UNIVERSITÉ DE TOURS

ÉCOLE DOCTORALE : EMSTU

Laboratoire GREMAN – Groupement de recherche Matériaux Microélectronique Acoustique Nanotechnologies – UMR 7347

THÈSE présentée par :

Meriem CHETTAB

soutenue le : **18 mars 2022**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Tours**

Discipline/ Spécialité : Science des matériaux

Exploration en couches minces de nouveaux oxydes multi-ferroïques à base de titanates de nickel $NiTiO_3$

THÈSE dirigée par :

M. LAFFEZ Patrick	Professeur, Université de Tours

Co-encadrée par :

M. SIMON Quentin	Maître de conférences, Université de Rennes

RAPPORTEURS :

Mme. BESLAND Marie-Paule	Directrice de recherche, Université de Nantes
M. POULLAIN Gilles	Professeur, Université de Caen Normandie

JURY :

Mme. DEMANGE Valérie	Chargée de recherche HDR, Université de Rennes
Mme. THOMANN Anne-Lise	Directrice de recherche, Université d'Orléans
Mme. BESLAND Marie-Paule	Directrice de recherche, Université de Nantes
M. POULLAIN Gilles	Professeur, Université de Caen Normandie
M. LAFFEZ Patrick	Professeur, Université de Tours
M. SIMON Quentin	Maître de conférences, Université de Rennes

Remerciements :

Cette thèse s'est déroulée au Laboratoire GREMAN sur le site de l'IUT de Blois. Une thèse est un travail de longue haleine dont l'aboutissement se fait par la contribution de nombreuses personnes. Dans ces quelques lignes, je tiens à exprimer ma profondes gratitude à tous ceux qui ont pu contribuer de près ou de loin à ce travail et à toutes ces rencontres qui ont fait la richesse de cette expérience tant d'un point de vue professionnel que personnel. Je tiens aussi à m'excuser d'avance si j'ai oublié des personnes entre les lignes car ce travail et la liste des personnes qui y ont contribué ne se résument pas en quelques paragraphes.

Tout d'abord je tiens à remercier mon directeur de thèse **Pr. Patrick LAFFEZ** pour la confiance qu'il m'a accordé tout au long de mes années de thèse. Je le remercie pour ses qualités humaines et l'efficacité avec laquelle il a encadré cette thèse et aussi sa présence à chaque fois que j'en ai besoin malgré ses lourdes charges administratives. Je remercie également mon encadrant **Dr. Quentin SIMON** pour son suivi quotidien avec enthousiasme et énergie. Sa disponibilité dans les moments les plus importants. Durant ces années Quentin a été un repère scientifique et humain sans lequel ce travail n'aurait pas pu s'achever.

Je souhaite remercier chaleureusement les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail et m'avoir consacré de leur temps. Je remercie **Dr. Anne-Lise THOMMAN** d'avoir présidé le jury. Je remercie **Pr. Gilles POULLAIN** et **Dr. Marie-Paule BESLAND** pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture et l'évaluation de ma thèse. Je remercie **Dr. Valérie DEMANGE** pour la lecture attentive de cette thèse. Je la remercie également pour sa contribution active aux résultats obtenus à travers une collaboration qui a enrichi le contenu de ma thèse et mes compétences.

Un grand merci à toutes ces rencontres scientifiques qui m'ont tellement apportées à travers les multiples collaborations et les échanges scientifiques qui ont eu lieu. Je remercie **Frédérick DORVEAU** et **Bruno PIGNON**, **Jean-Luc BERGER** et **Franck LUCAS** pour leurs aide et leur réactivité face aux problèmes techniques que j'ai pu rencontrer à l'IUT. Je remercie notre spécialiste du Raman, **Mustapha ZAGHRIOUI** pour son investissement dans la caractérisation de mes échantillons ainsi que pour ses discussions, ses explications scientifiques ainsi que ses réponses à toute les questions que je lui ai posée. Je remercie **Damien VALENTE** qui avec sa persévérance après des essaies innombrables, a réussi à réaliser les découpes TEM. Je remercie **Richard RETOUX** et **Oleg LEBEDEV** qui se sont investis dans la caractérisation TEM des structures étudiées. Je remercie **Cécile AUTRET**, **Béatrice NEGULESCU**, **Kevin NADAUD**, **Micka BAH** et **vinh**

TAPUHOC de m'avoir aidé pour effectuer des expériences sur les sites du GREMAN. Je remercie l'apport de **Nathalie VIART** et **Christophe LEFEVRE** pour leur investissement dans les mesures magnétiques et les caractérisations REXS qui ne sont pas présenté dans cette thèse mais dont l'apport est fondamental pour répondre à la question de la structure cristallographique obtenue dans ce travail.

Je remercie également tous les collègues que j'ai côtoyé quotidiennement et qui pour moi étaient une deuxième famille. Mes collègue du GREMAN : **Isabelle**, **Fabien**, **Nathalie**, **Guillaume**, **Franck**, **Lucile**, **Hicham**, **Nimbo**, **Etienne**, **Damien**, **Laurianne**, **Lionnel**… Sans oublier mes collègues de l'IUT : **Fano**, **Marie-Laure**, **Catherine**, **Emmanuel**, **Bruno V**, **Christine**, **Loïc**, **Marie-Carmen**, **Clément**, **Corrine, Marie**, **Marielle**, **Nathalie**, **Nelly**, **Silvain**, **Isabelle C** et **Jennifer**…

Une pensée spéciale à ces rencontres professionnelles qui se sont transformée en amitiés et qui au cours de ces années m'ont apporté soutien et bonne compagnie, je salue mes amies **Eliane**, **Tatiana** et **Marion**.

Pour finir, j'exprime ma gratitude à ma famille qui a cru en moi et soutenue en toutes circonstances. A **Hadjer**, **Karim**, **Louisa** et **Mina** qui malgré la distance ont su être présents et réconfortants. A **Weheb** et **Sarah** que je porte toujours dans mon cœur. Une pensée particulière à mon père **Wahid** avec son amour inconditionnel qui a toujours cru en moi et m'a poussé vers l'avant. A mon partenaire de vie **Frédérick.**

A toi, ce grand homme parti trop tôt. **Dadou** aucun jour ne s'écoule sans que je pense à toi. Merci d'avoir été un repère dans ce monde, d'avoir tant donné pour nous, ton amour et ta présence qui nous a fait grandir et évoluer. Tu seras à jamais dans mon cœur.

Table des matières

Introduction générale 4

Chapitre 1 : Introduction aux matériaux multiferroïques des systèmes isotypes à $LiNbO_3$ 7

1.1 Généralités sur les multiferroïques 9
1.1.1 Ordres ferroïques 9
1.1.1.1 Ordre magnétique 10
1.1.1.2 Ordre électrique 12
1.1.1.3 Ordre ferroélastique 15
1.1.2 Matériaux multiferroïques 16
1.1.2.1 Définition 16
1.1.2.2 Couplage entre ordres ferroïques 17
1.1.2.3 Etat de l'art 18
1.1.3 Challenges et perspectives 24
1.1.3.1 Multiferroïques intrinsèques et multiferroïques composites 24
1.1.3.2 Synthèse haute pression 26
1.1.3.3 Intérêt des couches minces 27
1.2 Les composés de structure Corindon, Ilménite et $LiNbO_3$ 28
1.2.1 Structures cristallographiques des composés ABO_3 28
1.2.1.1 Structure Corindon (CR) 30
1.2.1.2 Structure ilménite (IL) 31
1.2.1.3 Structure $LiNbO_3$ (LN) 32
1.2.2 Propriétés des composés ABO_3 de structure LN 34
1.2.2.1 Le composé $LiNbO_3$ 34
1.2.2.2 Etat de l'art sur les composés ABO_3 de structure LN 35
1.2.2.3 Les composés $MTiO_3$ (M = Mn, Fe, Co, Ni) 36
1.2.3 Le composé $NiTiO_3$ 41
1.2.3.1 Propriétés de $NiTiO_3$ en structure Ilménite 41
1.2.3.2 Propriétés de $NiTiO_3$ en structure $LiNbO_3$ 42
1.3 Conclusions 50

Chapitre 2 : Techniques expérimentales 52

2.1 Technique d'élaboration et mécanismes de croissance 54

2.1.1 Pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence 54
2.1.1.1 La pulvérisation cathodique 54
2.1.1.2 Le magnétron 55
2.1.1.3 La radiofréquence 56
2.1.2 Mécanismes de croissance des couches minces 58
2.1.2.1 Mécanismes de dépôts 58
2.1.2.2 Mécanismes de croissance 59
2.1.3 Procédure expérimentale 62
2.1.3.1 Dispositif expérimental 62
2.1.3.2 Protocole de dépôt 63
2.1.3.3 Optimisation de la composition 66
2.2 Techniques de caractérisations des couches minces 67
2.2.1 Réflectométrie de rayons X (RRX) 67
2.2.2 Diffraction de Rayons X (DRX) 68
2.2.2.1 Configuration Bragg Brentano 69
2.2.2.2 Configuration couches minces 70
2.2.3 Microscopies électroniques 74
2.2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB) 74
2.2.4.1 Etude de la composition par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) : 74
2.2.5 Microscopie électronique en transmission : 75
2.2.6 Spectroscopie Raman 75
2.3 Conclusions 76

Chapitre 3 : Dépôt à température ambiante sur Si (100) 77

3.1 Procédure de synthèse 79
3.2 Optimisation des conditions de dépôt de (Ni-Ti) 79
3.3 Optimisation de la température de recuit 83
3.4 Effet de la durée de recuit 88
3.5 Effet de la pression de travail 92
3.6 Conclusions 96

Chapitre 4 : Dépôt à hautes températures sur Si (100) 97

4.1 Conditions expérimentales 99

4.2 Influence de la température de dépôt 100
4.3 Influence de la pression de dépôt 105
4.4 Recuit post-dépôt 108
4.5 Influence de l'épaisseur de la couche 113
4.6 Caractérisations par microscopie électronique en transmission 115
4.7 Caractérisations diélectriques 118
4.8 Conclusions : 121

Chapitre 5 : Croissance de $NiTiO_3$ sur substrats de saphir 122

5.1 Description des substrats utilisés 124
5.2 Croissance de couches minces de $NiTiO_3$ sur substrats de saphir C 126
5.2.1 Dépôt sur substrat de saphir C à 1,5 Pa et 550°C 126
5.2.2 Caractérisations morphologiques et structurale par METHR 139
5.3 Influence de l'orientation du substrat sur l'orientation de $NiTiO_3$ 141
5.3.1 Dépôts à 550°C et 1,5 Pa : 141
5.3.2 Dépôts à 550°C et 0,5 Pa **:** Optimisation de l'épitaxie 143
5.4 Caractérisations diélectriques 144
5.5 Conclusion 150

Conclusions générales 156

Annexe…….. 160

Références……. 164

Introduction générale

Le développement des matériaux multiferroïques a suscité l'intérêt de la communauté scientifique ces dernières décennies [1–3] tant d'un point de vue fondamental [4–6] qu'applicatif. [7] L'explication de la coexistence d'ordres ferroïques (ferromagnétique, ferroélectrique et ferroélastique) qui semblent à première vue s'exclure mutuellement offre de nombreuses perspectives. [4,8,9] En effet, la coexistence de ces ordres en fait des matériaux de choix pour des applications multifonctionnelles ou à faible coût énergétique. Dans le cas d'absence de couplage entre les ordres ferroïques, on peut imaginer par exemple les intégrer dans des dispositifs de stockage de l'information à 4 bits (2 pour la polarisation et 2 pour l'aimantation), ce qui augmenterait la densité de stockage par unité de surface. Dans le cas de couplage entre les ordres, on peut imaginer également renverser l'aimantation par un champ électrique dans le cas d'un matériau magnétoélectrique. Par ailleurs, l'application d'un champ électrique étant moins énergivore que celle d'un champ magnétique, intégrer ces matériaux dans des dispositifs à aimantation tels que les MRAM serait approprié pour faire des dispositifs à faible consommation énergétique.

