profondeur.

Sur un instrument ToF-SIMS dynamique, la durée d'acquisition du spectre par rapport à la vitesse d'abrasion peut limiter la détection d'interface très fine (ou la sensibilité de détection). Cette limite n'existe pas avec un instrument ToF-SIMS statique pour lequel les profils sont réalisés par une succession de phases d'abrasion et de phases d'analyses "statiques" du fond du cratère. L'abrasion est alors indépendante de l'analyse ce qui permet d'obtenir une résolution en profondeur couche par couche (épaisseur de l'ordre du nm) ainsi que l'utilisation d'ions primaires différents pour l'abrasion et l'analyse.

Grâce à un dispositif de balayage par faisceau d'ions primaires, on peut obtenir une cartographie chimique des différents éléments et espèces moléculaires présents à la surface, avec une résolution submicronique. On peut également, en alternant des séquences d'acquisition et d'abrasion, tracer un profil de composition avec une résolution en profondeur nanométrique. C'est ce dernier outil qui sera mis à profit pour l'étude des films minces. L'analyse par ToF-SIMS entraîne l'érosion de la surface de l'échantillon jusqu'à des profondeurs qui peuvent atteindre quelques micromètres. Il faudra donc lors de l'analyse sacrifier une partie de la surface de l'échantillon. L'analyse quantitative est très difficile en ToF-SIMS car il existe une forte variation du rendement d'ionisation. C'est pourquoi, il n'y a pas d'analyse quantitative directe par ToF-SIMS. Par contre, des informations quantitatives relatives peuvent être obtenues par comparaison des spectres ou en effectuant des rapports d'intensités.

Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre ToF-SIMS développé par la société IONTOF (Figure V-8) et installé depuis 2009 au sein du Pôle Régional d'Analyse de Surface (PRAS) à Villeneuve d'Ascq. Ce dispositif est équipé d'une source d'ions primaires Bi^+ pulsé (1 ns) permettant d'obtenir un bon rendement en ions secondaires tout en restant dans le domaine statique. Ce canon d'ions primaires permet également d'obtenir des images avec une résolution latérale de 100 nm. L'analyseur à temps de vol, permet de détecter tous les éléments du tableau périodique et d'obtenir une sensibilité élevée (du ppm jusqu'au ppb). La résolution en masse ($m/\Delta m$) est excellente, puisqu'elle peut atteindre des valeurs supérieures à 10000.

Le dispositif est également muni d'un canon d'abrasion utilisant les ions Cs^+ et O_2^+ . La résolution en profondeur est de 1 nm. La reconstruction des données brutes, permet d'obtenir des images en trois dimensions. La chambre objet, dans laquelle est placé l'échantillon, est placée sous ultravide (2.10^{-9} à 2.10^{-8} torr selon les conditions de fonctionnement). Puis l'échantillon est porté à un potentiel positif ou négatif afin d'extraire les ions secondaires de polarité choisie.

Le canon d'ion primaire utilise des ions Bi^+ , avec une énergie de 25 keV, focalisés sur une aire de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Le canon d'abrasion ou d'érosion utilise quant à lui des ions O_2^+ avec une énergie de 2 keV, focalisés sur une surface plus grande de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$. La surface d'érosion doit être

largement plus grande afin d'être sûre d'analyser la zone érodée et non les bords de l'échantillon. Généralement, des ions O_2^+ avec une énergie de 0,5 keV sont suffisants pour éroder la surface. Néanmoins, dans le cas des échantillons $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, cette énergie doit être augmentée à 2 keV afin d'obtenir une érosion visible. Ce résultat témoigne de la bonne résistance des structures $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ vis-à-vis des rayonnements ionisants déjà évoquée dans le chapitre I.



Figure V-8. Photographie du dispositif ToF-SIMS disponible au laboratoire UCCS.

Cette technique ToF-SIMS nous permettra donc de caractériser de faibles concentrations. C'est le cas par exemple pour le niobium qui dope les substrats de SrTiO_3 à 1,4 %. En effet, des pourcentages de cet ordre sont particulièrement délicats à mesurer lors d'une microanalyse X en TEM (ligne de profil ou cartographie en éléments chimiques) réalisée sur une cross-section.

II.2. Mesures réalisées sur des films minces de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (110) et dopés au niobium à 1,4 % at.

Sur la Figure V-9, sont présentés les profils de distribution en profondeur de l'intensité des ions secondaires Ti^+ , Sr^+ , Sm^+ et Nb^+ produits par l'irradiation par les ions Bi^+ en fonction du temps d'érosion d'un film de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 (110) dopé au niobium. Ce profil est obtenu en réalisant de manière successive des temps d'analyse et d'érosion. Nous observons dans le cas de cet échantillon que l'interface schématisée par la ligne en pointillée est très bien définie sans diffusion notable des éléments de la couche vers le substrat et inversement. La transition s'effectue sur seulement quelques nanomètres. Dans le cas du niobium, nous ne distinguons pas de diffusion du substrat vers la couche dans les limites de détection de l'appareil. Sur les imageries chimiques en deux dimensions réalisées sur la Figure V-10, nous constatons également une interface bien définie et homogène sur une zone de 50 μm de large.

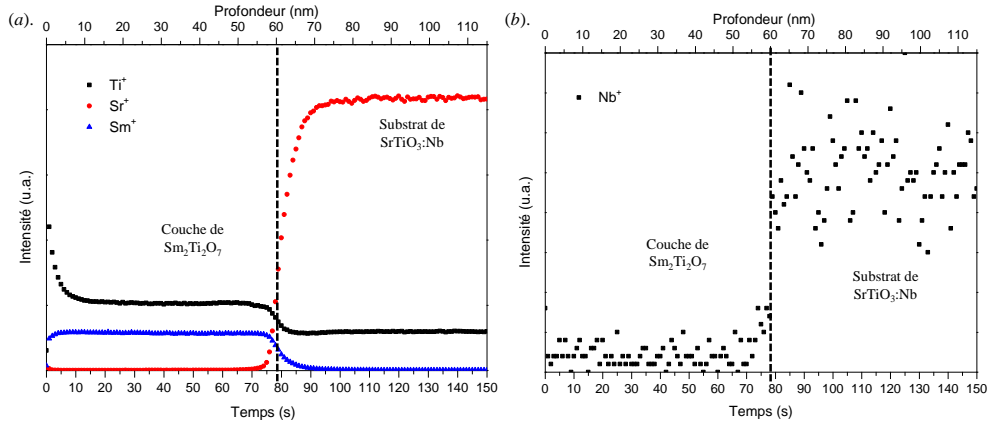


Figure V-9. Profil de distribution en profondeur de l'intensité des ions secondaires produits (a) Ti^+ , Sr^+ et Sm^+ ; (b) Nb^+ en fonction du temps d'érosion sur le film $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur SrTiO_3 dopé au niobium et orienté (110).

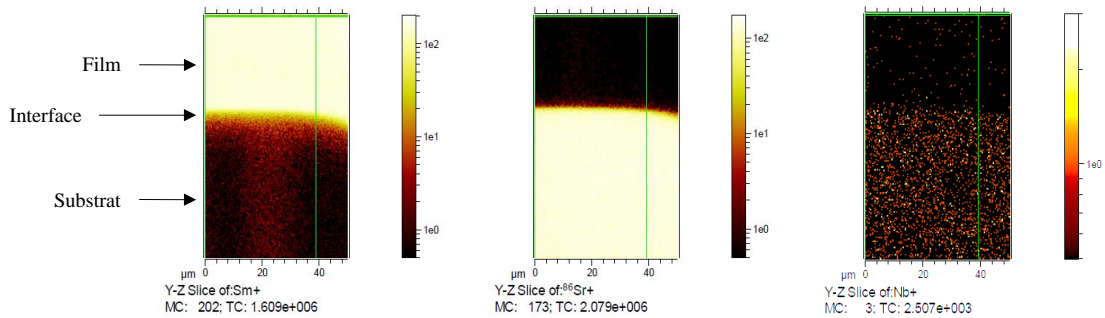


Figure V-10. Imageries chimiques 2D des éléments Sm^+ , Sr^+ et Nb^+ réalisées en ToF-SIMS sur le film $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat SrTiO_3 dopé au niobium orienté (110) (section de $50 \mu\text{m}^2$).

II.3. Mesures réalisées sur des films minces de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de LaAlO_3 orientés (110) et munis d'une électrode de LaNiO_3

Dans le cas des films déposés sur une électrode de LaNiO_3 , le profil de distribution des ions secondaires Al^+ , Ti^+ , Ni^+ , La^+ et Sm^+ est présenté sur la Figure V-11. Contrairement au film précédent, nous observons ici des phénomènes de diffusion clairement identifiables à la fois à l'interface substrat-électrode et à l'interface électrode-film. En effet, dans la zone I, il existe une diffusion des éléments Al, Ni et La à l'interface électrode-substrat s'étalant sur environ quinze nanomètres et dans la zone II, il existe également une zone de diffusion pour les éléments Sm, Ti et Ni à l'interface électrode-film s'étalant sur une dizaine de nanomètres. La diffusion du nickel est particulièrement marquée à la fois dans le film et dans le substrat. Cette diffusion du nickel a déjà été soulignée par Počuča et al. [5] dans des céramiques à partir de 800°C . Ces phénomènes de diffusion peuvent donc être parfaitement expliqués par la température de synthèse de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ fixée à 900°C . A cette température élevée, le

film de LaNiO_3 commence à se dégrader en La_2NiO_4 et NiO [6], ce qui engendre une perturbation des interfaces électrode-film et électrode-substrat et dégrade les propriétés de conduction [7].

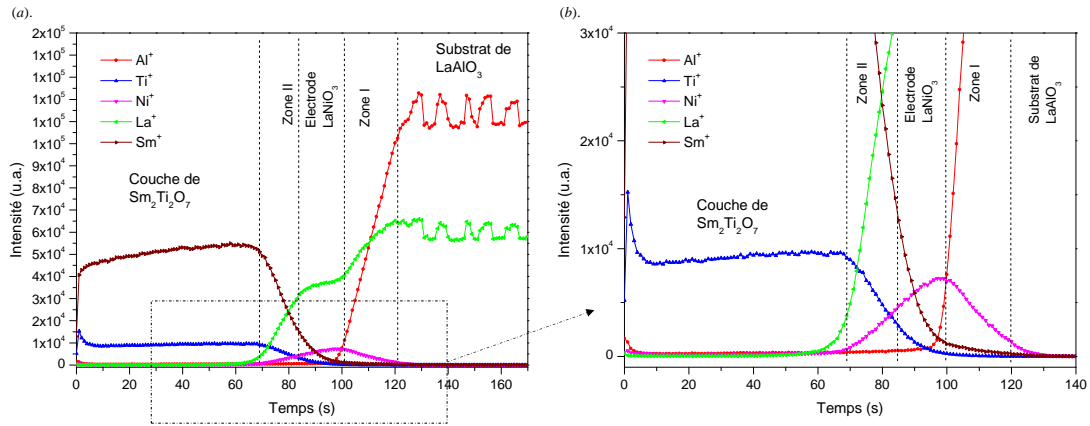


Figure V-11. Profil de distribution en profondeur de l'intensité des ions secondaires produits (Al^+ , Ti^+ , Ni^+ , La^+ et Sm^+) en fonction du temps d'érosion sur le film $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de LaAlO_3 orienté (110) recouvert d'une électrode de LaNiO_3 .

Sur les imageries chimiques 2D réalisées sur la Figure V-12, nous constatons également la diffusion du nickel à la fois au sein du substrat et de la couche (l'interface film-électrode est indiquée par la barre horizontale verte). Nous observons également une inter-diffusion entre La et Sm au niveau de l'interface pouvant être expliquée par le faible écart entre les rayons ioniques. Ces cartographies chimiques nous indiquent également que ce phénomène de diffusion est homogène. Hormis ces zones perturbées aux interfaces, il existe une zone non perturbée d'environ 60 nm où la phase $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est préservée.

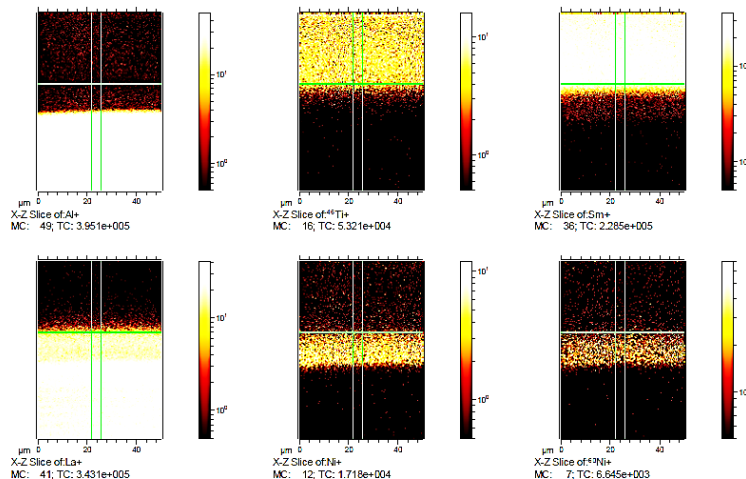


Figure V-12. Imageries chimiques 2D des éléments Al^+ , Ti^+ , Sm^+ , La^+ et Ni^+ réalisées en ToF-SIMS sur le film $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de LaAlO_3 orienté (110) et recouvert d'une électrode de LaNiO_3 (section de $50 \mu\text{m}^2$).

II.4. Conclusions sur les mesures ToF-SIMS

La technique ToF-SIMS présente un grand intérêt pour l'étude des films minces et notamment pour l'étude des phénomènes de diffusion des éléments à faibles concentrations. Grâce à cette technique, nous avons pu mettre en évidence que les couches minces déposées sur des substrats de SrTiO_3 dopés au niobium préservent leur intégrité sans diffusion de l'élément niobium au sein du film. Dans le cas des films déposés sur $\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$, l'intégrité « chimique » du film est préservée sur une zone importante, mais il existe néanmoins des phénomènes d'inter-diffusion pour les éléments Ni, Sm et La à l'interface film-électrode et pour les éléments Ni, Al et La à l'interface électrode-substrat. Ce phénomène est principalement dû à la température élevée de 900°C requise pour l'élaboration des films de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et à la dégradation de l'électrode LaNiO_3 vers un oxyde isolant La_2NiO_4 à partir de 800°C [6]. La présence de cette phase augmenterait la résistivité de l'électrode [7].