En 2008, Fennie établit des critères structuraux pour l'apparition de la propriété multiferroïque *i.e.* de la ferroélectricité et du ferromagnétisme faible. [5] Un des critères est que la structure soit non-centrosymétrique avec un cation magnétique. Parmi les candidats potentiels, les titanates $MTiO_3$ (M = Fe, Ni et Mn) sont suggérés. En effet cette famille de matériaux peut cristalliser sous les trois structures ilménite [10,11], corindon [12,13] et type-$LiNbO_3$. [14,15] La structure type-$LiNbO_3$ est non-centrosymétrique et permet l'existence de l'ordre ferroélectrique, c'est donc cette dernière qui pourrait donner des titanates multiferroïques.

Dans la littérature différentes stratégies ont été adoptées pour stabiliser des phases non-centrosymétriques. Parmi ces stratégies, la contrainte est un exemple courant. Afin de générer de la contrainte, le recours à une technique de synthèse appropriée est indispensable. Parmi les synthèses générant de la contrainte on peut citer les synthèses sous hautes températures et hautes pressions [16–18] ainsi que la structuration en couches minces. [19,20] En effet ces deux techniques ont fait leurs preuves pour stabiliser des structures métastables. Dans cette thèse nous visons à stabiliser les titanes de nickel $NiTiO_3$ de structure type-$LiNbO_3$ en couches minces déposés par pulvérisation cathodique. Nous cherchons à stabiliser les phases

métastables en mettant à profit les contraintes résiduelles et/ou épitaxiales générées par les substrats sur les films déposés.

Ce manuscrit se divise en 5 chapitres.

Le premier chapitre présente l'intérêt des couches minces des titanates de nickel. Pour ce faire, une première partie est consacrée aux ordres ferroïques ainsi qu'à la définition d'un multiferroïque. Ensuite, un bref état de l'art ainsi que les différentes classes de multiferroïques sont développés pour aborder par la suite l'intérêt de la structuration en couches minces. La fin de ce chapitre est consacrée au composé $NiTiO_3$, ses propriétés structurales, ainsi que la structure d'intérêt (type-$LiNbO_3$) et une stratégie pour la stabiliser.

Le second chapitre est dédié aux techniques expérimentales pour la synthèse et la caractérisation des couches minces de $NiTiO_3$. Une première partie aborde la technique de croissance des films minces ; à savoir la co-pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence ainsi que les modes de croissances des films minces. La deuxième partie aborde les techniques de caractérisations structurales et morphologiques utilisées dans cette thèse.

Les trois chapitres restants présentent les résultats expérimentaux obtenus pour la croissance de couches minces de $NiTiO_3$ sur différents substrats. Dans un premier objectif nous avons cherché à déterminer les conditions de synthèse de $NiTiO_3$ dans sa structure l'ilménite (IL) qui est la plus stable (chapitre 3). Puis nous avons cherché à stabiliser la structure métastable de type $LiNbO_3$ (LN) en utilisant successivement la contrainte résiduelle (chapitre 4) puis la contrainte épitaxiale (chapitre 5).

Dans le chapitre 3 nous avons effectué plusieurs séries de dépôt à température ambiante sur substrats de silicium et sous atmosphère inerte (Ar). Le dépôt est suivi d'un recuit *ex situ* sous air pour synthétiser les phases $NiTiO_3$. L'optimisation des conditions de recuit ainsi que l'effet de la pression sur les structures cristallines ilménite des couches minces y sont présentés.

Dans le chapitre 4, les dépôts se font à hautes températures sur des substrats de silicium et sous atmosphère réactive (Ar + O_2) permettant une synthèse *in situ* des phases $NiTiO_3$, en essayant de mettre à profit les contraintes résiduelles pour tenter de stabiliser la phase de type LN. L'influence de différents paramètres de synthèse tels que la température du substrat, la pression de dépôt et le recuit *ex situ* sur la structure des films minces obtenus est étudiée ainsi que la texturation de ces films.

Dans le chapitre 5, les dépôts se font sur substrats monocristallins (saphir) à hautes températures et sous atmosphère réactive (Ar + O_2) en visant une croissance epitaxiale. L'influence de l'orientation du substrat sur l'orientation de la couche mince y est investiguée. Une optimisation des conditions de dépôts est effectuée. Ceci vise à améliorer l'orientation de la couche mince de $NiTiO_3$. Une étude détaillée de la structure cristalline et microscopique des films y est présentée. Des caractérisations préliminaires des paramètres diélectriques dans le plan des films y sont également abordées.

Enfin, une conclusion générale nous permettra d'avancer quelques perspectives à la suite de ces travaux.

Chapitre 1 : Introduction aux matériaux multiferroïques des systèmes isotypes à $LiNbO_3$

Ce chapitre aborde l'état de l'art des matériaux multiferroïques et plus particulièrement l'intérêt des couches minces des titanates de nickel. Afin de présenter l'intérêt de ce matériau nous avons constitué une première partie qui introduit les notions d'ordres ferroïques et la définition d'un matériau multiferroïque. Un bref état de l'art de ces matériaux ainsi que les différentes classes de matériaux multiferroïques y sont développés. Nous finirons cette partie par la présentation de l'intérêt de structuration en couches minces.

La deuxième partie est consacrée à $NiTiO_3$ ainsi qu'à ses propriétés structurales. Nous allons définir les structures cristallines adoptées par $NiTiO_3$ dans un premier temps puis nous focaliser sur la structure d'intérêt pour ce matériau à savoir la structure type-$LiNbO_3$. Cette partie se clôturera avec les propriétés physico-chimiques de $NiTiO_3$ en structure ilménite et en structure type-$LiNbO_3$.

Chapitre 1 : Introduction aux matériaux multiferroïques des systèmes isotypes à $LiNbO_3$ 7

1.1 Généralités sur les multiferroïques 9
1.1.1 Ordres ferroïques 9
1.1.1.1 Ordre magnétique 10
1.1.1.1.1 Ordre ferromagnétique 11
1.1.1.1.2 Ordre antiferromagnétique 12
1.1.1.2 Ordre électrique 12
1.1.1.3 Ordre ferroélastique 15
1.1.2 Matériaux multiferroïques 16
1.1.2.1 Définition 16
1.1.2.2 Couplage entre ordres ferroïques 17
1.1.2.3 Etat de l'art 18
1.1.2.3.1 Historique 18
1.1.2.3.2 Classification 20
1.1.3 Challenges et perspectives 24
1.1.3.1 Multiferroïques intrinsèques et multiferroïques composites 24
1.1.3.2 Synthèse haute pression 26
1.1.3.3 Intérêt des couches minces 27
1.2 Les composés de structure Corindon, Ilménite et $LiNbO_3$ 28
1.2.1 Structures cristallographiques des composés ABO_3 28
1.2.1.1 Structure Corindon (CR) 30
1.2.1.2 Structure ilménite (IL) 31
1.2.1.3 Structure $LiNbO_3$ (LN) 32
1.2.2 Propriétés des composés ABO_3 de structure LN 34
1.2.2.1 Le composé $LiNbO_3$ 34
1.2.2.2 Etat de l'art sur les composés ABO_3 de structure LN 35
1.2.2.3 Les composés $MTiO_3$ (M = Mn, Fe, Co, Ni) 36
1.2.3 Le composé $NiTiO_3$ 41
1.2.3.1 Propriétés de $NiTiO_3$ en structure Ilménite 41
1.2.3.2 Propriétés de $NiTiO_3$ en structure $LiNbO_3$ 42
1.3 Conclusions 50

1.1 Généralités sur les multiferroïques

Les matériaux multiferroïques sont des matériaux ayant au moins deux ordres ferroïques. Ces ordres peuvent être couplés ou indépendants. L'existence de plusieurs ordres ferroïques dans le même matériau offre un large champ d'application à ce dernier, par conséquent la recherche autour de cette catégorie de matériaux se fait de plus en plus vaste.

Dans cette partie nous allons définir ce qu'est un ordre ferroïque et les différents types d'ordres : magnétique, électrique et élastique. Nous poserons ensuite la définition du terme multiferroïque, ce qui nous permettra d'établir un état de l'art sur cette classe de matériaux et les découvertes les plus importantes qui ont permis l'essor de ce domaine.

Nous finirons par aborder la partie synthèse de ces matériaux, qu'ils soient intrinsèques ou composites. Puis nous présenterons les méthodes de stabilisation de structures présentant la propriété multiferroïque sous contrainte en passant par la synthèse haute température, haute pression et en présentant l'intérêt de structuration en couches minces et les perspectives de ce travail.

1.1.1 Ordres ferroïques

Une propriété ferroïque est définie comme l'apparition d'un paramètre d'ordre m dans un système en dessous d'une température caractéristique dite température de Curie (T_C). Le paramètre d'ordre est donc l'organisation à longue distance de quantités physiques microscopiques grâce à une interaction d'échange. Un matériau peut être ferroïque dans le cas d'une organisation parallèle ou antiferroïque pour une organisation antiparallèle. Cette organisation est la conséquence de la compétition entre l'interaction d'échange et l'agitation thermique.

Un matériau ferroïque subit une transition de phase en passant par T_C. Cette transition de phase est accompagnée par une transition structurale faisant baisser la symétrie du système en abaissant sa température. La haute symétrie ne permet pas l'existence du paramètre d'ordre tandis que la basse symétrie le permet. Il existe deux types de transitions de phase, elles sont dites de 1er et 2nd ordre (selon la théorie de Landau). La variation du paramètre d'ordre m pour chacune de ces transitions est représentée sur la *Figure 1-1*.

- *Pour une transition de 1er ordre* : Le paramètre d'ordre subit une transition abrupte et discontinue à T_C pour disparaitre au-delà de cette dernière. (*Figure 1-1(a)*)
- *Pour une transition de 2nd ordre* : Le paramètre d'ordre commence à décroitre de manière graduelle et continue jusqu'à sa disparition au-delà de T_C. (*Figure 1-1(b)*)

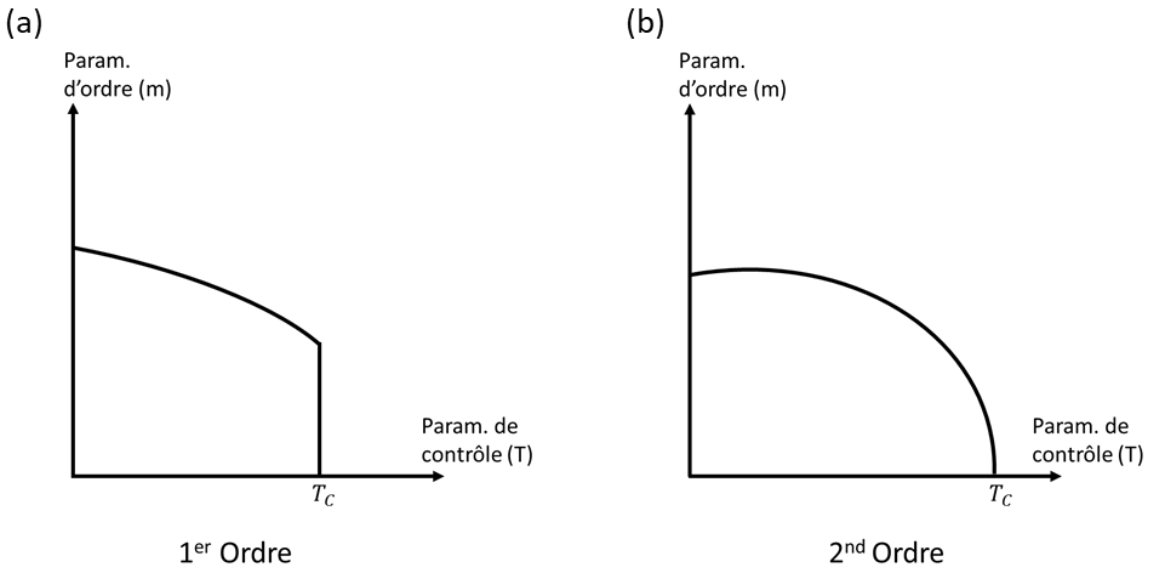

Figure 1-1: Variation du paramètre d'ordre (m) en fonction de la température pour une transition de 1er ordre (à gauche) et une transition de 2nd ordre (à droite).

Nous nous intéressons plus particulièrement aux trois ordres suivants : magnétique, électrique et élastique.

1.1.1.1 Ordre magnétique

L'ordre magnétique macroscopique est la conséquence de la présence de moments magnétiques à l'échelle microscopique (spins) et leur interaction à longue distance. L'ordre m est appelé aimantation dans ce cas. Pour qu'un atome soit porteur d'un moment magnétique, il faut qu'il ait dans sa configuration électronique, des électrons célibataires. Selon la règle d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent se partager tous les nombres quantiques. De ce fait, une orbitale électronique ne peut abriter deux électrons de même spin.

Si l'atome est saturé électroniquement, il ne possède que des électrons appariés. Ses spins s'annulent deux à deux et aucun moment magnétique n'existe. Ces atomes sont dits diamagnétiques, ils expulsent le champ magnétique et ne peuvent pas présenter d'ordre magnétique. Ex : Zn : $4s^2\ 3d^{10}$. Si au contraire l'atome n'est pas saturé en électrons, il existe dans ses couches de valences des électrons célibataires. L'atome est dit paramagnétique. Ex : W : $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^4$

Dans les matériaux contenant des atomes paramagnétiques, les moments magnétiques émanant de chaque atome paramagnétique peuvent interagir et s'ordonner à longue distance donnant soit des matériaux ferromagnétiques, soit des matériaux antiferromagnétiques. De ce fait, la condition d'apparition d'un ordre magnétique est la présence d'orbitales d ou f partiellement remplies comme dans certains métaux de transition ou ions de terre-rares.

1.1.1.1.1 Ordre ferromagnétique

Par définition, la température de Curie (T_C) est la température de la transition de phase en dessous de laquelle l'alignement parallèle des spins est permis. Plaçons-nous-en dessous de la température de Curie (T_C) pour que l'énergie d'échange entre moments magnétiques domine l'agitation thermique. Dans ce cas, l'interaction d'échange va contraindre les spins à s'aligner en configuration parallèle et le matériau est dit ferromagnétique.

En absence de champ magnétique appliqué, ce matériau est formé de régions où les spins sont parallèles. Cet alignement génère une aimantation propre à chaque région. Ces régions sont appelées domaines magnétiques et sont séparées par des parois de domaines. Ces parois sont représentées sur les encarts rectangulaires de la *Figure 1-2* pour les configurations possibles.

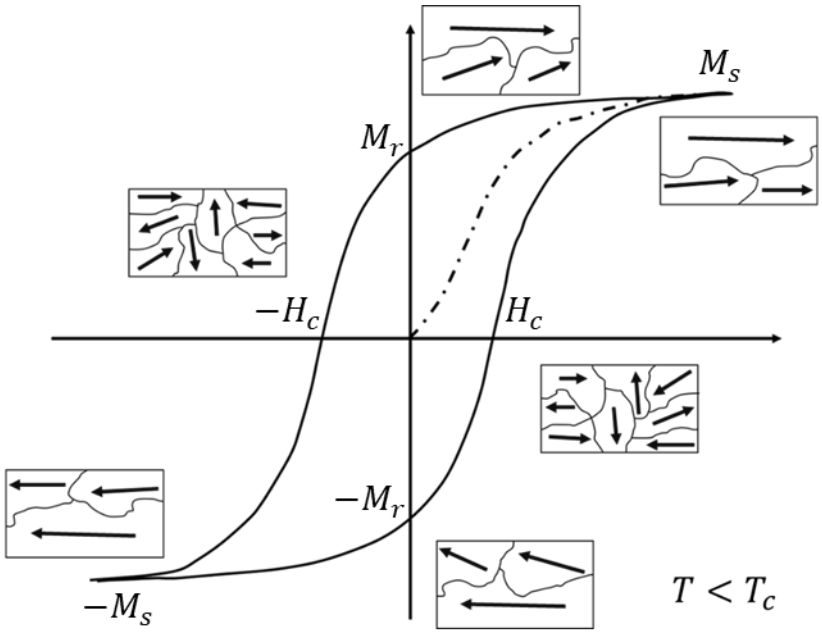

Figure 1-2 : Cycle d'hystérésis de l'aimantation M d'un matériau ferromagnétique en fonction du champ magnétique appliqué H.

En absence de champ magnétique appliqué *H*, l'orientation de l'aimantation des domaines est aléatoire. Ceci résultant en une aimantation totale nulle. À la suite d'une première application de champ magnétique, l'aimantation du matériau augmente et atteint une limite appelée aimantation à saturation (M_s), qui représente l'alignement parallèle de tous les

domaines. Cette étape correspond à la ligne en pointillé sur la *Figure 1-2*. Cette ligne est appelée courbe de première aimantation. Si on coupe le champ magnétique, les domaines ne se désorientent pas totalement et il subsistera une aimantation rémanente ou spontanée (M_r) dans le matériau. Dans un matériau ferromagnétique, il est possible d'inverser le sens de l'aimantation totale sous condition d'appliquer un champ magnétique d'une certaine intensité. Cette intensité de champ est appelée champ coercitif (H_c). Sur *Figure 1-2* en partant des domaines orientés vers la droite et en diminuant l'intensité du champ H, l'aimantation décroit en passant par M_r et change de signe lorsque $H < -H_c$ ce qui correspond au retournement de l'aimantation totale jusqu'à ce qu'elle sature à $-M_s$. C'est l'orientation parallèle de tous les domaines vers la gauche de la figure. Le même raisonnement est à appliquer en augmentant H pour retourner l'aimantation dans l'autre sens une fois que $H > H_c$. La courbe d'aimantation présente un effet d'hystérésis et ne repasse jamais par zéro (*Figure 1-2*).

1.1.1.1.2 Ordre antiferromagnétique

La température de Néel (T_N) est la température de la transition de phase pour laquelle l'alignement antiparallèle des spins est permis. Plaçons-nous-en dessous de T_N pour que l'énergie d'échange entre moments magnétiques domine l'agitation thermique. En appliquant un champ H, les spins ont tendance à s'orienter de manière antiparallèle. Il n'existe pas de notion de H_c pour les matériaux antiferromagnétiques car en coupant l'excitation, l'aimantation s'annule.

Lors d'un couplage antiferromagnétique, il peut se produire une interaction de Dzyaloshinskii-Moriya (DM). Cette interaction désoriente les spins de leur alignement antiparallèle strict laissant apparaitre une aimantation rémanente faible et renversable par application d'un champ magnétique. [21]

1.1.1.2 Ordre électrique

De manière similaire aux ordres magnétiques dans la matière, il arrive dans les diélectriques que des moments dipolaires électriques résultant d'un décalage entre les barycentres respectifs des nuages électroniques et des noyaux atomiques s'organisent à longue portée. Sur la *Figure 1-3* est représentée une maille pérovskite de $BaTiO_3$ qui subit un abaissement de symétrie lors du refroidissement en dessous de T_C générant un dipôle électrique. Cet abaissement de symétrie délocalise les centres de charges positives et négatives en laissant apparaitre un dipôle électrique. Dans un matériau, les dipôles électriques peuvent interagir en s'alignant de manière parallèle ou antiparallèle.

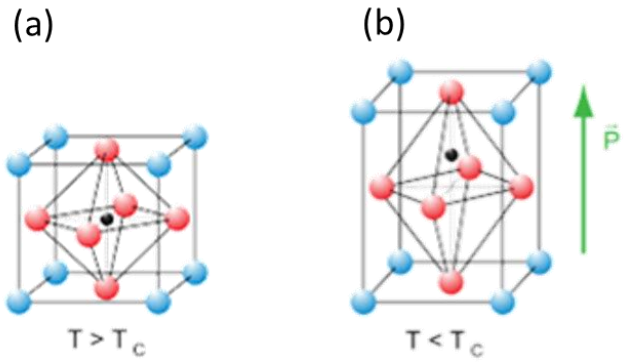

Figure 1-3 : distorsion structurale lors de la transition ferroélectrique de la pérovskite $BaTiO_3$: Passage d'une structure (a) cubique à $T > T_C$ à (b) une structure tétragonale à $T < T_C$.