III. Étude par microscopie à champ proche

III.1. La microscopie à champ proche

III.1.1 Historique

Attiré depuis toujours par le monde qui l'entoure, l'homme s'est de tout temps attaché à observer et à comprendre les phénomènes de l'infiniment petit. Rapidement limité par les performances de l'œil (la résolution de l'œil humain se limite au dixième de millimètre), l'homme se doit d'inventer de nouvelles techniques d'observation à très petite échelle ; c'est la naissance de la microscopie.

Inaugurée au début du XVe siècle avec l'invention de la loupe, cette course au grossissement franchit une étape importante à partir du XVIIe siècle. À cette époque, J. Kepler imagine, sur la base de la lunette de Galilée (1610), le principe du microscope optique à lentilles convergentes. Celui-ci sera ensuite construit par le physicien britannique R. Hooke en collaboration avec le naturaliste, opticien hollandais A. Van Leeuwenhoek qui publiera dès, 1675, de nombreuses lettres relatant ses découvertes. A. Van Leeuwenhoek sera en effet le premier à observer les spermatozoïdes humains, la structure des muscles, ou bien encore la circulation sanguine au niveau de capillaires [8].

À partir du XIXe siècle, l'opticien allemand E. Abbe établit cependant les limites physiques du microscope optique et introduit les notions de limite de résolution et de limite de diffraction. La limite de diffraction correspond à la distance minimale devant séparer deux points pour les rendre distinctement visibles. Cette limite de diffraction est proportionnelle à la longueur d'onde du rayonnement source utilisé. C'est la raison pour laquelle il est nécessaire d'employer des sources

lumineuses de faible longueur d'onde telles les radiations Infra-rouge, Ultra-violet et rayons X, afin de repousser la limite de diffraction et ainsi augmenter la résolution. Le premier microscope électronique apparaît quant à lui dans les années 30, grâce aux travaux de Ruska, et utilise les propriétés ondulatoires de faisceaux électroniques accélérés. Le remplacement de la diffraction des photons par celle des électrons permet alors d'augmenter considérablement la résolution des microscopes.

Apparue plus récemment (1982), la microscopie à champ proche [*Scanning Probe Microscopy* (SPM)] est une technique de caractérisation non-destructive de très haute résolution. Cette technique permet de s'affranchir des limites de résolution et donne accès à la structure, ainsi qu'aux propriétés des matériaux à l'échelle atomique. Pour cela, lors de l'analyse, une sonde est positionnée à proximité immédiate de la surface de l'échantillon, d'où l'appellation de « champ proche ». Ceci est en fait à la base des microscopies à sondes locales inventées par les physiciens G. Binnig et H. Rohrer, à qui l'on doit notamment l'invention du microscope à effet tunnel [*Scanning Tunnel Microscopy* (STM)] [9, 10] qui leur vaudra le Prix nobel en 1986. Dès lors, l'intérêt pour la microscopie à sonde locale s'accroît et ne cesse de se développer. C'est ainsi que G. Binnig, C. F. Quate et C. Gerber inventent en 1985 le microscope à force atomique [*Atomic Force Microscope* (AFM)] [11]. La microscopie à force atomique constitue une des branches les plus connues de la microscopie à champ proche, elle permet l'analyse de la morphologie de la surface d'un échantillon conducteur ou non, en établissant une cartographie de ses grandeurs physico-chimiques caractéristiques. De nombreux modes spécifiques de l'AFM sont ensuite apparus tels que la microscopie à force magnétique [*Magnetic Force Microscopy* (MFM)], ou bien encore la microscopie à force piézoélectrique [*Piezoresponse Force Microscopy* (PFM)]. Toutes ces techniques reposent sur un principe général identique, à savoir qu'une sonde extrêmement fine balaie la surface de l'échantillon et permet la mesure d'interactions sonde-échantillon particulières : forces interatomiques, forces électrostatiques, effet tunnel, interactions magnétiques, interactions chimiques, forces de Van der Waals ...

En ce qui nous concerne, parmi les différentes microscopies existantes, nous nous sommes tout particulièrement intéressés à la microscopie à force atomique (AFM) ainsi qu'à son mode piézoélectrique (PFM). Ces deux types de microscopies seront d'ailleurs décrits dans la partie suivante.

III.1.2 La microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est une microscopie relativement récente (environ 30 ans) qui appartient à la famille des microscopies à sonde locale. Contrairement au STM qui ne se limitait qu'aux matériaux conducteurs [10], l'AFM étend dorénavant le champ d'observation aux matériaux isolants [10, 12, 13]. Non-destructive, cette microscopie permet d'observer la morphologie de surface d'un matériau. Son principe repose sur la mesure des forces d'interaction entre une pointe fixée à

l'extrémité d'un levier et la surface de l'échantillon à étudier. Pour cela, on balaie la surface à analyser à l'aide d'une sonde soumise à un asservissement. Une pointe très fine est alors approchée de la surface de l'échantillon et les forces existantes entre la pointe et la surface sont mesurées. La Figure V-13 montre une représentation schématique simplifiée d'un microscope à force atomique.

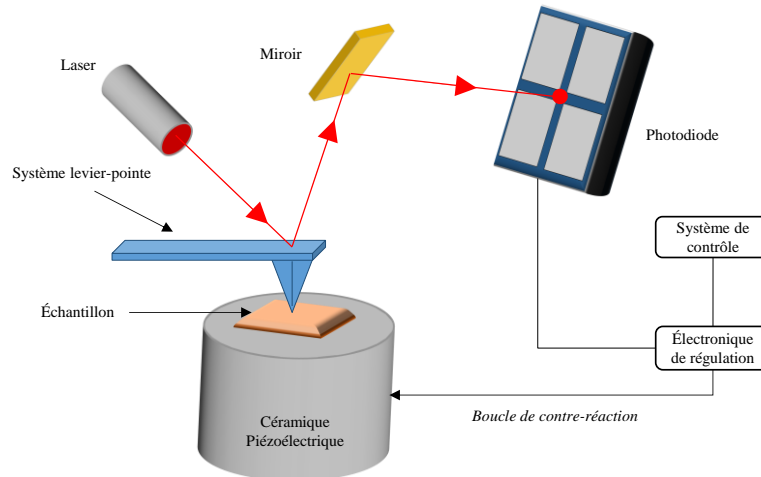


Figure V-13. Schéma de principe du fonctionnement d'un microscope à force atomique.

L'AFM est alors capable d'enregistrer des images de la surface de l'échantillon analysé mais également de cartographier ses propriétés mécaniques, diélectriques, piézoélectriques, électrostatiques, magnétiques, chimiques, optiques, et aussi de manipuler la matière à l'échelle de nanomètre (nanomanipulation, lithographie) en utilisant des pointes aux propriétés spécifiques. Cette technique permet également d'étudier les propriétés locales de surface dans des environnements variés : atmosphère ambiante ou contrôlée, ultravide, milieu liquide. La microscopie à force atomique est largement plébiscitée auprès de la communauté scientifique, où elle intervient dans de nombreux domaines tels que la biologie, la chimie, la physique ou bien encore la microélectronique.

La microscopie à force atomique opère selon trois modes principaux que sont :

- le mode contact
- le mode non-contact
- le mode contact intermittent ou mode *Tapping*

Dans notre cas, les échantillons ont été exclusivement caractérisés en mode contact. Techniquement, l'échantillon à analyser est positionné sur un support piézoélectrique (le porte-échantillon). Ce support se compose de céramiques piézoélectriques qui assurent les déplacements longitudinaux et transversaux de l'échantillon. Au-dessus de cet échantillon se trouve le levier (ou *cantilever*), que l'on peut assimiler à un ressort de raideur k qui se courbe sous l'effet des forces et au bout duquel est fixée une pointe. Afin d'obtenir une image de la surface de l'échantillon, un faisceau laser est dirigé sur l'extrémité libre du levier, puis est réfléchi sur une photodiode à quatre cadrans. Hors interaction, le faisceau laser est centré sur cette photodiode. En s'approchant de la surface de

l'échantillon, des forces d'attraction ou de répulsion vont apparaître entre la pointe et la surface. Ces forces conduisent alors à la déformation du levier. La déflexion du levier peut alors être quantifiée en considérant la déviation du faisceau laser au niveau de la photodiode. Lors du balayage, la distance entre la pointe et la surface (inférieure à 0,5 nm) est maintenue constante grâce au déplacement vertical du tube piézoélectrique qui est contrôlé par une boucle de contre-réaction à laquelle une consigne de force a été imposée au préalable. L'évolution du déplacement du tube est ainsi enregistrée tout au long du balayage. Le système informatique permet alors de convertir les informations recueillies en imagerie et ainsi de reconstituer point par point, le relief en surface de l'échantillon, ou bien encore l'évolution des forces subies par le système levier-pointe.

Cette technique AFM, ainsi que les modes contact, non-contact et intermittent sont présentés en détail dans deux thèses précédemment soutenue au laboratoire [14, 15].

IV. Étude de la morphologie de surface de couches minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

IV.1. Influence de l'orientation cristallographique du substrat

La morphologie de surface de films minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à structure pérovskite en feuillets avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ et Nd a été analysée par microscopie à force atomique (AFM). La Figure V-14 montre les images topographiques AFM typiques obtenues pour des films minces de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés dans les conditions standards de synthèse sur des substrats de SrTiO_3 dopés au niobium et orientés (100) et (110).

Nous pouvons observer que la morphologie de surface diffère selon l'orientation cristallographique du substrat utilisé. En effet, lorsqu'il est déposé sur un substrat orienté (100), le film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présente une surface constituée de grains de forme allongée (ovoïde) de taille variable et formant un quadrillage régulier. En revanche, lorsque le film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est déposé sur un substrat orienté (110), les grains présents en surface sont plutôt réguliers et de forme arrondie.

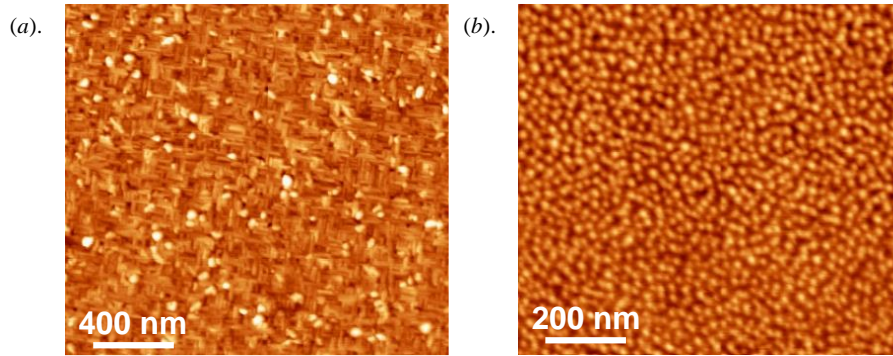


Figure V-14. Images AFM typiques montrant la morphologie de surface de films minces de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats (a) de SrTiO_3 orienté (100) et (b) de SrTiO_3 orienté (110).

Notons que ce type de comportement est obtenu pour l'ensemble des films $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pour lesquels les images topographiques AFM enregistrées sont similaires. Seule une évolution de la taille des cristallites présentes à la surface des films peut être constatée en fonction de la nature du lanthanide. Les tailles des cristallites ainsi que les valeurs de rugosité moyenne obtenues pour les films de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sont indiquées dans Tableau V-1.

Tableau V-1. Tableau regroupant les valeurs de tailles de cristallites et de rugosité (rms) mesurées par microscopie à force atomique pour des films minces de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de SrTiO_3 dopés au niobium et orientés (100) et (110).

$\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$			$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	
AFM	STO-Nb (100)	Taille des cristallites	D (nm)	80 - 100	100 - 110	60 - 80
		Rugosité (Root mean square Roughness)	R rms (Å)	20	15	9
	STO-Nb (110)	Taille des cristallites	D (nm)	39 ± 6	55 ± 6	42 ± 2
		Rugosité (Root mean square Roughness)	R rms (Å)	5	9	6

Pour rappel, la rugosité d'une surface rapporte l'ensemble de ses irrégularités à caractère micrographique et macrographique [16]. Ces irrégularités sont induites par la différence de hauteur des grains présents à la surface de l'échantillon. L'indice de rugosité a été calculé en utilisant le logiciel WSxM [17] en utilisant la formule suivante [18]:

$$R_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (Z_n - \bar{Z})^2}{N-1}}$$

Dans cette formule, R_{rms} [Root mean square roughness] représente la valeur moyenne de la rugosité, N correspond au nombre total de mesures, Z_n indique la hauteur de la $n^{\text{ième}}$ mesure et \bar{Z} est la hauteur moyenne des N mesures. Plus l'indice de rugosité est grand, plus la surface est irrégulière et rugueuse.

Il est à noter que des images et des valeurs de rugosité similaires sont obtenues pour des substrats de SrTiO_3 (100) dopés et non-dopés. Il en est de même pour des substrats de SrTiO_3 (110) dopés et non-dopés.

IV.2. Influence de la phase déposée

La morphologie de surface de films minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Dy}$ et Lu) déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (100) et (110) a été investiguée par microscopie à force atomique. Cette étude permet d'observer le comportement topographique des différentes phases cristallographiques obtenues et présentées tout au long de ce travail de thèse, que sont : la phase α monoclinique, la phase γ métastable, ou bien encore la phase pyrochlore cubique (Figure V-15). Notons cependant que la phase γ ne peut pas être stabilisée sur les substrats de SrTiO_3 orientés (100). Ces films ont été déposés dans les conditions standards ($T_s = 900^\circ\text{C}$; $P(\text{O}_2) = 10^{-3}$ mbar durant le dépôt ; $P(\text{O}_2) = 200$ mbar durant le refroidissement).