- *Ordre ferroélectrique*

Un matériau ferroélectrique est caractérisé par une polarisation rémanente qui est renversable par application d'un champ électrique $E > E_c$ (le champ électrique coercitif). Un cycle de polarisation typique d'un matériau ferroélectrique est représenté sur la *Figure 1-4*.

Analogue à un ferromagnétique, le ferroélectrique est organisé en domaines de polarisation orientés aléatoirement. Par l'application d'un champ électrique, ces domaines s'alignent en passant par la ligne de première polarisation pour atteindre la polarisation à saturation P_s. En baissant le champ électrique la polarisation diminue en passant par la polarisation rémanente P_r puis se retourne pour $E < -E_c$ pour atteindre $-P_s$ une fois que tous les domaines sont alignés. Cette ferroélectricité est dite displacive.

Il existe d'autres formes moins répandues de la ferroélectricité à savoir la ferroélectricité à paire libre, la ferroélectricité géométrique, la ferroélectricité à ordre de charge et la ferroélectricité induite par le magnétisme. Ces dernières sont dites impropres et seront abordées à la page 20.

Pour que les dipôles puissent s'aligner de manière parallèle, il faut se placer en dessous de la température de Curie T_C afin que l'énergie d'interaction entre les dipôles électriques domine l'agitation thermique.

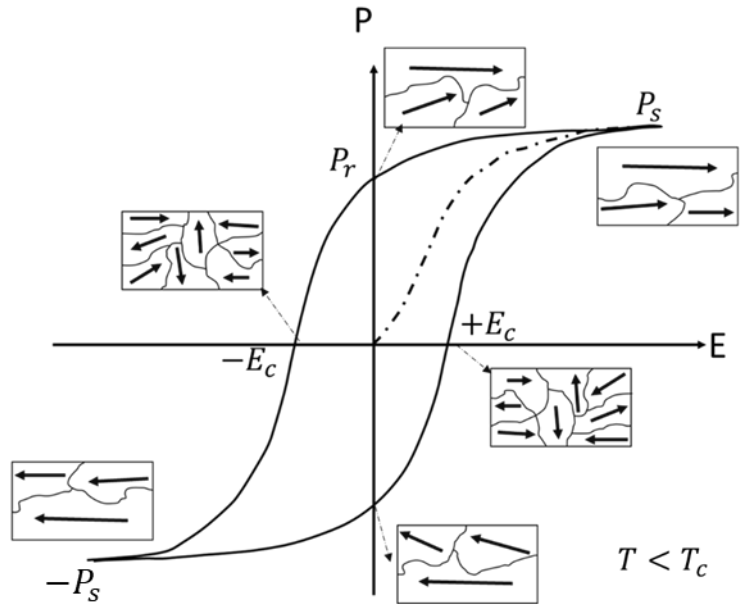

Figure 1-4 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique représenté par la variation de la polarisation P en fonction du champ électrique E appliqué au matériau.

- *Ordre anti-ferroélectrique*

Il est généré par l'orientation antiparallèle des moments dipolaires électriques dans le matériau et ceci est caractérisé par une constriction au niveau cycle ferroélectrique tel que schématisé sur la *Figure 1-5*. Cette constriction est due au champ dépolarisant qui tend à ramener la polarisation totale à zéro en absence d'excitation électrique.

La température en dessous de laquelle l'ordre anti ferroélectrique apparait, est appelée température de Néel (T_N). Parmi les matériaux anti-ferroélectriques on peut citer le zirconate de plomb $PbZrO_3$ et le niobate de sodium $NaNbO_3$.

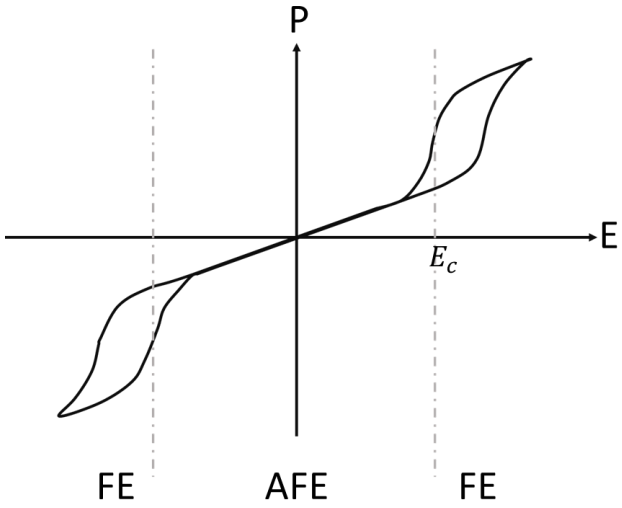

Figure 1-5 : Evolution de la polarisation P d'un matériau anti-ferroélectrique en fonction du champ électrique appliqué E. Dans la région centrale du graphique, la réponse de P est linéaire, le comportement du matériau est anti-ferroélectrique (AFE). A de forts champs électriques, il est observé une ouverture d'hystérésis dans la réponse du matériau et le comportement ferroélectrique (FE).

1.1.1.3 Ordre ferroélastique

La ferroélasticité est la propriété qu'ont certains matériaux à présenter un cycle d'hystérésis de la déformation en fonction de la contrainte. Le paramètre d'ordre est donc la déformation. L'hystérésis élastique est causée par la commutation d'au moins deux directions dans un cristal sous l'effet de la contrainte. L'un des premiers matériaux ferroélastiques étudié est le $Pb_3(PO_4)_2$.[22,23] Son cycle d'hystérésis est représenté sur la *Figure 1-6*. Ce cycle est expliqué par le shift des positions atomiques aux voisinages de macles.

Les déplacements atomiques dans le cas de $Pb_3(PO_4)_2$ sont schématisés dans l'encart de la *Figure 1-6* aves des flèches. Lors du déplacement de l'atome de Pb sous l'effet de la contrainte, deux de ses liaisons avec les oxygènes environnants deviennent plus courtes que les autres. Cette anisotropie de liaison chimique cisaille la structure et abaisse sa symétrie d'un système rhomboédrique à un système monoclinique. [24–27]

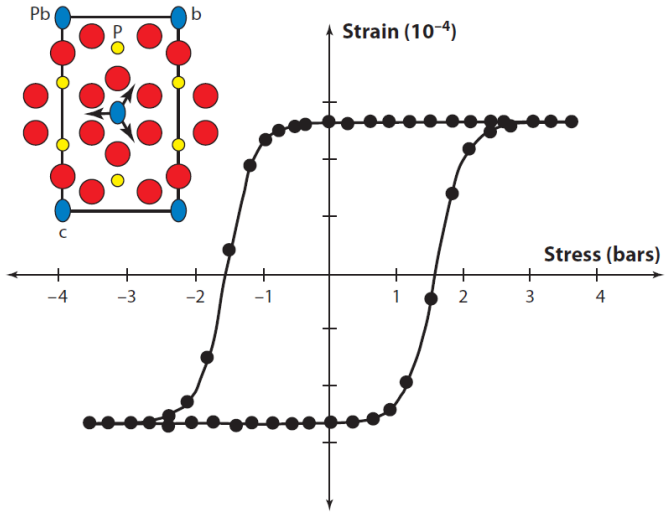

Figure 1-6 : Cycle d'hystérésis de la déformation de $Pb_3(PO_4)_2$ en fonction de la contrainte appliquée. L'encart représente un schéma explicatif des déplacements atomiques dans la structure sous contrainte. [28]

1.1.2 Matériaux multiferroïques

Les matériaux multiferroïques ont suscité l'engouement des chercheurs depuis les années soixante. Ce domaine de recherche s'est particulièrement développé vers les années 2000 avec le développement des outils de modélisation, de synthèse et de caractérisation des matériaux. Ce développement a permis une meilleure compréhension des phénomènes physiques qui régissent la multiferroïcité ainsi qu'une recherche plus ciblée sur des classes de matériaux potentiellement multiferroïques. Dans ce qui suit nous allons définir ce qu'est un matériau multiferroïque en expliquant les phénomènes physiques à l'origine de ces propriétés. Ceci nous permettra de classifier les matériaux multiferroïques. Nous évoquerons aussi les principaux travaux qui ont permis de lancer ce domaine de recherche ainsi que les verrous et les solutions proposées pour y pallier.

1.1.2.1 Définition

Le terme multiferroïque fut initialement introduit par Schmidt en 1994,[29] il le définit ainsi :

« *Materials, in which two or all three of the properties 'ferroelectricity.' 'ferromagnetism' and 'ferroelasticity' occur simultaneously in the same phase* »[29]

C'est donc un matériau qui présente deux ou trois propriétés ferroïques (ferroélectricité, ferromagnétisme et ferroélasticité) simultanément dans la même phase. De nos jours cette définition s'est étendue aux ordres anti-ferroïques. La coexistence des ordres ferroïques peut être indépendante ou couplée. Le couplage permet de contrôler un paramètre d'ordre avec une excitation qui ne lui est pas propre et sera abordé en détail dans le prochain paragraphe.

La *Figure 1-7* est un diagramme illustrant les domaines de coexistence des ordres ferroïques dans un matériau et la zone de manifestation de la multiferroïcité dans le cas de présence de ferromagnétisme et ferroélectricité.

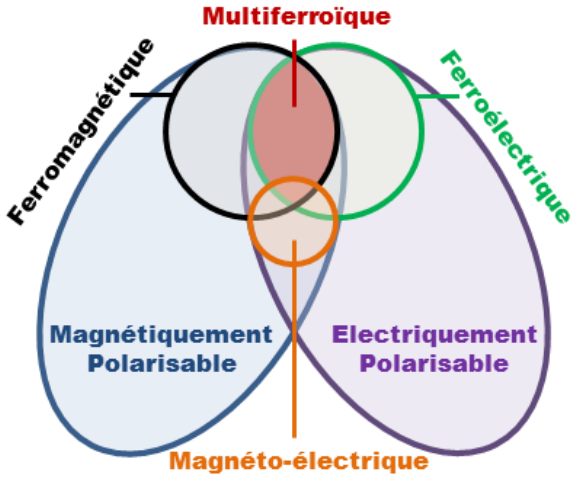

Figure 1-7 : Diagramme illustrant les domaines de coexistence des ordres ferroïques. Le disque vert représente les matériaux ferroélectriques, le noir représente les matériaux ferromagnétique et l'intersection des deux disques donne une zone rouge représentant les multiferroïques magnétoélectriques. [30]

1.1.2.2 Couplage entre ordres ferroïques

L'existence d'ordres ferroïques différents dans un même matériau lui ouvre un grand champ d'application en mettant à profit ces ordres indépendamment de manière multifonctionnelle. Parfois les ordres ferroïques sont couplés et le renversement d'un paramètre d'ordre est alors possible avec le stimulus externe lié à un autre paramètre d'ordre.

La *Figure 1-8* illustre les différents couplages entre les ordres ferroïques. Ils sont au nombre de trois : magnétoélectrique, magnétostrictif et piézoélectrique. Dans un multiferroïque, rappelons que l'aimantation M, la polarisation P et la déformation ε peuvent être renversés par application de champ magnétique H, champ électrique E ou contrainte mécanique σ respectivement. Lors du couplage :

- *Magnétoélectrique* : Il est possible de renverser la polarisation P par un champ magnétique H et/ou l'aimantation M par un champ électrique E.
- *Magnétostrictif* : Renversement de l'aimantation M par application d'une contrainte σ et renversement de la déformation ε par un champ magnétique H.
- *Piézoélectrique* : renversement de la polarisation P par une contrainte et de la déformation ε par un champ électrique E.

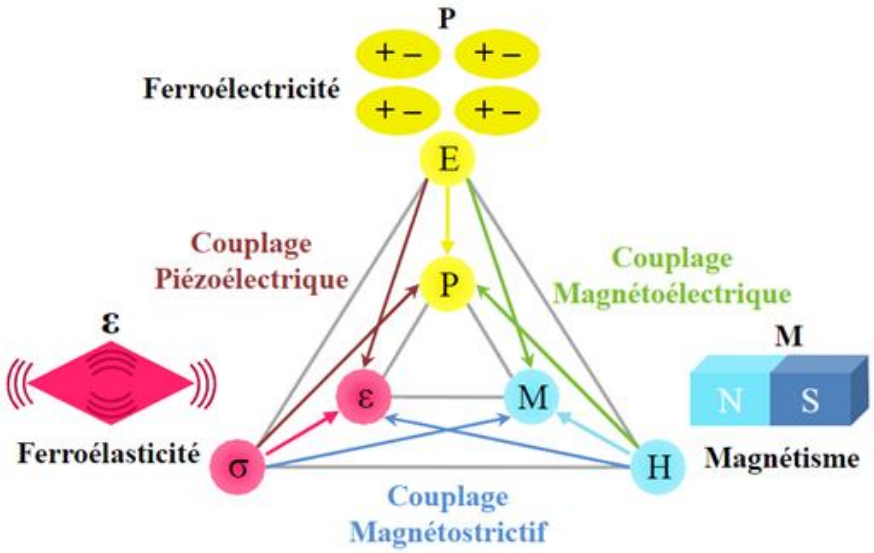

Figure 1-8 : Schéma représentant les différents couplages pouvant exister entre les ordres ferroïques : magnétoélectrique, magnétostrictif et piézoélectrique. [8]

1.1.2.3 Etat de l'art

Si la définition du terme multiferroïque n'existe que depuis 1994, la propriété multiferroïque a été découverte des décennies avant. [29] Cette partie aborde l'état de l'art des matériaux multiferroïques en balayant l'histoire de ces matériaux.

1.1.2.3.1 Historique

En 1958, Smolenskii et Ioffe eurent l'idée d'introduire des ions magnétiques dans une pérovskite ferroélectrique pour y générer un ordre magnétique alors qu'aucun matériau multiferroïque n'est connu à cette époque. Leurs travaux ont mené à la synthèse du monocristal $Pb(Fe_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ et de la solution solide $(1–x)Pb(Fe_{0,66}W_{0,33})O_3–xPb(Mg_{0,5}W_{0,5})O_3$. Par la suite, dans les années 60, 50 systèmes multiferroïques ont été découverts. Parmi ces systèmes on peut citer les boracites $Ni_3Bi_7O_{13}I$ [31] avec un couplage entre leurs ordres magnétique et électrique ainsi que la ferrite de bismuth $BiFeO_3$ et les manganites hexagonales $AMnO_3$ toujours étudiées de nos jours. La découverte de matériaux avec un ordre magnétique et électrique couplés a permis de développer davantage les modèles théoriques et de donner des propositions d'applications pour ces nouveaux matériaux.

Un des freins au développement de la recherche de matériaux multiferroïques est la limitation due aux techniques de caractérisation de l'époque. Ce frein a été levé dans les années 90 avec le développement d'outils de mesure et de quantification de la ferroélectricité et du ferromagnétisme. Ceci permet de passer en revue les systèmes étudiés et avoir une caractérisation fiable de la présence ou non d'ordres ferroïques. Les actes de colloque de la

conférence sur les phénomènes d'interaction magnétoélectrique dans les cristaux (MEIPIC 2 1993) résument l'état de l'art de cette époque en détaillant les systèmes ayant cette propriété physique, les techniques de sa caractérisation ainsi qu'une liste de matériaux potentiellement multiferroïques.

Après cette conférence, Nicolas Hill-Spaldin explique la rareté des matériaux multiferroïques magnétoélectriques par une contradiction électronique entre la ferroélectricité et le ferromagnétisme dans les pérovskites classiques. [9] En effet, pour qu'une structure pérovskite soit ferromagnétique il faut qu'une partie de ses cations ait des orbitales d^n partiellement remplies. De cette façon, les spins portés par les électrons ne s'annulent pas deux à deux (ex : d^5 et d^6 pour Fe^{3+} et Fe^{2+} dans Fe_3O_4, respectivement). [32] Ceci donne lieu à une aimantation spontanée. Tandis que pour que la ferroélectricité soit présente, il faut que les orbitales d^0 d'une partie des cations soient totalement vides pour permettre le décentrement des nuages électroniques et donner lieu à une polarisation spontanée sans qu'il y ait de la circulation de charge qui viendrait compenser cette polarisation (ex : Ti^{4+} dans $BaTiO_3$). [33] Il est à noter que cette notion de ferroélectricité est la ferroélectricité displacive qui résulte d'un décalage entre le centre des charges négatives des nuages électroniques et des charges positives de noyaux atomiques.

Cette explication a permis de réorienter les efforts de recherche vers des systèmes où la multiferroïcité résulte d'autres types d'interactions. Notamment des systèmes avec une structure autre que pérovskite ou bien des systèmes avec un ordre ferromagnétique et de la ferroélectricité impropre (non displacive) résultant de l'interaction du réseau de spins avec la symétrie du matériau, par exemple. L'article de Spaldin a donné un nouveau souffle à la quête des matériaux multiferroïques avec un couplage magnétoélectrique tels que $TbMn_2O_5$[34] et certaines manganites de terre rares $RMnO_3$ avec R = Y, Tb. Dans ces matériaux il est possible de renverser la polarisation par un champ magnétique. [35] La polarisation électrique dans ce type de matériaux est induite par une brisure de symétrie spatiale causée par l'ordre magnétique. [36] C'est vers cette catégorie de multiferroïques que la communauté scientifique va orienter tous ses efforts afin de garnir la liste des systèmes multiferroïques.

Il est établi une compréhension globale qui permet d'identifier l'origine de la ferroélectricité propre ou impropre et le couplage entre les ordres magnétique et électrique. Ceci mène à la classification des matériaux multiferroïques suivant l'origine de la ferroélectricité et le couplage entre les ordres ferroïques. Cette classification est abordée dans la partie suivante.

1.1.2.3.2 Classification

Comme l'origine de l'ordre magnétique est la même pour tous les matériaux, Khomskii à établi en 2009 une classification des multiferroïques selon l'origine de la polarisation et son couplage à l'ordre magnétique. Il les divise en multiferroïques de type I et de type II. [37]

- Multiferroïques de type I :

Ils possèdent un ordre magnétique et un ordre électrique qui apparaissent indépendamment l'un de l'autre avec des couplages magnétoélectriques très faibles. La ferroélectricité de ces matériaux est dite propre. Les mécanismes à l'origine de la ferroélectricité dans cette catégorie, sont les suivants :

- Pérovskite multiferroïque

Dans la plupart des pérovskites, comme mentionné précédemment, la polarisation résulte d'orbitale d^0 vide et l'aimantation d'orbitales d^n partiellement remplies. Ces deux conditions sont contradictoires. Cette contradiction est appelée « problème d^0 vs d^n ». [9] L'une des rares possibilités de faire coexister les ordres magnétique et électrique est la synthèse de pérovskites mixtes contenant des ions avec des orbitales d^0 (ex. Ti^{4+}) et d'autres avec des orbitales d^n (ex. Fe^{2+}).

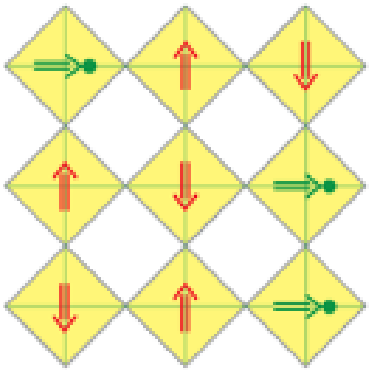

Figure 1-9 : Schéma d'une pérovskite mixte Contenant des ions avec des orbitales d^0 (points verts) et des ions avec des orbitales d^n (rouges). Les losanges jaunes représentent les octaèdres d'oxygène. [37]

Sur la *Figure 1-9* est schématisée une pérovskite mixte. Les ions ferroélectriques y sont représentés en points verts tandis que les ions magnétiques sont en rouge. Les ions magnétiques sont stables au centre de l'octaèdre d'oxygène (représenté en jaune) et donnent l'ordre magnétique tandis que les ions ferroélectriques sont décentrés et laissent apparaitre une polarisation macroscopique.

- Multiferroïques à paire d'électrons libres

Ce mécanisme est dû à l'asymétrie spatiale créé par des électrons de valence qui ne participent pas aux liaisons chimiques. C'est le cas de la paire d'électrons sur l'orbitale $6s^2$ portée par Bi^{3+} et Pb^{2+} dans $BiFeO_3$ et $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ respectivement.