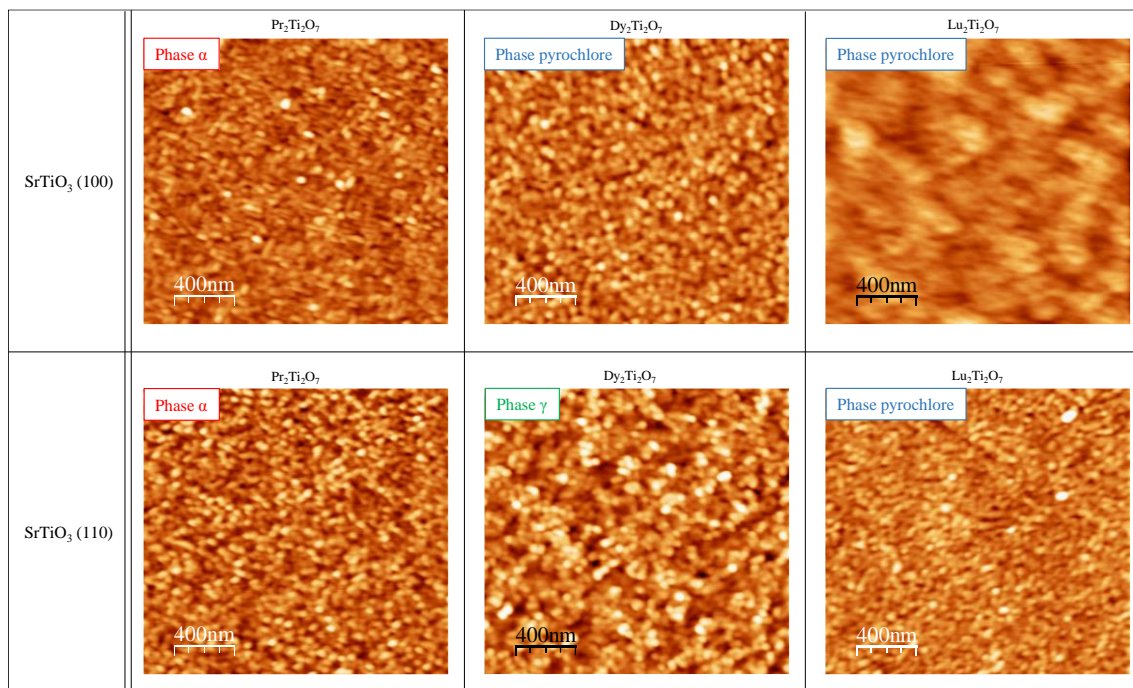


Figure V-15. Images topographiques de films minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Dy}$ et Lu) déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (100) et (110).

Comme nous l'avons évoqué précédemment pour les films de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, nous observons que les films de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (100), présentent en surface des grains de forme allongée. En revanche, lorsqu'ils sont stabilisés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (110), les grains obtenus sont plutôt de forme arrondie. Ce type de comportement topographique est généralisable à l'ensemble des composés cristallisant dans la phase α . Dans le cas de la croissance de la phase γ métastable, on observe en revanche que les grains présents en surface sont de forme

arrondie mais qu'ils présentent un diamètre sensiblement plus grand (200 - 250 nm ; $R_{\text{rms}} \sim 6 \text{ \AA}$) que dans le cas de la phase α (30 - 60 nm ; $R_{\text{rms}} \sim 5 - 9 \text{ \AA}$). Enfin, en ce qui concerne la phase pyrochlore, les grains obtenus en surface sont majoritairement arrondis et sont de petite taille (40-60 nm ; $R_{\text{rms}} \sim 2 - 3 \text{ \AA}$).

En conclusion, nous observons que la morphologie de surface évolue à la fois, en fonction de l'orientation du substrat utilisé et en fonction de la phase cristalline déposée. Par ailleurs, cette étude de la morphologie de surface nous permet également de constater que ces films déposés par ablation laser pulsé présentent une surface relativement homogène, dense et peu rugueuse. Ce point constitue un avantage considérable en comparaison à d'autres méthodes de synthèse de films minces, telle que la méthode sol-gel par exemple [19].

V. Étude des propriétés électriques à l'échelle locale

V.1. La microscopie à force piézoélectrique (PFM)

La microscopie à force piézoélectrique (PFM) est une technique particulière dérivée de la microscopie à force atomique mise au point en 1995 par Franke et Wehnacht [20]. Cette technique opère en mode contact et permet d'étudier des phénomènes piézoélectriques et ferroélectriques à l'échelle nanométrique. Le principe de cette technique est basé sur la détection de la vibration mécanique locale de la surface d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une tension alternative excitatrice externe. Cette technique permet notamment de visualiser les domaines ferroélectriques d'échantillons issus directement de la synthèse [21, 22], mais aussi d'échantillons pour lesquels les domaines ont été manipulés localement (lithographie) via l'application au préalable d'une tension continue sur la pointe [23-25]. En mode imagerie, il est donc possible, lors du balayage de la surface d'accéder à l'architecture des domaines ferroélectriques. En mode spectroscopique, la mesure se fait cette fois en un point fixe et les caractéristiques piézoélectriques et ferroélectriques de l'échantillon sont obtenues via la mesure de cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux (ou piézocycles).

V.1.1 *Le mode imagerie*

Du point de vue technique, le dispositif PFM reste identique à celui employé en AFM, à la seule différence qu'une tension alternative du type $V = V_{ac} \cos(\omega t)$ est appliquée entre la pointe conductrice et l'électrode inférieure de l'échantillon. Cette tension provoque alors l'oscillation de l'échantillon à la même fréquence ; les vibrations sont ensuite transmises au système pointe-levier puis amplifiées et séparées de l'information topologique grâce à un amplificateur à détection synchrone. On extrait ainsi un signal « piézoréponse » ou signal PFM, de la forme $A \cos(\phi)$ [20]. A désigne l'amplitude de la piézoréponse et ϕ représente la différence de phase entre le signal alternatif

excitateur et le signal PFM issu de la détection synchrone. La phase ϕ de la réponse électromécanique de la surface de l'échantillon permet alors de déterminer la direction et le sens de propagation du vecteur de polarisation du domaine ferroélectrique sondé. Ainsi, lorsque $\phi = 0^\circ$, les deux signaux sont en phase, le vecteur de polarisation du domaine sondé est alors dirigé vers l'électrode inférieure de façon perpendiculaire au plan du substrat. Lorsque $\phi = 180^\circ$, les deux signaux sont en opposition de phase, le vecteur de polarisation est alors dirigé vers la pointe et perpendiculairement au plan de la surface. Enfin, lorsque ϕ varie entre 0° et 180° , cela suppose que le vecteur de polarisation est dirigé dans une direction de l'espace différente de la normale à la surface de l'échantillon (Figure V-16). Dans le cas où ϕ est égale à 90° ou 270° , le vecteur de polarisation se situe alors dans le plan de l'échantillon.

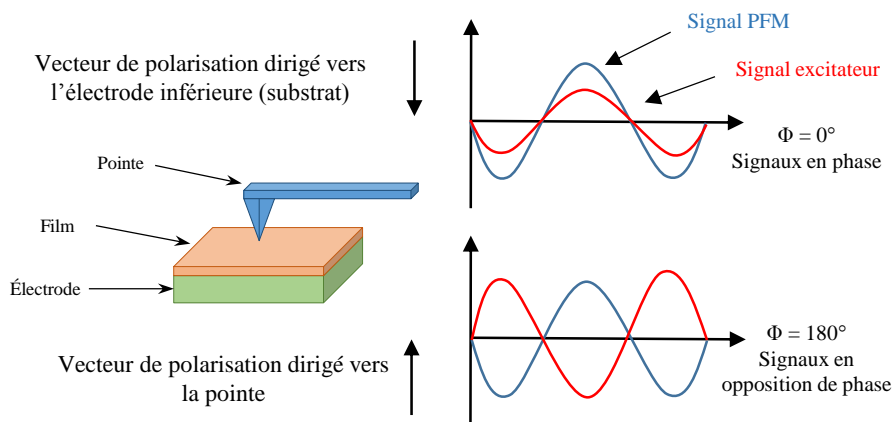


Figure V-16. Schéma illustrant le sens du vecteur de polarisation pour les valeurs particulières de $\phi = 0^\circ$ et de $\phi = 180^\circ$.

L'amplitude de la piézoréponse A reflète l'activité électromécanique locale du domaine ferroélectrique sondé. L'amplitude de ce signal piézoélectrique est proportionnelle au coefficient piézoélectrique effectif d_{zz}^{eff} du matériau ($d_{zz} = A/V_{ac}$). Cependant, il est à noter que le signal piézoélectrique peut être perturbé par la présence de charges électrostatiques à la surface de l'échantillon. Ces charges engendrent alors un effet électrostatique dont l'intensité évolue en fonction de la nature de l'échantillon ou bien encore des caractéristiques de la sonde utilisée. À ce titre l'ensemble des mesures réalisées sur nos échantillons l'ont été à l'aide de pointes X présentant des constantes de raideur relativement élevées ($k \approx 40 \text{ N.m}^{-1}$), ce qui minimise ainsi l'impact de l'effet électrostatique sur nos mesures.

Selon l'orientation des domaines ferroélectriques sondés, l'application d'une tension excitatrice peut, suivant le cas, engendrer une déformation verticale, et/ou latérale du film. Afin d'établir une cartographie complète du film sondé, il est donc nécessaire d'enregistrer le signal PFM à la fois hors de plan (Vertical PFM ou VPFM), mais également dans le plan (Latéral PFM ou LPFM). La recombinaison des informations recueillies en VPFM et en LPFM permet de déterminer la direction du vecteur PFM dans l'espace. Selon la direction et le sens du vecteur de polarisation du

film, différents contrastes seront observés sur les images. Nous distinguerons alors des zones blanches (claires), des zones noires (foncées) ou des zones de couleurs intermédiaires. La signification de ces contrastes est expliquée de façon schématisée sur la Figure V-17.

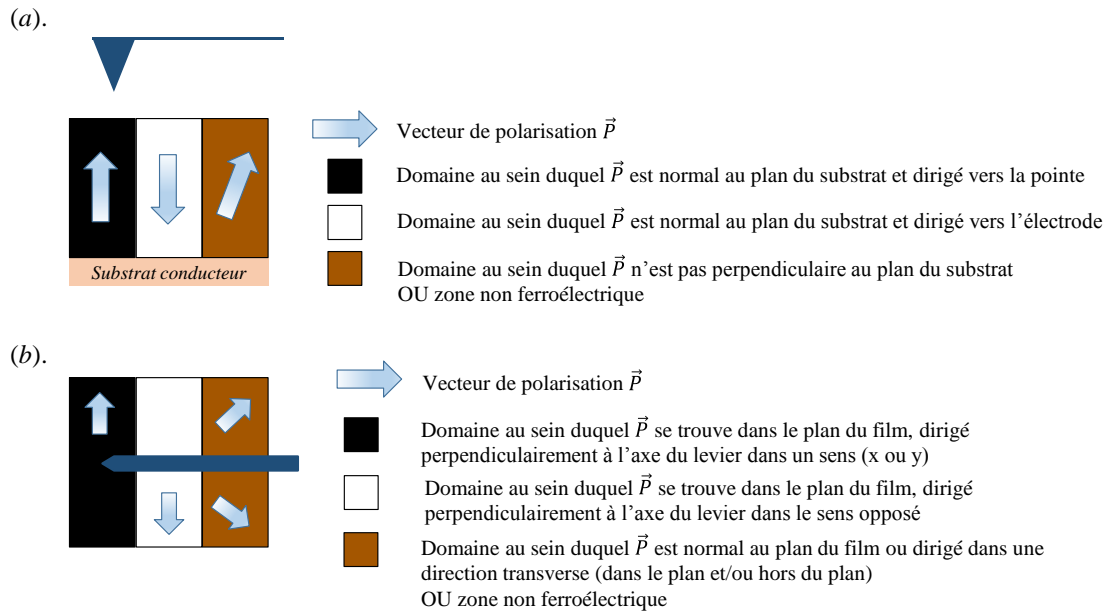


Figure V-17. Schéma indiquant la signification des contrastes observés en imagerie PFM (imagerie $A \cos \phi$) ; ces couleurs sont associées à la direction du vecteur de polarisation (a) cas du PFM (film vu en coupe) ; (b) cas du LPFM (film vu du dessus).

V.1.2 Le mode spectroscopique

Le mode spectroscopique du PFM permet l'enregistrement de cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux en un point fixe à la surface de l'échantillon [26]. L'existence de tels cycles permet alors de mettre en évidence le caractère ferroélectrique du domaine sondé. Contrairement aux cycles macroscopiques, pour lesquels la zone sondée inclut plusieurs grains, ou joints de grains à la surface de l'échantillon, l'enregistrement de cycles locaux permet de rendre compte du caractère piézoélectrique et ferroélectrique d'un grain unique, d'une cristallite ou bien encore d'un domaine. L'information obtenue sera donc locale (quelques dizaine de nanomètres carrés). L'acquisition des cycles locaux repose sur le principe de fonctionnement du PFM, à la différence que la pointe est cette fois-ci en position statique à la surface du matériau et qu'une tension continue est appliquée en série avec la tension alternative excitatrice. Dans ce mode spectroscopique, la tension continue est appliquée entre la pointe conductrice et l'électrode inférieure de l'échantillon et engendre le basculement du vecteur de polarisation du domaine situé sous la pointe, tandis que la tension alternative excitatrice induit la vibration de l'échantillon et permet d'accéder au signal piézoélectrique. Les propriétés de

basculement et/ou l'activité piézoélectrique de la zone située sous la pointe peuvent ainsi être mesurées.

L'étude des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques des films minces synthétisés durant cette thèse a été réalisée au moyen d'un microscope Multimode Nanoscope V® de la société Veeco/Bruker. La tension alternative V_{ac} appliquée sur la pointe est de 3,5 V. Les cycles sont enregistrés dans la gamme [-12 V ; +12 V], avec un levier de constante de raideur élevée (typiquement $\approx 40 \text{ N.m}^{-1}$) afin de minimiser les contributions électrostatiques. Toutefois, l'investigation minutieuse de ces propriétés à l'échelle locale pour l'ensemble des films constitue un travail considérable, qui à ce jour n'est pas achevé. C'est la raison pour laquelle nous nous limiterons dans ce manuscrit à la mise en évidence des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques de quelques films particuliers.

V.2. Couches minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à structure pérovskite en feuillets usuelles

Les propriétés piézoélectriques/ferroélectriques des films de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ont été investiguées à l'échelle locale en utilisant le mode spectroscopique de la technique PFM. Des cycles d'hystérésis locaux en phase et en amplitude ont été enregistrés afin de mettre en évidence le comportement piézoélectrique/ferroélectrique et de déterminer les valeurs de tension coercitive de ces films (Figure V-18 (a) et Figure V-18 (b)). L'enregistrement de ces cycles démontre sans ambiguïté le caractère ferroélectrique de ces films.