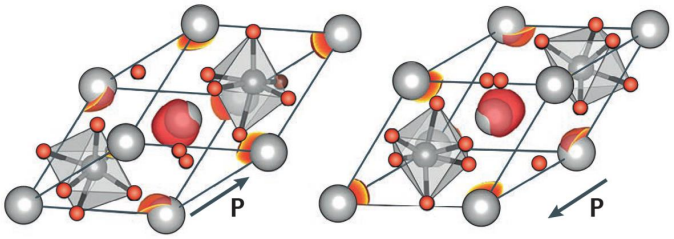

Figure 1-10 : Ferroélectricité à paire libres dans $BiFeO_3$. La paire d'électrons libre porté par Bi^{3+} est représentée par une surface rouge. En inversant le décalage de ce nuage électronique la polarisation change de direction. [2]

La *Figure 1-10* représente la paire d'électrons libres dans le $BiFeO_3$. Comme cette paire d'électrons n'est pas hybridée sp, elle est fortement polarisable. Sa polarisabilité brise la symétrie d'inversion spatiale dans ce système et permet l'apparition d'une polarisation spontanée qui est de l'ordre de 100 µC/cm^2 pour une $T_c = 1100\ K$. Ce même matériau a un ordre antiferromagnétique qui apparait en dessous de $T_N = 643\ K$. [38]

- Multiferroïques à ordre de charge

L'ordre électrique est induit par la formation d'une superstructure ferroélectrique due à la distribution de cations à valence mixte. Le multiferroïque à ordre de charge type est le $LuFe_2O_3$, sa structure est représentée dans la *Figure 1-11*. Dans ce matériau, le fer est de valence mixte (Fe^{2+}/ Fe^{3+}). Ces deux types ions s'organisent en couches alternées donnant une superstructure à l'origine de la ferroélectricité. [39]

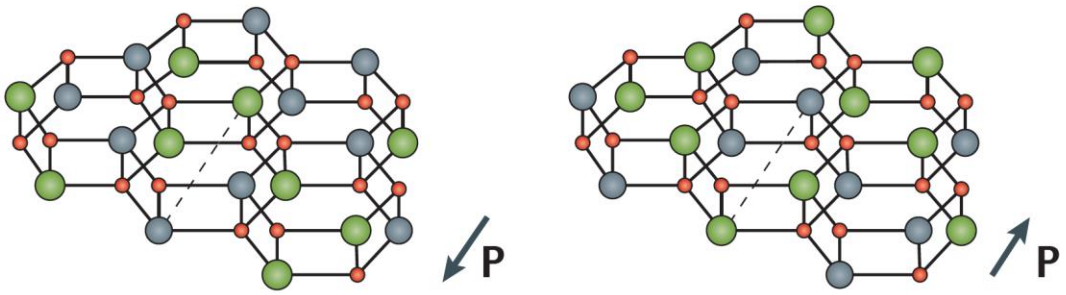

Figure 1-11 : Ferroélectricité créée par la mise en ordre de charges électriques dans $LuFe_2O_3$. Les sphères vertes représentent les ions Fe^{2+} et les sphères grises représentent Fe^{3+}. [40]

- Multiferroïque géométrique

Dans cette catégorie, la ferroélectricité est induite par des effets géométriques comme la rotation des polyèdres d'oxygène autour d'un cation qui brise la symétrie spatiale. Un exemple de composés présentant ce mécanisme sont les manganites de terre rare hexagonales h-$RMnO_3$ avec R = Sc, Y, In et Dy-Lu. La *Figure 1-12* représente une manganite $RMnO_3$. La rotation des polyèdres MnO_5 autour du cation M (jaune) décale le cation R (en gris) en laissant apparaitre une polarisation spontanée. [41,42]

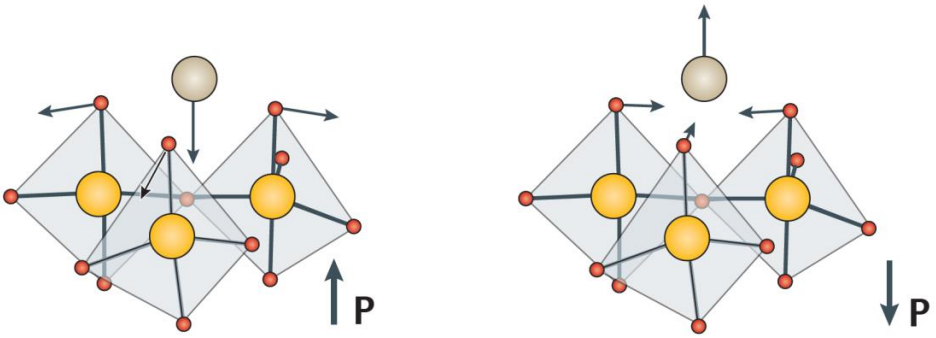

Figure 1-12 : Schéma illustrant la rotation bipyramides de MnO_5 dans $RMnO_3$ avec R = Sc, Y, In et Dy-Lu. Cette rotation est à l'origine de la ferroélectricité dans ce matériau. [2]

- Multiferroïques de type II

L'interaction entre le réseau de spins d'un matériau et les charges qu'il porte peut briser la symétrie spatiale de ce dernier induisant un état polaire voire ferroélectrique. Par conséquent, les ordres ferromagnétiques et ferroélectriques apparaissent aux mêmes températures et sont fortement couplés. Ce type de matériaux où l'ordre magnétique provoque un ordre ferroélectrique est le candidat de choix à développer pour pallier a la contradiction entre le ferromagnétisme et la ferroélectricité évoqué par Spaldin dans les pérovskites classiques. [9]

Les trois principaux mécanismes pour lesquels l'ordre de spins induit la ferroélectricité sont les suivants :

- L'interaction inverse de Dzyaloshinskii–Moriya (ou modèle de courant de spins)

Dans ce cas un courant de spin circule entre deux spins inclinés S_i et S_j ce qui induit une polarisation par couplage spin-orbite. [43] Ceci est observé notamment pour des manganites orthorhombiques $RMnO_3$ comme illustré dans la *Figure 1-13*. Un déplacement polaire de l'atome d'oxygène est causé par des interactions d'échange antisymétriques entre les spins S_i et S_j. La polarisation résultante P est proportionnelle à $e_{ij} * S_i * S_j$, où e_{ij} est un vecteur unitaire reliant deux spins voisins.

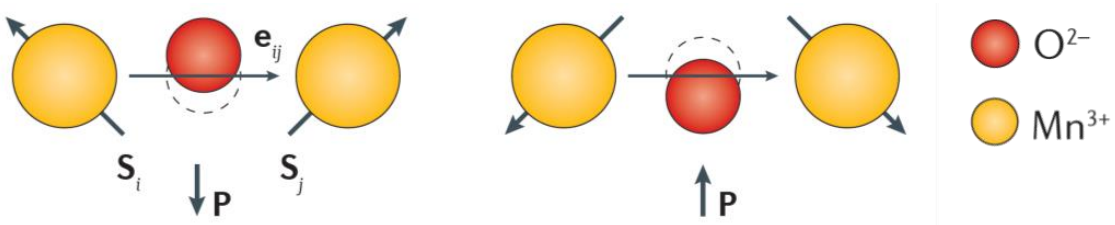

Figure 1-13 : Figure illustrant l'interaction inverse de Dzyaloshinskii–Moriya dans un manganite orthorhombique $RMnO_3$. [2]

- La striction d'échange

L'interaction d'échange symétrique entre les spins voisins peut provoquer un déplacement asymétrique d'ions de charge inverse le long d'une direction spécifique du cristal appelé striction. Cette brisure de symétrie spatiale résulte en une polarisation induite. [43]

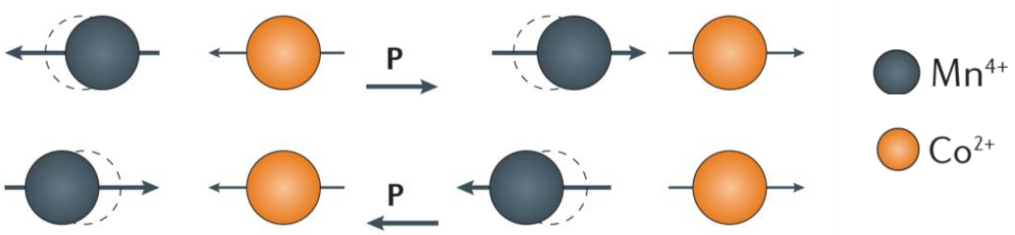

Figure 1-14 : Mécanisme d'apparition de polarisation macroscopique sous l'effet de la striction d'échange dans la manganite de terres rares $RMnO_3$. [2]

L'un des matériaux présentant cette propriété est le Ca_3CoMnO_6. Il est représenté sur la *Figure 1-14*. Sur cette figure, sont représentés les déplacements des cations Mn^{4+} sous l'effet de la striction d'échange symétrique. Ceci résulte en une polarisation qui est inversée en inversant les orientations des spins.

- L'hybridation p-d dépendante du spin

Ce mécanisme se produit lorsque l'hybridation d'une liaison entre un atome porteur de spin et un ligand peut être modulée par la direction du spin grâce au couplage spin orbite. [43] La *Figure 1-15* représente ce mécanisme dans le cas des delafossites $CuFeO_2$. En effet dans ce composé l'hybridation des orbitales magnétiques 3d de l'ion Fe^{3+} et les orbitales 2p du ligand O^{2-} résulte en une polarisation spontanée le long de la liaison chimique.

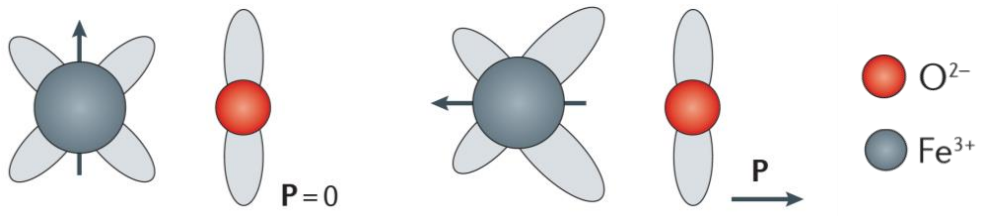

Figure 1-15 : Ferroélectricité induite par le mécanisme d'hybridation p-d dépendant du spin entre l'ion magnétique Fe^{3+} et le ligand O^{2-} dans une delafossite $CuFeO_2$. [2]

1.1.3 Challenges et perspectives

1.1.3.1 Multiferroïques intrinsèques et multiferroïques composites

Dans ce qui a été abordé précédemment, les propriétés multiferroïques sont présentes dans la phase d'un matériau. Dans ce cas, elle est dite intrinsèque. La liste de ces multiferroïques intrinsèques est limitée avec parfois des réponses physiques faibles, des températures de transitions en dessous de la température ambiante et une absence de couplage. Les multiferroïques de type I possèdent des ordres magnétiques et électriques qui apparaissent indépendamment l'un de l'autre. Ces ordres peuvent être robustes et subsister à des températures relativement hautes. Ex : $BiFeO_3$ qui possède simultanément un ordre ferroélectrique ($T_C \approx 1100$ K) et antiferromagnétique ($T_N \approx 643$ K) avec une polarisation rémanente élevée ($P_r \approx 100$ µC/cm²). Les couplages magnéto-électriques de ces matériaux sont cependant très faibles. Pour les multiferroïques de type II, les ordres ferromagnétiques et ferroélectriques apparaissent aux mêmes températures et présentent des couplages magnéto-électriques forts. Néanmoins, ces ordres ferroïques n'existent pour l'instant qu'à des températures très basses (<250 K) et les polarisations induites par le magnétisme sont très faibles ($P \approx 20.10^{-4}$ µC/cm²). Ainsi, pour des applications pratiques, à ce jour aucun matériau ne possède les critères requis en termes de propriétés ferroïques, couplage magnétoélectrique et température d'utilisation.