Ces cycles nous permettent également de montrer que la valeur de tension coercitive mesurée pour ces films de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ évolue de manière assez prononcée en fonction de la nature du lanthanide : pour $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $V_c \approx 1,3 \text{ V}$, pour $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $V_c \approx 6,1 \text{ V}$ et pour $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $V_c \approx 5,7 \text{ V}$. Cette valeur de tension coercitive mesurée à partir de la formule $V_c = \frac{|V_c^+ - V_c^-|}{2}$, formule dans laquelle V_c^+ et V_c^- correspondent aux tensions lues sur le cycle lorsque la phase s'annule lors de l'augmentation et la diminution de la tension continue appliquée, respectivement, est donc beaucoup plus faible pour $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ que pour $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Ce résultat n'est pas surprenant si on considère les valeurs de champ coercitif publiées pour des monocristaux de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $E_c = 45 \text{ kV/cm}$ [27] et de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $E_c = 200 \text{ kV/cm}$ [28]. Ce résultat nous permet de conclure que les propriétés de basculement des composés $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ suivent la même tendance dans l'état massif (mesures macroscopiques) et en couche mince (mesures locales). Dans le cas du $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, les données disponibles dans la littérature sont encore très rares et nos résultats sont les premiers obtenus pour ce type de film stabilisé suivant l'orientation (00l). Le film de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présente ici un comportement proche de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec une tension coercitive importante.

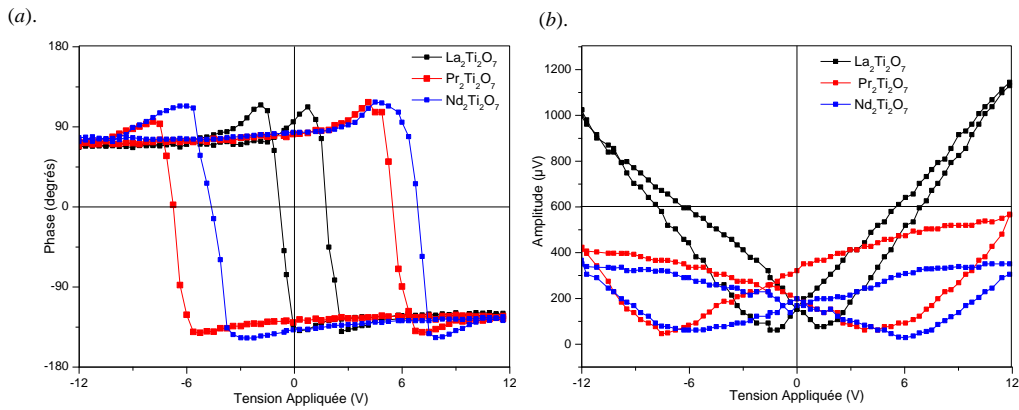


Figure V-18. Cycles piézoélectriques locaux (a) en phase et (b) en amplitude enregistrés sur des films minces de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de SrTiO_3 dopés au niobium et orientés (110).

Par ailleurs, les cycles mesurés en amplitude montrent que le film de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ répond de façon plus importante que les films de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pour des tensions continues appliquées élevées (jusqu'à ± 12 V dans notre étude).

Les investigations menées à l'échelle locale par microscopie à force piézoélectrique confirment que les films de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à structure pérovskite en feuillets présentent bien un caractère ferroélectrique. Ces premiers résultats sont donc encourageants quant à la poursuite de nos investigations concernant les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques de l'ensemble des films minces stabilisés suivant la phase α monoclinique. Nous aborderons ainsi dans la suite de ce manuscrit les cas de quelques films particuliers : *i*) un film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ (110) et *ii*) un film de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{SrTiO}_3 : \text{Nb}$ -(100) à structure métastable du type pérovskite en feuillets.

V.3. Étude d'un film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ (110)

Des images topographiques AFM ont été enregistrées sur un film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de LaAlO_3 orienté (110) recouvert d'une électrode de LaNiO_3 . L'image de la Figure V-19 montre la morphologie de surface caractéristique de notre échantillon ; elle met en évidence la présence en surface de grains homogènes, arrondis et de taille relativement grande. Le diamètre de ces grains estimé à l'aide du logiciel WsXM [17], est compris entre 200 et 300 nm. Cette valeur semble particulièrement élevée si on considère celles qui ont été obtenues précédemment pour le film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 (100) ($\varnothing = 60 - 80$ nm) et pour le film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 (110) ($\varnothing = 42 \pm 2$ nm). Par ailleurs les valeurs élevées de rugosité R_{rms} mesurées pour ce films ($R_{\text{rms}} = 24 \text{ \AA}$ à comparer à $R_{\text{rms}} = 9 \text{ \AA}$ pour le film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 orienté (100) et $R_{\text{rms}} = 6 \text{ \AA}$ pour le films de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de

SrTiO_3 orienté (110)) sont en accord avec la mosaïcité importante déterminée par diffraction de rayons X pour ce film ($\text{FWHM} = 1,76^\circ$).

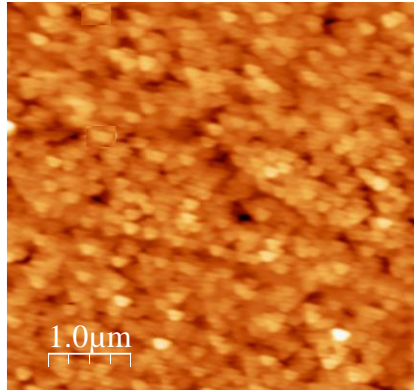


Figure V-19. Image AFM typique de la surface d'un film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de LaAlO_3 orienté (110) et recouvert d'une électrode de LaNiO_3

Du point de vue électrique, les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques de cet échantillon ont été investiguées par microscopie PFM. Afin de vérifier le caractère ferroélectrique de notre film, nous avons dans un premier temps procédé à la manipulation des domaines à la surface de l'échantillon.

La manipulation des domaines à la surface d'un échantillon consiste à appliquer (entre la pointe du microscope et le substrat conducteur) une tension supérieure à la tension coercitive du matériau sur une zone de quelques micromètres carrés afin de le polariser dans un sens privilégié. Plus précisément et dans le but d'observer le basculement du vecteur de polarisation dans un sens et dans l'autre, nous avons polarisé une zone de quelques micromètres carrés en appliquant une tension continue supérieure à la tension coercitive du film V_c^+ , puis à l'intérieur de cette zone polarisée, sur une surface plus petite, appliqué une tension inférieure à la tension coercitive du film V_c^- , afin de retourner le vecteur de polarisation. Ensuite une image PFM classique en mode vertical a été enregistrée sur la zone englobant les deux zones polarisées précédemment, afin de rendre compte du phénomène produit. Les phénomènes intervenant au cours du processus de polarisation de ces zones à la surface de l'échantillon sont présentés sur la Figure V-20.

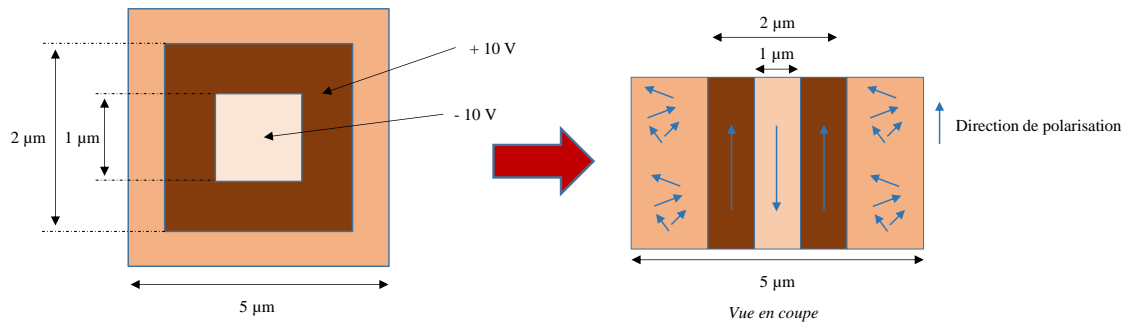


Figure V-20. Illustration du phénomène se produisant à la surface d'un film ferroélectrique lorsqu'il est polarisé dans un sens en appliquant entre la pointe et l'échantillon une tension continue V_{dc} supérieure à la tension coercitive V_c^+ et puis, lorsqu'il est polarisé en sens inverse en appliquant une tension continue V_{dc} inférieure à $-V_{dc}$ sur une zone interne de surface plus petite que la zone précédemment polarisée (l'image de gauche est une image PFM en $A \cos \phi$).

Du point de vue expérimental notre échantillon a été polarisé en appliquant tout d'abord une tension de + 10 V sur une zone de $8 \times 2 \mu\text{m}^2$ et ensuite, à l'intérieur de cette zone, polarisé en sens inverse sur une zone plus petite de $4 \times 2 \mu\text{m}^2$ en appliquant une tension de - 10 V. L'image PFM enregistrée ensuite est présentée sur la Figure V-21. Trois zones de contrastes différents sont alors visibles ; une zone de couleur foncée qui correspond à la zone polarisée avec une tension positive de + 10 V ; une zone de couleur claire polarisée avec une tension négative de - 10 V ; une zone de contraste intermédiaire qui correspond à des domaines non-manipulés. La présence de ces contrastes met clairement en évidence les propriétés de basculement des domaines, dans un sens et dans l'autre, lorsqu'ils sont soumis à une tension positive ou négative supérieure et inférieure aux tensions coercitives V_c^+ et V_c^- de l'échantillon, respectivement. Ce comportement confirme donc sans ambiguïté le caractère ferroélectrique de ce film.

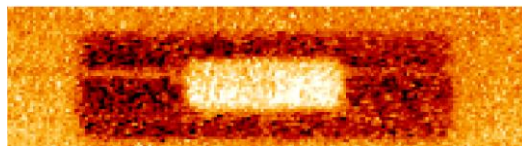


Figure V-21. Image PFM (en $A \cos \phi$) hors du plan ($10 \times 4 \mu\text{m}^2$) enregistrée à la surface du film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de LaAlO_3 orienté (110) recouvert d'une électrode de LaNiO_3 ayant été polarisée sur une surface de $8 \times 2 \mu\text{m}^2$ avec une tension appliquée de + 10 V, puis polarisée en sens inverse à l'intérieur de cette zone polarisée sur une surface de $4 \times 2 \mu\text{m}^2$ en appliquant une tension de - 10 V.

Dans un second temps, nous avons enregistré des cycles d'hystérésis locaux en phase et en amplitude en utilisant le mode spectroscopique du PFM (Figure V-22). Le cycle d'hystérésis obtenu en phase, ainsi que le cycle caractéristique en « ailes de papillon » obtenu en amplitude confirment une nouvelle fois le caractère piézoélectrique et ferroélectrique du film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ - (110). La tension coercitive mesurée pour ce type de film est égale à 2,4V.

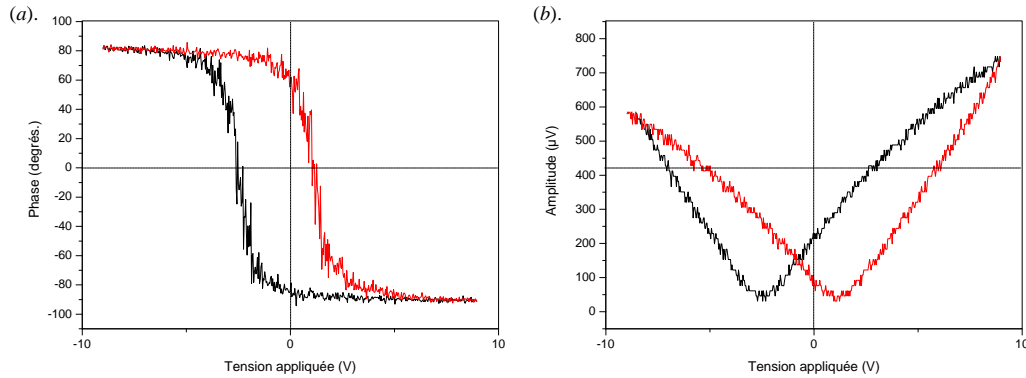


Figure V-22. Cycles piézoélectriques locaux en phase et en amplitude mesurés sur un film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de LaAlO_3 orienté (110) et recouvert d'une électrode de LaNiO_3 .

En conclusion, les premiers résultats obtenus sur le film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ (110), montrent que la présence de l'électrode inférieure de LaNiO_3 entraîne une légère dégradation de l'état de surface du film en comparaison de ceux obtenus pour des films directement déposés sur des substrats vierges commerciaux. Ceci est démontré par une valeur de rugosité R_{rms} plus élevée ainsi qu'une mosaïcité plus importante. On observe toutefois une surface homogène constituée de grains de grande taille. Par ailleurs, les investigations électriques menées à l'échelle locale (basculement des domaines, mesures de cycles piézoélectriques en phase et en amplitude) confirment sans ambiguïté le caractère ferroélectrique de ce film.

V.4. Étude de films de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur $\text{SrTiO}_3 : \text{Nb}$ (100)

Afin de compléter notre étude sur les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques des composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallisés dans la phase α monoclinique, nous avons entrepris l'investigation des propriétés à l'échelle locale d'un film de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 dopé au niobium et orienté (100). Ce film cristallise dans la structure pérovskite en feuillets (phase α) alors que sous forme massive, $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallise dans la structure pyrochlore cubique. La Figure V-23 (a) montre la morphologie de surface obtenue par AFM. Nous observons la présence de grains de forme allongée caractéristiques de grains croissants dans la phase α sur le substrat de SrTiO_3 orienté (100). Cette morphologie particulière a en effet déjà été montrée dans le cas des films de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Figure V-14 (a)). Notons cependant que la taille des grains est légèrement plus importante que celle mesurée pour les films de La_2 -, Pr_2 - et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec une taille comprise entre 180 et 200 nm.