Une alternative aux multiferroïques intrinsèques est l'architecture de multiferroïques composites. Pour ce faire, une phase ferroélectrique est associée à une phase ferromagnétique ou ferrimagnétique. Ceci résulte en réponses physiques importantes et un couplage qui se fait mécaniquement en associant la piézoélectricité à de la magnétostriction. Il est clair que pour assurer ce couplage, il est nécessaire de produire un grand nombre d'interfaces de très bonnes qualités ce qui peut s'avérer fastidieux dans certains cas.

Sur la *Figure 1-16* sont schématisées trois structures de multiferroïques composites. On utilise pour cela deux phases, l'une magnétique et l'autre ferroélectrique. Suivant la géométrie de l'interface de contact entre les deux phases, ces composites sont classifiés en 3 catégories :

- Type 0-3 : une des deux phases est dispersée dans la deuxième sous forme de particules à 0 dimension (*Figure 1-16(a)*)
- Type 2-2 : c'est une alternance de couches des deux phases (*Figure 1-16(b)*).
- Type 1-3 : Une des phases est imprégnée dans l'autre sous forme de fibres verticales (*Figure 1-16(c)*).

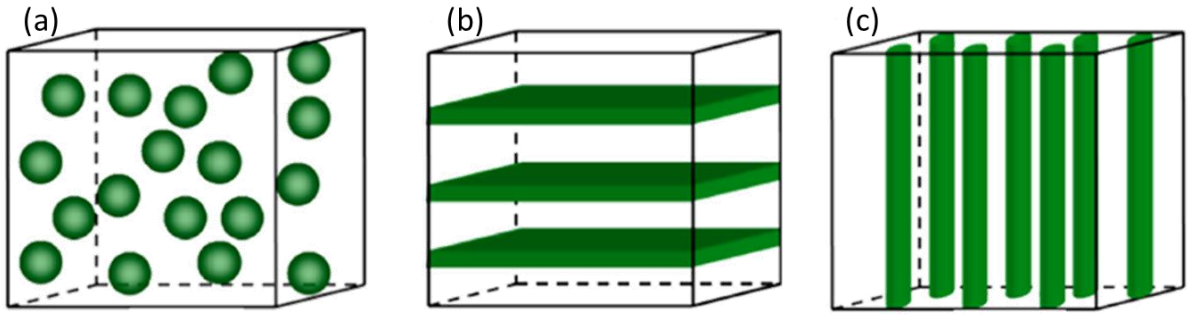

Figure 1-16 : Illustration des structures de composites massiques avec différentes interfaces entre la phase ferroélectrique et la phase magnétique : (a) type 0-3, (b) type 2-2 et et (c) type 1-3. [32]

La *Figure 1-17* présente deux exemples de matériaux multiferroïques composites. La *Figure 1-17(a)* représente une image MEB d'une hétérostructure de $NiFe_2O_4/BaTiO_3$ déposée sur un substrat de $SrTiO_3$. En appliquant un champ magnétique dans le plan de cette hétérostructure, il apparait une différence de potentiel due au couplage magnétoélectrique qui n'est présent ni sur une couche mince de $BaTiO_3$, ni sur une couche mince de $NiFe_2O_4$.

Le second exemple représenté sur les *Figure 1-17(b)* et *(c)* est celui de nano-colonnes de spinelle magnétique $CoFe_2O_4$ dans une matrice de $BaTiO_3$ ferroélectrique. Le couplage magnétoélectrique dans ce type de structures est démontré mais sa mesure est très compliquée à cause des courants de fuite causés par la phase magnétique.

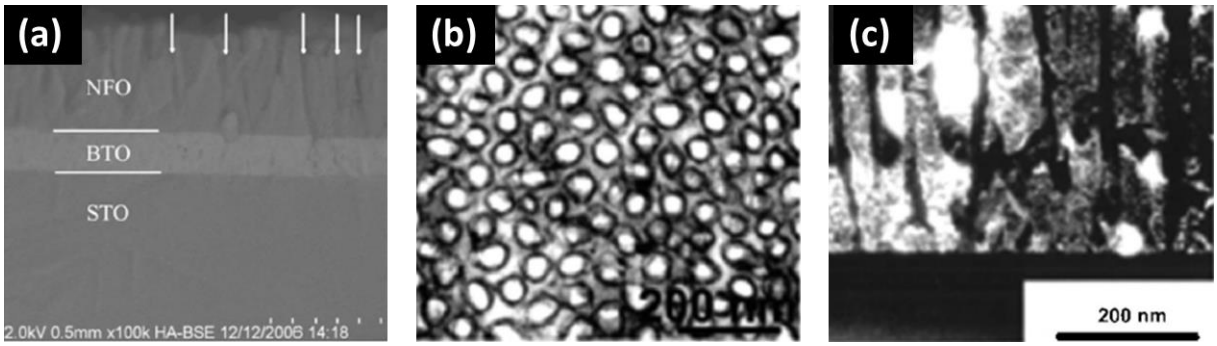

Figure 1-17 : Quelques exemples de multiferroïques composites : (a) Image MEB en coupe transversale d'une bicouche $NiFe_2O_4/BaTiO_3$ multiferroïque déposée sur substrat de $SrTiO_3$. [44]

Image TEM (b) en vue planaire et (c) en vue transversale de nano-colonnes de $CoFe_2O_4$ dans une matrice de $BaTiO_3$.[45]

En résumé, afin de stabiliser deux ordres ferroïques dans le même matériau, il faut soit stabiliser des phases permettant l'existence de la multiferroïcité ou bien procéder à l'architecture de composite avec des phases ayant chacune une propriété ferroïque différente. Dans ce qui suit nous allons nous concentrer sur les multiferroïques intrinsèques et les techniques pour stabiliser des structures permettant la coexistence d'ordres ferroïques. L'une des techniques permettant de stabiliser des structures exotiques est la synthèse sous haute pression. Cette technique va être abordée dans la partie suivante.

1.1.3.2 Synthèse haute pression

La synthèse sous haute pression est une technique qui permet de stabiliser des structures métastables ou fortement distordues. Cela permet d'élargir le champ d'investigation dans la recherche de nouveaux matériaux multiferroïques en explorant des systèmes inaccessibles par les voies de synthèse classiques. La synthèse sous haute pression a prouvé sa place en stabilisant des structures multiferroïques pour des compositions non-multiferroïques quand elles sont synthétisées à pression ambiante. C'est le cas notamment des manganites $RMnO_3$ telle que $BiMnO_3$. En effet, $BiMnO_3$ est multiferroïque s'il est synthétisé à 4 GPa et 1273 K. [17]

Il est possible aussi de stabiliser des doubles pérovskites et des pérovskites complexes multiferroïques avec de fortes distorsions dans des groupes d'espaces qui permettent au système d'être multiferroïque. La formule générale d'une double pérovskite est $A_2BB'O_6$. Elle permet d'incorporer deux cations différents sur le site B. Si ces deux derniers sont magnétiques, les interactions magnétiques seront de types différents. Ceci peut avantageusement augmenter la température d'apparition du paramètre magnétique et exalter les propriétés multiferroïques. Comme exemple nous pouvons citer $BiNiMnO_6$ synthétisé à 6 GPa et 1073 K. Ce matériau est ferromagnétique en dessous de T_C = 485 K et possède des propriétés ferroélectriques atteignant 20 $\mu C/cm^2$. [46]

Les pérovskites quadruples offrent encore plus de possibilités. Leur formule générale est $AA'_3B_4O_6$. Cette structure est obtenue en doublant les axes de la pérovskite classique. $CaMn_7O_{12}$ est un exemple de pérovskite quadruple élaborée à haute température et à haute pression. Ce composé est un magnétoélectrique multiferroïque. Sa transition ferroélectrique est à T_C = 90 K, ce qui est plus haut que pour les manganites en synthèse conventionnelle. Sa polarisation atteint 450 $\mu C/cm^2$. [47]

Gilioli et Ehm ont établi dans leur revue un tableau récapitulant les conditions de synthèse ainsi que les températures de transitions T_C et T_N de pérovskites multiferroïques élaborées sous haute température et haute pression. [18] En général dans ces synthèses, les précurseurs sont amenés à des températures supérieures à 1000°C et des pressions comprises entre 1 GPa et 20 GPa selon la composition. Ensuite, elles sont trempées afin d'obtenir des phases métastables. Ces voies de synthèse de matériaux massifs ouvrent des perspectives dans l'exploration de nouvelles compositions et structures inaccessibles par des techniques de synthèses conventionnelles. Cependant ces techniques ont leurs limites, notamment la faible quantité de matériau élaborée lors d'une synthèse et la relaxation de la contrainte dans certains cas. Une alternative à ces techniques serait de mettre à profit les contraintes résultantes de la structuration de matériaux en couches minces (résiduelles, chimique ou épitaxiales) afin de stabiliser des phases instables et viser la coexistence d'ordres ferroïques ; les contraintes en couches minces ont l'avantage d'être maintenues par le substrat. [48]

1.1.3.3 Intérêt des couches minces

Un film mince est une couche d'un matériau dont l'épaisseur est fortement réduite (de quelques nanomètres à quelques micromètres). Cette couche est toujours solidaire d'un support appelé substrat. Afin de déposer une couche mince sur un substrat donné, il est nécessaire d'avoir la technique d'élaboration adaptée (ex : ablation laser ou pulvérisation cathodique).