Par ailleurs, le caractère ferroélectrique de ce film de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur $\text{SrTiO}_3 : \text{Nb}$ (100) est révélé au travers des expériences de manipulation de domaines. La Figure V-23 (b) montre une image PFM hors du plan enregistrée à la suite d'une étape de polarisation préalable ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$ à +10 V, puis $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ à -10 V). Nous constatons la présence de plusieurs zones aux contrastes différents : une zone foncée qui correspond à la zone polarisée positivement (+10 V), une zone claire qui

correspond à la zone polarisée négativement (-10 V) et une zone de contraste intermédiaire qui correspond à une zone non-polarisée. Cette image témoigne que les vecteurs de polarisation dans l'échantillon peuvent être basculés, ce qui confirme le caractère ferroélectrique de ce film.

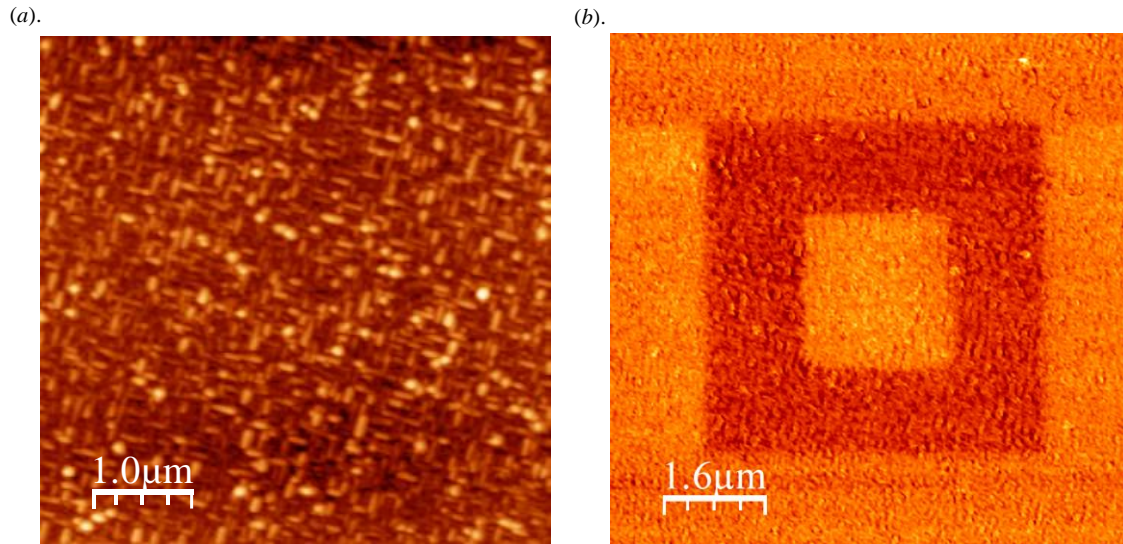


Figure V-23. (a) Image AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) enregistrée sur un film de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de $\text{SrTiO}_3 : \text{Nb}$ orienté (100) ; (b) Image PFM hors du plan enregistrée sur une zone de $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ à la surface d'un film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de $\text{SrTiO}_3 : \text{Nb}$ orienté (100). Cette image a été enregistrée après polarisation d'une région de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ avec une tension continue de +10 V, puis la polarisation d'une région de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ avec une tension continue de -10 V.

Enfin, des cycles piézoélectriques en phase et en amplitude ont été enregistrés localement (Figure V-24). Ces derniers confirment également le caractère piézoélectrique et ferroélectrique de nos films de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur SrTiO_3 (100) dopé au niobium.

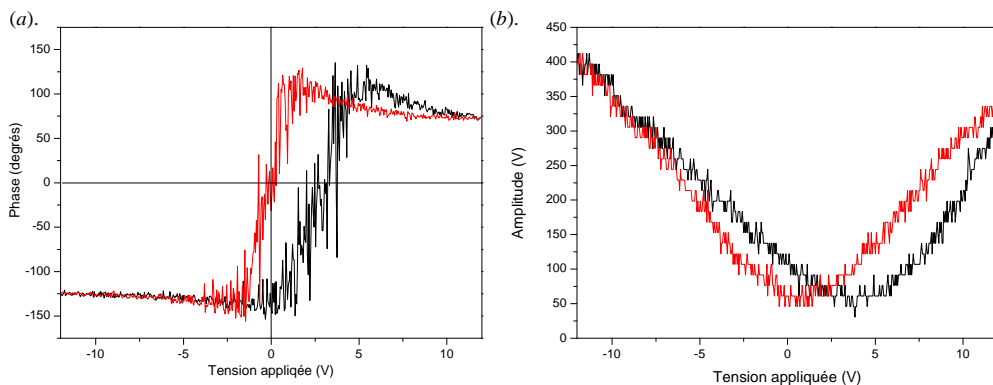


Figure V-24. Cycles piézoélectriques locaux en phase et en amplitude mesurés sur un film de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 dopé au niobium et orienté (100).

En conclusion, l'ensemble des investigations menées en PFM (imagerie, cycles) au cours de cette partie montre clairement que la phase α monoclinique de structure pérovskite en feuillets présente bien un comportement ferroélectrique.

Il est à noter, et c'est important, que des expériences analogues ont été réalisées sur des films minces $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallisant dans la phase γ . Pour ces films, aucun comportement ferroélectrique n'a pu être révélé. En fait, l'absence de réponse en termes de ferroélectricité pour ce type d'échantillon n'est pas surprenante, sachant que cette phase γ appartient au groupe d'espace $Ammm$ [29]. Ce groupe d'espace $Ammm$ fait partie des classes de Laue et ne présente par conséquent aucune propriété ferroélectrique.

V.5. Étude d'un film de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ déposé sur SrTiO_3 orienté (110)

Afin d'avoir des informations sur le caractère piézoélectrique/ferroélectrique ou non des films de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ contraints sur des substrats de SrTiO_3 : Nb orientés (110), nous avons réalisé des images PFM sur des zones polarisées, puis enregistré des cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux. Au préalable, nous avons caractérisé la morphologie de surface du film AFM (Figure V-25). Nous notons l'existence d'une surface granulaire dense constituée de petits grains arrondis dont le diamètre est d'environ 100 nm. La rugosité moyenne (R_{rms}) sur la zone étudiée ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) est de 15 Å.

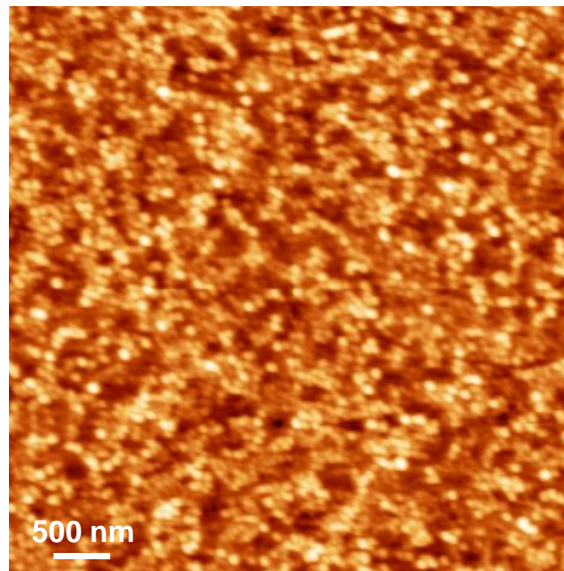


Figure V-25. Image topographique ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) du film de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 dopé au niobium et orienté (110).

Pour mettre en évidence le caractère ferroélectrique des films de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, nous avons ensuite effectué des mesures PFM à l'échelle locale. À l'instar de celles effectuées précédemment, nous avons réalisé des mesures de cycles piézoélectriques en phase et en amplitude, mais également des expériences de manipulation de domaines afin d'évaluer les propriétés de basculement des domaines ferroélectriques. Pour cela, le film a d'abord été polarisé avec une tension continue de - 10 V sur une zone de $10 \times 2 \mu\text{m}^2$; l'intérieur de cette zone a ensuite été polarisé avec une tension de + 10 V sur une surface de $4 \times 2 \mu\text{m}^2$. À l'issue de ces étapes de polarisation, une image PFM hors du plan a été enregistrée (pour ce film la tension alternative excitatrice a été appliquée sur l'échantillon). Cette

image PFM montre trois zones distinctes ; une zone de couleur claire qui correspond à la zone polarisée négativement (-10 V), une zone de couleur foncée, qui correspond à la zone polarisée positivement ($+10 \text{ V}$) et enfin une troisième zone de contraste intermédiaire qui correspond à une zone non polarisée (Figure V-26 (a)). Ces résultats donnent clairement la preuve que le film peut être polarisé et qu'il présente des domaines de polarisation de sens opposés. Ils confirment également le processus réversible de la commutation. Cela est confirmé par le signal d'amplitude hors-plan (Figure V-26 (b)) où les murs des domaines piézoélectriques peuvent être mis en évidence entre les deux domaines de polarisation opposée. En conséquence, ces résultats montrent bien le caractère piézoélectrique/ferroélectrique du film $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

En plaçant la pointe au centre d'un grain, nous avons pu également tracer des cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux en phase et des cycles de déformation locaux en amplitude (Figure V-26 (c)). Le cycle d'hystérésis local montre un signal carré entre les deux états de polarisation. La tension coercitive a été mesurée à $3,8 \text{ V}$.

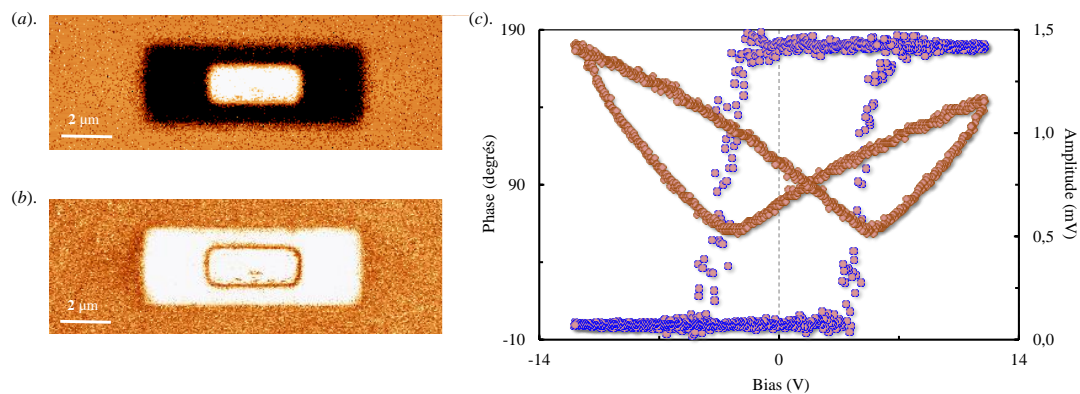


Figure V-26. Images PFM (a) en $A \cos\phi$ et (b) en amplitude enregistrée sur une zone égale à $20 \times 6,5 \mu\text{m}^2$ à la surface d'un film de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 dopé au niobium et orienté (110). Les images ont été enregistrées après avoir polarisé une région de $10 \times 4 \mu\text{m}^2$ avec une tension continue égale à -10 V , puis polarisé, à l'intérieur de celle-ci une seconde région plus petite de $4 \times 2 \mu\text{m}^2$ avec une tension continue égale à $+10 \text{ V}$. (c) Cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux en phase (cercles) et en amplitude (carrés) mesurés à la surface de ce film.

Le cycle local de déformation en amplitude enregistré présente une forme caractéristique de type papillon traduisant l'effet piézoélectrique inverse. Nous pouvons également noter une légère asymétrie dans l'amplitude le long de l'axe vertical qui peut être expliquée par des travaux de sortie différents de la pointe et du substrat, ceux-ci conduisant à la création d'un champ de polarisation interne dans l'échantillon [30]. Cette asymétrie a déjà été observée pour des films minces de PZT et de PMN-PT [21, 31, 32].

La mise en évidence des propriétés ferroélectriques au sein de la couche mince de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ déposée sur un substrat $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}$ orienté (110) peut paraître surprenante si on considère que sous sa forme massive, l'oxyde $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ cristallise dans la structure pyrochlore/cubique avec un groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ non compatible avec le caractère ferroélectrique observé. Par ailleurs, la

caractérisation structurale du film réalisé dans le chapitre IV, nous laisse également penser que $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ cristallise dans cette structure pyrochlore/cubique.

Afin de proposer une explication à l'apparition de cette propriété inattendue, nous avons poursuivi nos investigations structurales de manière plus poussée et vérifié la symétrie du cristal. Pour cela, nous avons réalisé une cartographie de l'espace réciproque autour de la réflexion (222) de la structure pyrochlore (Figure V-27). Le dédoublement observé sur la réflexion (222) témoigne clairement d'un abaissement de symétrie cubique. Ce dédoublement est également visible pour les réflexions (22-2), (040) et (440). Nous pouvons donc conclure que cet abaissement de la symétrie conduit à la formation d'une structure pyrochlore frustrée géométriquement. Cette structure possède un groupe d'espace non centro-symétrique ce qui expliquerait l'apparition des propriétés ferroélectriques. Cette modification structurale est induite dans le film par une croissance contrainte par l'orientation du substrat.

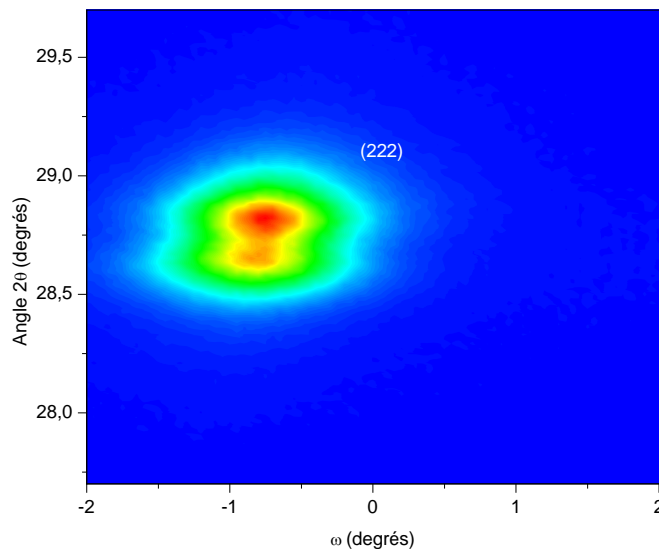


Figure V-27. Cartographie du réseau réciproque enregistrée autour de la réflexion (222) du film de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ déposé sur SrTiO_3 dopé au niobium et orienté (110).

Dans le même genre d'idée, nous pouvons noter que J.H. Lee et *al.* [33] ont montré que des films d' EuTiO_3 déposés sur des substrats de DyScO_3 pouvaient posséder des propriétés multiferroïques en raison de contraintes bi-axiales de compression induites dans le film par le substrat lors de la croissance, alors que, sans contrainte, seule la propriété antiferromagnétique existe dans ce film.

Ce résultat est très intéressant, car, frustrées géométriquement, les structures pyrochlores montrent qu'elles peuvent présenter des propriétés ferroélectriques et venir enrichir la liste des composés ferroélectriques sans plomb disponibles à ce jour. L'étude électrique des phases pyrochlores présentées dans le chapitre IV peut donc constituer une perspective proche à ce travail de thèse.

VI. Mesures diélectriques et ferroélectriques à l'échelle macroscopique

Dans le but d'évaluer les propriétés diélectriques et ferroélectriques des films de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ que nous avons synthétisé, nous nous sommes intéressés à deux films de composition $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ élaborés sur des substrats de SrTiO_3 (110) dopé Nb et de $\text{LaNiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (110) dans les conditions standards de synthèse définies précédemment. Ces films, déposés par ablation laser pulsé, présentent une épaisseur égale à 300 nm. Cette épaisseur a été définie afin de minimiser les effets d'interface film/électrode inférieure qui conduisent à la modification des propriétés électriques des films lorsque celle-ci est trop fine. Les propriétés diélectriques (constantes diélectriques, pertes diélectriques, capacités) et ferroélectriques ont été mesurées à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie de Villeneuve d'Ascq, au sein de l'équipe « Matériaux et Intégration pour la Microélectronique et les Microsystèmes » (MIMM) dirigée par le Professeur Denis Rémiens.

VI.1. Principe des mesures

Afin de mesurer les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques des films à l'échelle macroscopique, une étape préliminaire consiste à déposer des électrodes supérieures conductrices à la surface des films. Pour cela, des électrodes de platine, dont le diamètre est égal à 140 μm , ont été déposées par pulvérisation cathodique (*lift off*) puis recuites à 450°C [34, 35].

Des mesures diélectriques ont ensuite été entreprises afin de déterminer les constantes diélectriques (ϵ_r), les pertes ($\tan \delta$) ainsi que les capacités des structures Métal-Isolant-Métal (MIM) ainsi constituées. Ces mesures ont été réalisées à la température ambiante, sous champ nul ($V_{dc} = 0 \text{ V}$), à la fréquence de 10 kHz et en appliquant une tension alternative V_{ac} égale à 0,1 V. Quelques mesures ont été réalisées en faisant varier la tension continue V_{dc} appliquée afin d'observer le comportement de la constante diélectrique et des pertes sous champ.

Pour rappel, dans le cas d'un condensateur plan, la constante diélectrique relative ϵ_r est définie par la relation : $\epsilon_r = \frac{C \cdot e}{\epsilon_0 \cdot S}$.

Dans cette relation, C, e, ϵ_0 et S représentent respectivement la capacité de la structure étudiée, l'épaisseur du film, la permittivité du vide ($8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$) et la surface de l'électrode supérieure. Quant au facteur de pertes diélectriques $\tan \delta$, il est défini comme le rapport entre l'énergie dissipée et celle apportée par le travail électrique. Pour un matériau linéaire homogène isotrope, la permittivité est une grandeur complexe, fonction de la pulsation ω (ou de la fréquence) de telle manière que $\epsilon = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$. Ainsi, $\tan \delta = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)}$.

Dans cette expression, δ représente l'angle de pertes diélectriques. Les pertes diélectriques traduisent en fait le retard ou déphasage δ entre la variation du champ électrique et celle de la polarisation induite [36].

En ce qui concerne la capacité de la structure, celle-ci se déduit directement par la relation qui définit la constante diélectrique relative (*cf* relation précédente).

Les propriétés ferroélectriques ont quant à elles été mesurées via un système AIXacct ®, opérant avec une onde sinusoïdale de fréquence 50 Hz et permettant d'enregistrer des cycles d'hystérésis P-E.

VI.2. Propriétés diélectriques et ferroélectriques mesurées sur des films de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur SrTiO_3 (110) dopés au niobium et sur des substrats de $\text{LaNiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (110)

Les valeurs de constante diélectrique ϵ_r et de perte (%) mesurées à 0 V_{dc} , ainsi que les valeurs de capacités calculées, sont présentées dans les deux tableaux ci-dessous (Tableau V-2 et Tableau V-3) pour les deux structures décrites dans la partie précédente.

Tableau V-2. Permittivités, pertes (%) et capacités mesurées pour un film de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ d'épaisseur 300 nm déposé sur un substrat de SrTiO_3 (110) dopé au niobium.

	Permittivité	Pertes (%)	Capacités (pF)
	38,8	0,8	17,6
	34,8	1,0	15,8
	30,5	0,4	13,9
	36,6	0,4	16,6
	28,5	0,5	13,0
	29,1	0,2	13,2
	29,5	0,6	13,4
	35,0	0,4	15,9
	61,2	0,2	27,8
	52,0	0,4	23,6
Moyennes	37,6	0,4	17,1

Tableau V-3. Permittivités, pertes (%) et capacités mesurées pour un film de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ d'épaisseur 300 nm déposé sur un substrat de SrTiO_3 (110) recouvert d'une électrode de LaNiO_3 .

	Permittivité	Pertes (%)	Capacités (pF)
	35,4	0,5	16,1
	34,8	0,4	15,8
	35,0	0,9	15,9
	33,7	0,4	15,3
	32,2	1,0	14,6
	37,2	0,5	16,9
	34,1	0,8	15,5
	39,0	0,9	17,7
	36,1	0,3	16,4
	35,5	0,5	16,1
Moyennes	35,3	0,6	16,0

Dix mesures ont été effectuées sur chacun des films étudiés. Les valeurs obtenues pour les constantes diélectriques et les pertes indiquent que, bien que celles-ci soient légèrement plus disparates pour le film déposé sur SrTiO_3 (110) dopé au niobium, il n'en reste pas moins vrai que les valeurs moyennes des constantes diélectriques et des pertes sont sensiblement équivalentes pour les deux films. Pour les constantes diélectriques, elles sont égales à 38 pour le film déposé sur SrTiO_3 (110) dopé niobium et à 35 pour celui déposé sur $\text{LaNiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (110). Pour les pertes, elles sont égales à 0,4% dans le cas du film déposé sur SrTiO_3 (110) dopé niobium et à 0,6% pour celui déposé sur $\text{LaNiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (110).

Ces résultats mènent à plusieurs commentaires.

- i)* Le premier, basé sur les valeurs des constantes diélectriques moyennes mesurées à 0 V_{dc}, indique clairement que la nature de l'électrode inférieure (substrat dopé niobium ou substrat recouvert de LaNiO_3) ne joue pas un rôle majeur sur la valeur de la constante diélectrique mesurée et sur les pertes mesurées à champ nul. Un substrat de SrTiO_3 (110) dopé au niobium conduit toutefois à une valeur légèrement supérieure de la constante diélectrique et à des pertes sensiblement plus faibles.
- ii)* Le second concerne l'étude des valeurs mesurées par rapport à celles rencontrées dans la littérature. Bien qu'aucune valeur ne soit publiée pour la constante diélectrique et les pertes des composés de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, il apparaît que les valeurs de constantes diélectriques mesurées sont du même ordre de grandeur que celles publiées dans la littérature pour les oxydes $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\epsilon_r = 35-38$ pour $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dans cette étude ; $\epsilon_r = 42-62$ pour $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [37] ; $\epsilon_r = 31-47$ pour $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [38]).
- iii)* Le troisième commentaire a trait aux valeurs de pertes mesurées qui apparaissent particulièrement faibles et donc intéressantes à considérer pour certaines applications.

D'autre part, les valeurs de capacités moyennes déduites des mesures réalisées sont égales à 17,1 pF et 16,0 pF pour les films déposés sur SrTiO_3 (110) dopé niobium et $\text{LaNiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (110), respectivement.

Quelques mesures ont également été entreprises en faisant varier la tension continue appliquée (V_{dc}). Dans le cas du film déposé sur $\text{LaNiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (110), il apparaît que les pertes augmentent très rapidement dès que la tension continue appliquée atteint 3 V (à 4 V, des pertes supérieures à 35% sont même mesurées alors que les valeurs de constantes diélectriques et de capacité de la structure restent constantes). Ce résultat témoigne de l'existence de courants de fuite relativement importants. En revanche, pour l'échantillon déposé sur SrTiO_3 (110) dopé niobium, il apparaît que les pertes et les constantes diélectriques restent quasi-constantes pour des tensions appliquées comprises entre - 35 V et + 35 V, soit dans l'intervalle ± 1200 kV/cm (Figure V-28).

Ce résultat confirme que l'échantillon déposé sur SrTiO_3 (110) dopé au niobium présente de meilleures caractéristiques diélectriques sous champ par rapport à celui qui est déposé sur $\text{LaNiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (110). Les mauvaises propriétés mesurées dans le cas du film déposé sur $\text{LaNiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (110) peuvent s'expliquer par la diffusion du nickel en provenance de l'électrode de base de LaNiO_3 dans la couche de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (cf mesures ToF-SIMS (partie II.3)). Cette diffusion de l'élément nickel conduirait en effet à la dégradation des propriétés diélectriques de nos films, ces dernières étant particulièrement mises en évidence lorsque les manipulations sont réalisées sous champ.

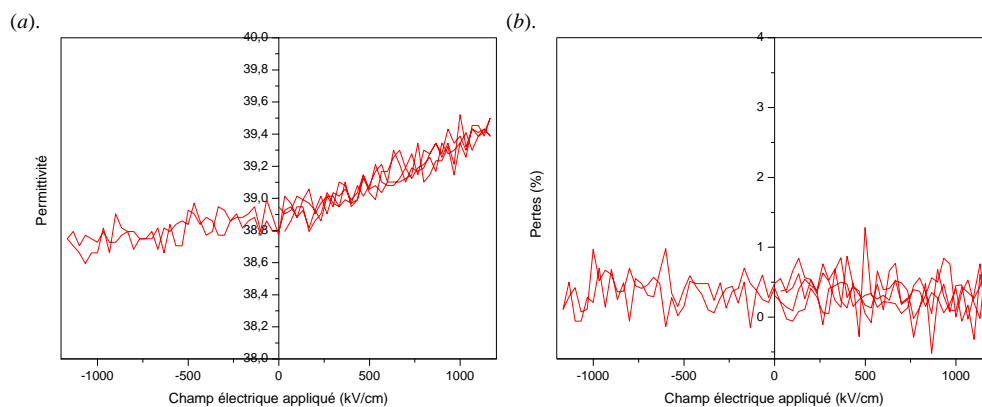


Figure V-28. (a) Permittivité et (b) pertes (%) mesurées pour un échantillon de $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 dopé au niobium et orienté (110) en fonction du champ électrique appliqué.

En ce qui concerne les propriétés ferroélectriques, il apparaît que l'échantillon déposé directement sur un substrat de $\text{LaNiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (110) présente d'importants courants de fuite ; les données ferroélectriques sont donc inexploitables. En revanche, un cycle P(E) est obtenu pour

l'échantillon déposé sur SrTiO_3 (110) dopé au niobium ; bien que ce cycle soit non saturé, une polarisation d'environ $3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour un champ appliqué de $800 \text{ kV}/\text{cm}$ est mesurée.

Pour conclure, ces résultats indiquent que la nature de l'électrode inférieure joue un rôle particulièrement important lorsque les propriétés diélectriques et ferroélectriques sont mesurées sous champ. Bien que les valeurs de permittivité et de capacité restent relativement constantes, l'emploi d'un substrat de SrTiO_3 dopé au niobium orienté (110) semble favorable par rapport à une électrode de base métallique de LaNiO_3 déposée sur un substrat de SrTiO_3 orienté (110) en termes de pertes mesurées et de propriétés ferroélectriques obtenues. Ces résultats s'expliquent par l'absence de diffusion d'éléments du substrat vers la couche dans le cas de l'emploi d'un substrat de SrTiO_3 (110) dopé au niobium.

Ce cinquième et dernier chapitre a été consacré à la caractérisation des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques des films minces de $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ avec $\text{Ln} = \text{lanthanide}$ et $\text{B} = \text{Ti} ; \text{Zr}$ élaborés au cours de cette thèse. L'investigation des propriétés électriques de ces films requiert cependant l'utilisation d'une électrode de base conductrice. Pour ce faire, notre choix s'est porté vers i) l'utilisation de substrats commerciaux de SrTiO_3 dopés au niobium (1,4 % at.) et ii) l'utilisation de substrats vierges de LaAlO_3 orientés (110) et recouverts d'une électrode conductrice de LaNiO_3 .

Dans une première partie, nous avons présenté le protocole de synthèse employé pour l'élaboration des électrodes de LaNiO_3 par ablation laser pulsé. Afin d'obtenir des informations concernant l'interface électrode conductrice/film et notamment en ce qui concerne l'existence de phénomènes de diffusion, nous avons dans une seconde partie, réalisé des analyses par ToF-SIMS. Les résultats obtenus ont ensuite été exposés et discutés. Ces résultats nous ont notamment révélés, dans le cas de films minces de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de $\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ (110), l'existence de phénomènes d'inter-diffusion pour les éléments Ni, Sm et La à l'interface film-électrode et pour les éléments Ni, Al et La au niveau de l'interface électrode-substrat.

Dans une troisième partie, des études de la morphologie de surface et des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques à l'échelle locale ont été effectuées. Ces dernières, réalisées au moyen de la microscopie à force atomique en mode piézoréponse, nous ont permis de confirmer sans ambiguïté le caractère ferroélectrique de la phase α monoclinique, lorsque celle-ci est obtenue i) pour des films minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ usuels à structure pérovskite en feuillets, ii) pour des films de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ métastables et iii) pour des films déposés sur des substrats de $\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ (110).

Une quatrième partie nous a également permis d'évaluer les propriétés diélectriques et ferroélectriques à l'échelle macroscopique de deux films de composition $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ élaborés sur des substrats de SrTiO_3 (110) dopés au niobium et de $\text{LaNiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (110) dans les conditions standards de synthèse. Les résultats obtenus ont montré que le film déposé sur le substrat de $\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ orienté (110) présente des courants de fuite importants. La nature de l'électrode joue donc un rôle considérable sur l'exploitation des données ferroélectriques.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre a été consacré à l'investigation des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques d'un film de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 orienté (110) et dopé au niobium. La manipulation des domaines ferroélectriques ainsi que la mesure de cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux enregistrés au moyen de la microscopie à force atomique en mode piézoréponse, nous ont permis de confirmer qu'il est possible d'induire des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques au sein d'une phase à structure pyrochlore contrainte géométriquement.

1. Venimadhav, A., I. Chaitanyalakshmi, M.S. Hegde *Electrical transport properties of RNiO_3 ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) Epitaxial Thin Films*. Condensed Matter Materials Science, 2000.
2. García-Muñoz, J.L., J. Rodríguez-Carvajal, P. Lacorre, J.B. Torrance, *Neutron-diffraction study of RNiO_3 ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) : Electronically induced structural changes across the metal-insulator transition*. Physical Review B, 1992. **46**(8): p. 4414-4425.
3. Satyalakshmi, K.M., R.M. Mallya, K.V. Ramanathan, X.D. Wu, B. Brainard, D.C. Gautier, N.Y. Vasanthacharya, M.S. Hegde, *Epitaxial metallic LaNiO_3 thin films grown by pulsed laser deposition*. Applied Physics Letters, 1993. **62**(11): p. 1233-1235.
4. Herzog, R.F.K., F.P. Viehböck, *Ion Source for Mass Spectrography*. Physical Review, 1949. **76**(6): p. 855-856.
5. Pocuca, M., G. Brankovic, Z. Brankovic, D. Vasiljevic-Radovic, D. Poleti, *Optimization of processing parameters for preparation of LaNiO_3 thin films from the citrate precursors*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(2-3): p. 1083-1086.
6. Kuo, D.H., C.Y. Chou, Y.K. Kuo, *Phase Stabilization of a LaNiO_3 Perovskite and the Electric Resistivity of its A/B-Site Substituted, Ni-Deficient $\text{La}(\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.3})\text{O}_3$ Modifiers*. International journal of ceramic technology, 2010. **7**(2): p. 217-225.
7. Kim, H., J.H. Kim, W.K. Choo, *Ferroelectric properties of PZT films on LaNiO_3 bottom electrode deposited under different oxygen partial pressure*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**(12): p. 2253-2256.
8. Pedrotti, P.W. *Antonj van Leeuwenhoek "Father of Microbiology"*. 2009; Available from: <http://www.vanleeuwenhoek.com/>.
9. Binnig, G., H. Rohrer, *Scanning tunneling microscopy*. Helvetica Physica Acta, 1982. **55**(6): p. 726-735.
10. Binnig, G., H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Physical Review Letters, 1982. **49**(1): p. 57-61.
11. Binnig, G., C.F. Quate, C. Gerber, *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters, 1986. **56**(9): p. 930-933.
12. Ruger, D., P.K. Hansma, *Atomic force microscopy*. Physics Today, 1990. **43**: p. 23-30.
13. Ohnesorge, F., G. Binnig, *True Atomic Resolution by Atomic Force Microscopy Through Repulsive and Attractive Forces*. Science, 1993. **260**(5113): p. 1451-1456.
14. Ferri, A., *Caractérisation à l'échelle nanométrique de couches minces ferroélectriques de PMN-PT et de PLZT par microscopie à force piézoélectrique*, 2008, Université d'Artois Lens
15. Legrand, C., *Caractérisation de couches minces de Titano-Zirconate de Plomb (PZT) par des modes électriques de la microscopie à champ proche*, 2006, Thèse Université d'Artois Lens.
16. Shao, Z., *Les nouveaux systèmes ferroélectriques $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) : synthèse, caractérisations structurales et mesures électriques sur céramiques et couches minces*, 2010, Université Lille 1. p. 207.
17. Horcas, I., R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, *WSxM : A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*. Review of Scientific Instruments, 2007. **78**: p. 013705.

18. Saitzek, S., G. Guirleo, F. Guinneton, L. Sauques, S. Villain, K. Aguir, C. Leroux, J.R. Gavarrí, *New thermochromic bilayers for optical or electronic switching systems*. Thin Solid Films, 2004. **449**(1-2): p. 166-172.
19. Shao, Z., S. Saitzek, P. Roussel, M. Huvé, R. Desfeux, O. Mentré, F. Abraham, *An easy sol-gel route for deposition of oriented $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln =La, Nd) films on SrTiO_3 substrates*. Journal of Crystal Growth, 2009. **311**(16): p. 4134-4141.
20. Franke, K., M. Weihnacht, *Evaluation of electrically polar substances by electric scanning force microscopy. Part I : Measurement signals due to maxwell stress*. Ferroelectrics Letters Section, 1995. **19**(1-2): p. 25-33.
21. Gruverman, A., A. Kholkin, A. Kingon, H. Tokumoto, *Asymmetric nanoscale switching in ferroelectric thin films by scanning force microscopy*. Applied Physics Letters, 2001. **78**(18): p. 2751-2753.
22. Tybell, T., C.H. Ahn, J.M. Triscone, *Control and imaging of ferroelectric domains over large areas with nanometer resolution in atomically smooth epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin films*. Applied Physics Letters, 1998. **72**(12): p. 1454-1456.
23. Ahn, C.H., T. Tybell, L. Antognazza, K. Char, R.H. Hammond, M.R. Beasley, O. Fischer, J.M. Triscone, *Local, Nonvolatile Electronic Writing of Epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3$ Heterostructures*. Science, 1997. **276**(5315): p. 1100-1103.
24. Shi H., S.H., J. Moon, J. JU, *Read/write mechanisms and data storage system using atomic force microscopy and MEMS technology*. Ultramicroscopy, 2002. **91**(1-4): p. 103-110.
25. Tybell, T., P. Paruch, T. Giamarchi, J.M. Triscone *Domain wall creep in epitaxial ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.08})\text{O}_3$ thin films*. Phys. Rev. Lett., 2002. **89**(9): p. 097601.
26. Desfeux, R., C. Legrand, A. Da Costa, D. Chateigner, R. Bouregba, G. Poullain, *Correlation between local hysteresis and crystallite orientation in PZT thin films deposited on Si and MgO substrates*. Surface Science, 2006. **600**(1): p. 219-228.
27. Nanamatsu, S., M. Kimura, K. Doi, S. Matsushita, N. Yamada, *A new ferroelectric : $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$* . Ferroelectrics, 1974. **8**(1): p. 511-513.
28. Kimura, M., S. Nanamatsu, T. Kawamura, S. Matsushita, *Ferroelectric, Electrooptic and Piezoelectric Properties of $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Single Crystal*. Jpn. J. Appl. Phys., 1974. **13**(9): p. 1473-1474.
29. Havelia, S., S. Wang, K.R. Balasubramaniam, P.A. Salvador, *Thin film synthesis and structural characterization of new kinetically preferred polymorph in the $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Re = La-Y) family*. Cryst. Growth Des., 2009. **9**: p.4546-4554.
30. Desfeux, R., A. Ferri, C. Legrand, L. Maes, A. Costa, G. Poullain, R. Bouregba, C. Soyer, D. Remiens, *Nanoscale investigations of switching properties and piezoelectric activity in ferroelectric thin films using piezoresponse force microscopy*. International Journal of Nanotechnology, 2008. **5**(6): p. 827-837.
31. Ferri, A., A. Da Costa, S. Saitzek, R. Desfeux, M. Detalle, G.S. Wang, D. Remiens, *Local piezoelectric hysteresis loops for the study of properties of $_{0.7}\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}_{0.3}\text{PbTiO}_3$ thin films : bottom electrode dependence and film thickness effect*. Ferroelectrics, 2008. **362**: p. 21-29.

32. Hong, J., H.W. Song, S. Hong, H. Shin, K. No, *Fabrication and investigation of ultrathin, and smooth $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ films for miniaturization of microelectronic devices*. Journal of Applied Physics, 2002. **92**(12): p. 7434-7441.
33. Lee, J.H.e.a., *A strong ferroelectric ferromagnet created by means of spin–lattice coupling*. Nature, 2011. **476**(114): p. 954-958.
34. Detalle, M., G. Wang, D. Rémiens, P. Ruterana, P. Roussel, B. Dkhil, *Comparison of structural and electrical properties of PMN-PT films deposited on Si with different bottom electrodes*. Journal of Crystal Growth, 2007. **305**(1): p. 137-143.
35. Detalle, M., *Élaboration et caractérisations de films ferroélectriques relaxeurs de PMN-PT : intégration sur silicium et applications MEMS*, 2008, Université des Sciences et Technologies Lille.
36. Quignon, S., *Synthèse et caractérisations de couches minces de matériaux piézoélectriques sans plomb*, 2013, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis.
37. Zhang, F.X., J. Lian, U. Becker, R.C. Ewing, L.M. Wang, J. Hu, S.K. Saxena, *Structural change of layered perovskite $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ at high pressures*. Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**(2): p. 571-576.
38. Atuchin, V.V., T.A. Gavrilova, J.C. Grivel, V.G. Kesler, *Electronic structure of layered titanate $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$* . Surface Science, 2008. **602**(19): p. 3095-3099.

Conclusion Générale

La recherche de nouvelles phases multifonctionnelles à structure pérovskite en feuillets présentant un faible impact écologique a été l'objectif de notre travail. Pour cela, nous nous sommes tout d'abord intéressés aux solutions solides $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ et $La_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$ sous forme massive que nous avons caractérisées structurellement, déterminant ainsi les limites de solubilité des pérovskites en feuillets et leurs propriétés luminescentes. Ensuite, nous nous sommes focalisés sur l'élaboration de films minces de $Ln_2B_2O_7$ avec $B = Ti$ ou Zr par ablation laser pulsé. Durant ce travail, nous avons pu révéler les nouvelles limites de stabilité de la structure pérovskite en feuillets en fonction de la nature du substrats choisi. Le caractère piézoélectrique/ferroélectrique de ces films a été sondé à l'échelle locale par microscopie à force piézoélectrique.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente un état de l'art concernant les grandes familles de structures pérovskites en feuillets. Pour cela, le concept de structure pérovskite a été introduit à partir de la présentation de la structure pérovskite idéale ABO_3 . Nous avons ensuite brièvement présenté les grandes familles de structures pérovskites en feuillets, que sont les phases Dion-Jacobson, les phases Ruddlesden-Popper ou encore les phases Aurivillius, avant de conclure par une description détaillée de la famille des composés $A_nB_nO_{3n+2}$ pour lesquels $n = 1$ à 6 . À l'issue de cela, nous avons exposé les propriétés structurales et physiques des oxydes $A_2B_2O_7$ ($n = 4$) qui sont au centre de nos travaux de recherche. Nous avons ainsi réalisé une étude bibliographique au travers de laquelle nous avons répertorié les différentes méthodes de préparation employées par le passé pour l'obtention de ce type de composé, à la fois sous forme massive ou bien encore en couche mince. Par ailleurs, les principales propriétés de ces oxydes $A_2B_2O_7$ ont également été abordées, telles que : la piézoélectricité, la ferroélectricité, la photocatalyse ou la luminescence... Ces nombreuses propriétés dont disposent les oxydes $A_2B_2O_7$ soulignent incontestablement leur caractère multifonctionnel.

Le second chapitre a été consacré à l'étude à l'état massif des oxydes $Ln_2B_2O_7$ avec $Ln =$ lanthanide et $B = Ti ; Zr$. Cette étude nous a été indispensable afin de définir précisément le protocole de synthèse par réaction solide-solide à employer afin de préparer les cibles de $Ln_2Ti_2O_7$. Ces cibles ont été employées par la suite lors de l'élaboration des films minces de $Ln_2Ti_2O_7$ par ablation laser pulsé. Des caractérisations structurales par diffraction de rayons X ont été réalisées et ont mis en évidence que les oxydes $Ln_2Ti_2O_7$ présentent deux types de structures cristallographiques dont la stabilité évolue en fonction du rapport des rayons ioniques $r(Ln^{3+})/r(Ti^{4+})$. Par ailleurs des études spectroscopiques menées par spectrométrie Raman ont également montré que ces oxydes présentent des propriétés de luminescence dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Nous avons ensuite réalisé une étude structurale portant sur les solutions solides du type $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ qui nous

a permis de définir la limite de solubilité de telles solutions solides à structures pérovskites en feuillets. Les propriétés de luminescences de ces solutions solides ont été investiguées par spectrofluorimétrie. Notre intérêt pour ces solutions solides est double. La substitution du site Ln^{3+} peut s'avérer particulièrement intéressante *i)* pour l'élaboration de nouvelles phases ferroélectriques sans plomb et *ii)* pour l'élaboration de nouveaux systèmes luminophores. Enfin, ce second chapitre a été l'occasion d'aborder la possibilité de substituer les ions titanes (IV) par des ions zirconium (IV). Cette substitution est particulièrement intéressante *i)* du point de vue des propriétés ferroélectriques, par analogie avec le composé $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ et *ii)* du point de vue de l'étude des propriétés ferroélectriques au sein de phases à structure pyrochlore géométriquement contrainte. Nous avons exploré ce dernier point en proposant un protocole de synthèse qui permet la préparation du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ à l'état massif par la réaction solide-solide, mais également par la méthode sol-gel.

Le troisième chapitre de cette thèse a été consacré à l'élaboration de films minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ par ablation laser pulsé. Pour cela, nous avons dans un premier temps étudié le cas de films minces du composé $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de SrTiO_3 orientés (100) et (110), pour lesquels nous avons optimisé les différents paramètres de synthèse, que sont : la pression en oxygène introduite au cœur de l'enceinte pendant le dépôt et après le dépôt, la température du substrat, mais aussi le nombre d'impulsions laser ou bien encore la nature et l'orientation du substrat. Par ailleurs une étude structurale fine de ces films a pu être réalisée par diffraction de rayons X haute résolution et par microscopie électronique haute résolution et a permis d'élucider le mode de croissance des films de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Les conditions de synthèse établies ont ensuite été étendues aux composés La_2 - et $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à structure pérovskite en feuillets. Le cas particulier du composé $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ qui requiert des conditions de synthèse spécifiques a également été abordé. Pour finir, des films minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$ et Eu ont été réalisés sous pression réduite, ce qui nous a permis de mettre en évidence la possibilité de stabiliser des phases du type $\text{LnTiO}_{3+\delta}$.

Le quatrième chapitre a été consacré à la détermination des conditions de synthèse et des propriétés structurales des films minces de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à structure pérovskite en feuillets déposés sur des substrats de SrTiO_3 et de LaAlO_3 orientés (110). En effet, nous avons montré que ce composé présente une structure pyrochlore/cubique à l'état massif mais qu'il peut être stabilisé en couche mince dans la phase α monoclinique/ferroélectrique. Nos investigations se sont ainsi portées sur l'ensemble de la famille $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}$ à Lu) pour laquelle la limite de stabilité a pu être définie. Pour conclure ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'élaboration par la méthode sol-gel de films minces de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ déposés sur des substrats de SrTiO_3 (110). La caractérisation structurale approfondie de ces films a également été discutée.

Le cinquième et dernier chapitre de ce manuscrit conclut ce travail de recherche par l'investigation des propriétés piézoélectriques/ferroélectriques des films minces de $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$

synthétisés durant cette thèse. Les caractérisations des propriétés électriques requièrent l'utilisation d'une électrode inférieure conductrice. Nous avons pour cela suivi deux options : *i*) l'utilisation de substrats commerciaux de SrTiO_3 dopés au niobium et *ii*) l'utilisation de substrats de LaAlO_3 recouverts d'une électrode de LaNiO_3 . Le mode de synthèse permettant la préparation de l'électrode de LaNiO_3 a ainsi été présenté et l'interface électrode-film a fait l'objet d'une étude approfondie grâce à la technique ToF-SIMS. Des mesures électriques menées essentiellement à l'échelle locale par microscopie à force piézoélectrique confirment sans ambiguïté le caractère ferroélectrique de la phase α monoclinique, lorsque celle-ci est obtenue *i*) pour des films minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ usuels à structure pérovskite en feuillets, *ii*) pour des films de $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ métastables et *iii*) lors du dépôt d'un film de $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur un substrat de LaAlO_3 orienté (110) recouvert d'une électrode de LaNiO_3 . Enfin, la caractérisation à l'échelle locale des propriétés piézoélectriques/ferroélectriques des films de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ a mis en évidence qu'il est possible d'induire ces propriétés dans ces derniers à partir d'une phase à structure pyrochlore géométriquement contrainte.

L'ensemble des résultats présentés dans ce manuscrit a permis de démontrer le caractère ferroélectrique des structures pérovskites en feuillets sous forme de films minces. Les contraintes induites par le substrat dans le film ont également montré que la stabilité de cette structure peut être étendue vers différentes phases $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ selon la nature du substrat utilisé, tout en conservant les propriétés ferroélectriques. Ce travail a également montré que des structures pyrochlore frustrées géométriquement (perdant leur symétrie cubique idéale) peuvent présenter également des propriétés ferroélectriques. Les valeurs de champ coercitif, de polarisation rémanente, de polarisation à saturation restent à entreprendre par des mesures complémentaires. Les études menées durant ce travail de thèse ont également montré que ces matériaux peuvent présenter de nombreux débouchés applicatifs. Par exemple : dans l'aéronautique spatiale, où les matériaux sont souvent soumis à des milieux extrêmes (température de Curie élevée) ; dans l'industrie automobile pour l'élaboration d'actionneurs piézoélectriques pouvant également fonctionner à haute température ; dans l'industrie de la nano-électronique, leur résistance à l'amorphisation durant l'étape de nanostructuration peut s'avérer être un atout pour les constructeurs. Pour conclure, leurs propriétés de luminescence ou de photocatalyse représentent un fort potentiel applicatif pour l'industrie.

Ce travail de thèse ouvre donc la voie vers de nombreuses perspectives. En effet, l'intérêt de la communauté scientifique s'oriente fortement vers le couplage au sein d'un même matériau de plusieurs propriétés spécifiques. À ce titre, les composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, dont le caractère multifonctionnel a pu être souligné dans ce manuscrit, constituent des candidats de choix pouvant intervenir au sein de nombreux domaines d'applications. En effet, ces composés peuvent être utilisés pour la fabrication de composants piézo-luminescents. Par ailleurs, en raison de leur résistance élevée à l'irradiation, une autre voie possible pour ces films consiste à les nanostructurer afin qu'ils soient utilisés en milieux extrêmes dans des nanodispositifs pour la récupération d'énergie par effet piézoélectrique.

Liste des publications

- Ferroelectricity in $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Thin Films with a Frustrated Pyrochlore-Type Structure. Saitzek, S., Z. Shao, A. Bayart, A. Ferri, M. Huvé, P. Roussel, R. Desfeux, *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2, 4037-4043. DOI : [10.1039/C4TC00207E](https://doi.org/10.1039/C4TC00207E)
- Microstructure and Nanoscale Piezoelectric/Ferroelectric Properties in $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Pr and Nd) Oxide Thin Films Growth by Pulsed Laser Deposition. A. Bayart, S. Saitzek, A. Ferri, R. Pouhet, M.-H. Chambrier, P. Roussel, R. Desfeux, *Thin Solid Films, Issue E-MRS Oxide Thin Films IV*, 2014, 553, 71-75. DOI : [10.1016/j.tsf.2013.11.036](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.036)
- Microstructural Investigations and Nanoscale Ferroelectrics Properties in Lead-Free $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Thin Films Growth on SrTiO_3 Substrates by Pulsed Laser Deposition. A. Bayart, S. Saitzek, M.-H. Chambrier, Z. Shao, A. Ferri, M. Huvé, R. Pouhet, A. Tebano, P. Roussel, R. Desfeux, *CrystEngComm*, 2013, 15, 4341-4350. DOI : [10.1039/C3CE40256H](https://doi.org/10.1039/C3CE40256H)
- Fabrication of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Nanostructures by Focused Ga^{3+} Ion Beam and Characterization by Piezoresponse Force Microscopy. G. Declercq, A. Ferri, Z. Shao, A. Bayart, S. Saitzek, R. Desfeux, D. Deresmes, D. Troadec, J. Costecalde, D. Rémiens, *IEEE Applications of Ferroelectrics*, 2012, 1-3. DOI : [10.1109/ISAF.2012.6297772](https://doi.org/10.1109/ISAF.2012.6297772)

Liste des communications orales

- Études structurale et des propriétés de luminescence des solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec Ln = Pr, Sm, Eu et Er. A. Bayart, S. Saitzek, J.F. Blach, R. Desfeux, Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs (JNOEJC 2014), 23-24 Juin 2014 Villeneuve d'Ascq, France.
- Structural characterization and evidence of ferroelectricity in metastable $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films growth by pulsed laser deposition. S. Saitzek, A. Bayart, M.H. Chambrier, A. Ferri, M. Huvé, P. Roussel, R. Desfeux, 19th International Vacuum Congress (ICV-19), 9-13 Septembre 2013 Paris, France.
- Investigations des propriétés structurales et piézo-ferroélectriques de nouvelles couches minces du type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposées par ablation laser pulsé. A. Bayart, S. Saitzek, A. Ferri, R. Pouhet, Z. Shao, M.H. Chambrier, P. Roussel, R. Desfeux, Journées Nord-Ouest des Jeunes Chercheurs (JNOEJC 2013), 27-28 Juin 2013 Le Havre, France.

- Synthesis, structural investigation and piezo-ferroelectrics characterisation of new lead free thin films of $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln= La, Ce, Pr and Nd) elaborated by pulsed laser deposition. [A. Bayart](#), S. Saitzek, A. Ferri, R. Pouhet, Z. Shao, M.H. Chambrier, P. Roussel, R. Desfeux, European Materials Research Society (E-MRS 2013) Spring Meeting, 28-30 Mai 2013 Strasbourg, France.

- Caractérisations structurales et piézo-ferroélectriques locales de couches minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ déposées par ablation laser pulsé. [A. Bayart](#), S. Saitzek, A. Ferri, R. Pouhet, Z. Shao, M.H. Chambrier, P. Roussel, R. Desfeux, Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs (JNOEJC 2012), 7-8 Juin 2012 Villeneuve d'Ascq, France.

- Caractérisations des propriétés électriques locales de nano-plots piézoélectriques de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ par microscopie à force atomique. [A. Bayart](#), G. Declercq, A. Ferri, Z. Shao, S. Saitzek, J. Costecalde, D. Deresme, D. Troadec, D. Rémiens, R. Desfeux, Journées de Caractérisation Micro-ondes et Matériaux (JCMM 2012), 28-30 Mars 2012 Chambéry, France.

- Caractérisation électrique locale de nano-plots piézoélectriques de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ par microscopie à force atomique. [A. Bayart](#), G. Declercq, A. Ferri, Z. Shao, S. Saitzek, J. Costecalde, D. Deresme, D. Troadec, D. Rémiens, R. Desfeux, Forum de Microscopie à Sonde Locale, 12-16 Mars St Jacut de la Mer, France.

Liste des communications par affiches

- Effect of focused Ga^{3+} ion beam etching on nanostructured $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ piezoelectric thin films. [A. Bayart](#), A. Ferri, S. Saitzek, Z. Shao, G. Declercq, J. Costecalde, D. Rémiens, D. Deresmes, D. Troadec, R. Desfeux, 19th International Vacuum Congress (ICV-19), 9-13 Septembre 2013 Paris, France.

- Caractérisations structurales et piézo-ferroélectriques de couches minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ élaborées par ablation laser pulsé. [A. Bayart](#), S. Saitzek, A. Ferri, R. Pouhet, Z. Shao, M.H. Chambrier, P. Roussel, R. Desfeux, Forum de Microscopie à Sonde Locale, 12-16 Mars St Jacut de la Mer, France ; Journées de Caractérisation Micro-ondes et Matériaux (JCMM 2012), 28-30 Mars 2012 Chambéry, France.

Résumé

Cette thèse porte sur la synthèse et la caractérisation de nouvelles phases d'oxydes multifonctionnels de la famille $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ avec $\text{Ln} = \text{lanthanide}$, $\text{B} = \text{Ti} ; \text{Zr}$. Ces oxydes présentent de nombreuses propriétés : photocatalytiques, ferroélectriques, piézoélectriques, de luminescence... Sous forme massive, des solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{TiO}_7$ avec $\text{Ln} = \text{Pr}$ à Lu et $\text{La}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$ ont été synthétisées par réaction solide-solide. L'étude portant sur la substitution du site Ln a permis de déterminer les limites de stabilité de la phase pérovskite en feuillets en fonction de la nature du lanthanide. Des analyses menées par spectrométrie Raman, ainsi que par spectrofluorimétrie ont mis en évidence des propriétés de luminescence dans les solutions solides $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{TiO}_7$ et $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{TiO}_7$, suggérant ainsi la possibilité d'utiliser ces composés pour la fabrication de nouveaux systèmes luminophores. Des couches minces de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ont été élaborées par ablation laser pulsé, puis caractérisées par diffraction de rayons X haute résolution et par microscopie électronique à transmission haute résolution. Les nouvelles limites de stabilité des films minces à structure pérovskite en feuillets ont pu être déterminées dans le cas de dépôts réalisés sur des substrats de SrTiO_3 et LaAlO_3 orientés (100) et (110). Le caractère piézoélectrique/ferroélectrique des films de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cristallisés dans la phase α monoclinique a été confirmé à l'échelle locale par la microscopie à force piézoélectrique. Enfin, nous avons montré que la croissance épitaxiale d'un film de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ déposé sur SrTiO_3 -(110) pouvait conduire à l'existence de la ferroélectricité en raison d'une structure pyrochlore géométriquement frustrée et la perte de la symétrie cubique. Ces résultats prometteurs font de ces composés $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ des candidats de premier choix en vue du développement de nouvelles phases oxydes multifonctionnelles. De plus, l'absence de plomb au sein de ces structures, ainsi que leur formidable résistance à la température et à l'irradiation ouvrent des perspectives intéressantes quant à l'utilisation de ces matériaux dans les équipements électroniques et en milieux extrêmes.

Mots clés : $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, solution solide, pérovskite en feuillets, luminescence, couche mince, ablation laser pulsé, diffraction de rayons X haute résolution, cartographie du réseau réciproque, piézoélectrique, ferroélectrique, microscopie à force atomique (AFM), microscopie à force piézoélectrique (PFM).

Abstract

This thesis focuses on the synthesis and characterization of new multifunctional $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ oxides phases with $\text{Ln} = \text{lanthanide}$, $\text{B} = \text{Ti, Zr}$. These oxides possess many properties, including photocatalysis, ferroelectricity, piezoelectricity and luminescence. In bulk form, solid solutions of $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ with $\text{Ln} = \text{Pr to Lu}$ and $\text{La}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$ were synthesis by solid-solid reaction. Study on the Ln site substitution highlighted the limits of stability of the layered perovskite depending on the nature of the lanthanide. Analysis carried out by Raman spectroscopy and spectrofluorimetry also permit the detection of luminescence in $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ solid solutions, suggesting the possibility to use such compounds for fabrication of new phosphor systemes. $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films were grown by pulsed laser deposition, and characterized by high resolution X-rays diffraction and high resolution transmission electron microscopy. The new limits of stability of films with layered perovskite structure have been determined in the case of samples grown on (100)- and (110)-oriented SrTiO_3 and LaAlO_3 substrates. The piezoelectric/ferroelectric properties of $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films crystallized in the monoclinic α phase were confirmed at the local level by piezoelectric force microscopy measurements. Finally, we have shown the the epitaxial growth of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ films deposited on (110)-oriented SrTiO_3 substrate can induce ferroelectricity for geometrically frustrated pyrochlore structure with the loss of cubic symmetry. These interesting results make $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ compounds promising candidates for the development of new multifunctional oxides. Moreover, the absence of lead in these structures and their resistance to the temperature and irradiation open interesting perspectives for the use of such materials in electronic equipments and in extreme environments.

Keywords : $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, solid solution, layered perovskite structure, luminescence, thin film, pulsed laser deposition, high resolution X-rays diffraction, reciprocal space mapping, piezoelectric, ferroelectric, atomic force microscopy (AFM), piezoelectric force microscopy (PFM).