La particularité des couches minces est la dimension transversale qui est très réduite par rapport à la surface du matériau. Ceci exalte les propriétés de surface du matériau conférant au film mince des caractéristiques différentes de celles du matériau massique pour lequel les propriétés du volume sont dominantes. Un autre effet de la réduction de volume dans les couches minces est l'existence de contraintes : contraintes résiduelles dues à la technique de dépôt, contraintes épitaxiales dues à la différence entre la structure du substrat et de la couche, contraintes chimiques dues à la composition chimique de la structure. Ces contraintes réunies peuvent facilement atteindre quelques dizaines de GPa et peuvent constituer un point fort ou faible selon la nature du matériau déposé et l'objectif du dépôt. [49] Une forte contrainte peut causer la délamination de la couche mince ou l'apparition de craquelures sur sa surface, ce qui altère ses propriétés physiques. [50] Elle peut cependant être mise à profit afin de générer des distorsions ou stabiliser des phases instables de la même manière que pour la synthèse haute pression abordée précédemment pour amplifier ou améliorer certaines propriétés physiques ou en créer d'autres non présentes dans le matériau relaxé. [51–55]

Un des exemples marquants de l'intérêt de la structuration en couches minces est l'obtention de $BiFeO_3$ multiferroïque à température ambiante. [56] Grâce à la contrainte épitaxiale, une distorsion permet de stabiliser ce composé rhomboédrique habituellement dans une structure monoclinique qui est ferroélectrique (T_C = 1100 K) et antiferromagnétique (T_N = 643 K). Ces propriétés peuvent être modulées en changeant le substrat de la couche mince de $BiFeO_3$. [54]

D'autres exemples peuvent corroborer l'intérêt des contraintes en couches minces comme la ferroélectricité de $SrTiO_3$ en couches minces à température ambiante alors qu'il est paraélectrique, [51] la multiferroïcité dans $EuTiO_3$ contraint qui a été anticipée [55] théoriquement puis vérifiée expérimentalement. [52] On peut aussi citer l'oxyde de vanadium VO_2 dont la température de transition métal-isolant est contrôlée par l'insertion d'une couche tampon de SnO_2 entre la couche mince et le substrat afin de moduler les contraintes interfaciales. [57] Les nickelâtes de samarium $SmNiO_3$ sont aussi sensibles à la contrainte. En utilisant des substrats conduisant à des contraintes différentes (compressives ou extensives), la température de transition métal-isolant est déplacée d'une dizaine de degrés. [58]

Ces matériaux sont tant d'exemples impliquant la mise à profit des contraintes afin de générer des propriétés physiques ou de les moduler. Dans cette thèse nous allons nous baser sur les contraintes en couches minces afin de stabiliser une phase qui est métastable sous forme massive libre de contrainte. La partie suivante va introduire cette phase et décrire l'objectif de la thèse.

1.2 Les composés de structure Corindon, Ilménite et $LiNbO_3$

Cette partie est dédiée à définir les structures cristallographiques et le matériau ciblé dans cette thèse. Notre objectif est de stabiliser une phase métastable du matériau $NiTiO_3$. Nous allons dans un premier temps passer en revue les structures possibles des composés ABO_3 et leurs conditions de stabilisation pour identifier celles adoptées par $NiTiO_3$. Par la suite nous allons nous focaliser sur la structure d'intérêt pour ce travail, à savoir la structure type-$LiNbO_3$. Une section sera dédiée à la description de $LiNbO_3$ en tant que matériau et aux propriétés des matériaux adoptant une structure cristalline similaire. Finalement nous allons décrire $NiTiO_3$ et ses propriétés lorsque qu'il adopte la structure ilménite et la structure type-$LiNbO_3$.

1.2.1 Structures cristallographiques des composés ABO_3

Outre la structure pérovskite bien connue, les composés de formules ABO_3 peuvent adopter des structures cristallines différentes suivant la nature des atomes A et B. La *Figure 1-18*

représente les structures généralement rencontrées pour des composés en fonction de leur facteur de tolérance de Goldschmidt *t*. Ce facteur *t* est caractéristique des tailles relatives des cations A et B [59] et est défini pour une structure pérovskite comme suit [60] : $t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$, avec r_A , r_B et r_O: rayons ioniques de A, B et O respectivement.

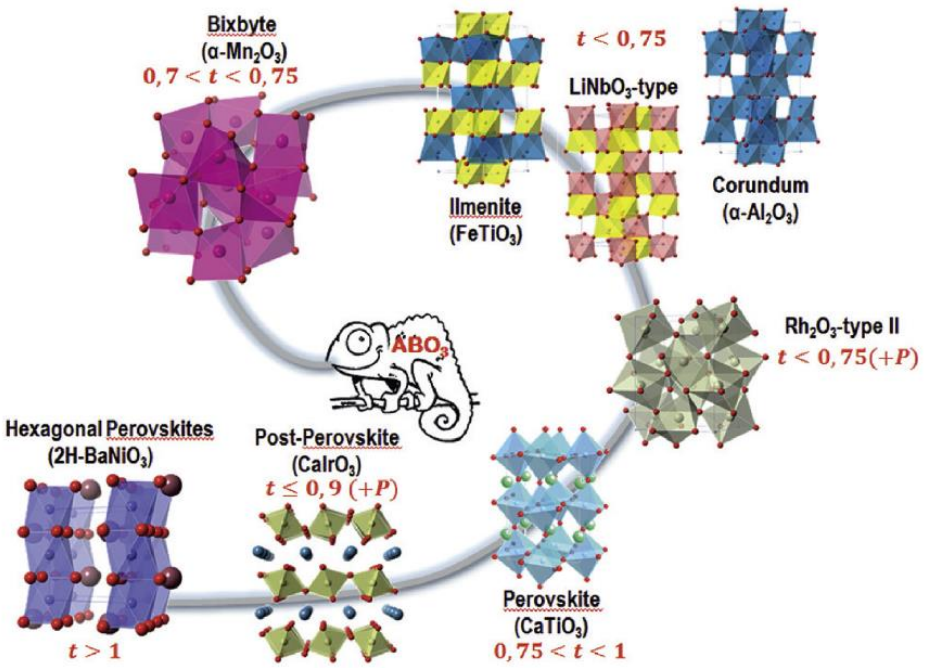

Figure 1-18 : Structures adoptées par des composés ABO_3 en fonction de leurs facteurs de tolérance de Goldschmidt calculés pour une structure pérovskite. [59]

Pour des valeurs de $t \geq 0{,}75$ (*i.e.* pour des cations A de rayon égal ou plus grand que B), la cristallisation se fait préférentiellement en structure pérovskite comme $CaTiO_3$ ($t = 1$) ou bien post-pérovskite distordue comme $BaNiO_3$ ($t \neq 1$). Pour des valeurs de $t \leq 0{,}75$ (*i.e.* pour des cations A légèrement plus petits que B), d'autres types de structures peuvent être adoptées telles que les structures ilménite, corindon et $LiNbO_3$ qui sont ciblées dans ce travail.

Plaçons-nous dans le cas où $t < 0{,}75$ avec trois structures possibles : l'ilménite, le corindon et la structure type $LiNbO_3$. Ces trois structures sont rhomboédriques mais par souci de simplicité elles sont souvent représentées dans des mailles hexagonales. C'est dans cette symétrie que nous décrirons ces structures pour la suite de ce document. Le point commun entre ces trois structures est qu'elles résultent du remplissage de deux tiers des sites octaédriques d'un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène par des cations A et B. Néanmoins, la répartition des cations A et B dans ces octaèdres diffère d'une structure à l'autre. La *Figure 1-19* représente ces trois structures pour le cas particulier de $NiTiO_3$ qui est pris comme exemple.

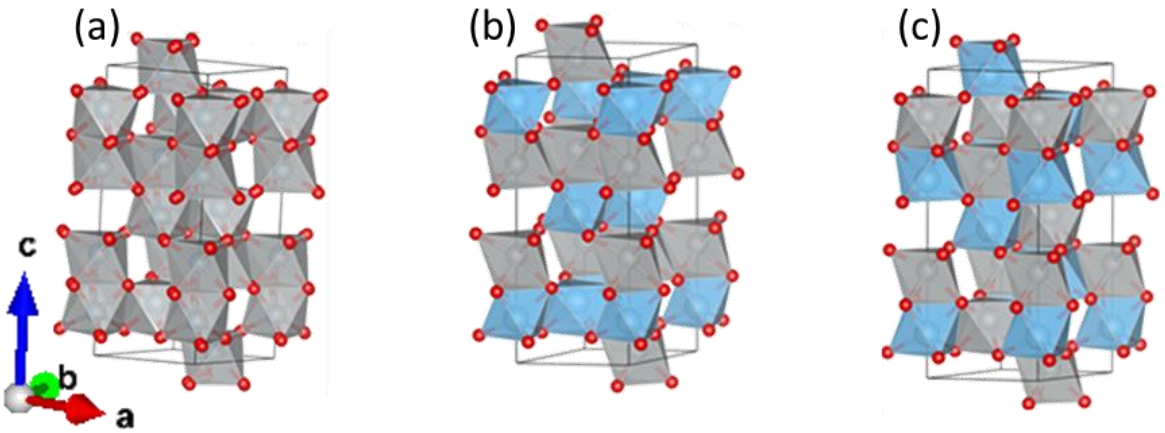

Figure 1-19 : Représentation des 3 variétés allotropiques de structures possibles pour $NiTiO_3$ en structure hexagonale : (a) Structure corindon, (b) structure ilménite et (c) structure type-$LiNbO_3$. Les atomes d'oxygène sont en rouge. Les octaèdres contenant du Ti sont représentés en bleu et ceux contenant du Ni sont représentés en gris. [61]

1.2.1.1 Structure Corindon (CR)

Les composés $ATiO_3$ et plus particulièrement $NiTiO_3$ subissent une transition de phase des sous réseaux cationiques de type ordre désordre à haute température (entre 1565 K et 1700 K). [12,13] Au cours de cette transition les cations A et Ti se désordonnent dans les interstices octaédriques donnant une structure type α-corindon similaire à celle du saphir. Le remplissage des sites interstitiels est donc aléatoire donnant un groupe d'espace $R\bar{3}c$ (N°167) où les atomes occupent les positions de Wyckoff indiquées dans le tableau suivant.

Tableau 1 : Positions atomiques pour la structure CR

Atome	Position de Wyckoff	Représentation
O	18e	x, 0, 1/4
A, Ti	12c	0, 0, z

Les conditions de diffraction de cette structure sont les suivantes :

$$h\,k\,l : -h + k + l = 3n$$

$$0\,k\,l : l = 2n$$

$$h\,0\,l : l = 2n$$

$$0\,0\,l : l = 2n$$

La structure corindon est centrosymétrique, par conséquent elle présente des modes actifs Raman et IR bien distincts. Les modes actifs Raman sont au nombre de 7 (2 A_{1g} + 5 Eg) et les modes actifs infrarouges sont 6 (2 A_{2g} + 4 Eu). [62,63] Cette structure est donc un empilement

d'octaèdres d'oxygène partageant les faces et dans lesquels les cations A et B remplissent les 2/3 des sites octaédriques aléatoirement (*Figure 1-19(a)*).

1.2.1.2 Structure ilménite (IL)

La structure ilménite est adoptée par les oxydes de type $A^{2+}Ti^{4+}O_3$. [11] Liu et *al.* ont établi un facteur de tolérance t pour la stabilisation de la structure IL. Cette définition de t est adaptée à des structure de type ilménite à l'inverse du facteur de tolérance de Goldschmidt qui est établi pour des structures de type pérovskite. [64] La facteur t est donné par la formule suivante :

$$t = \frac{1}{3}\left(\frac{(\sqrt{2}+1)R_{O^{2-}} + R_B}{R_{O^{2-}} + R_A} + \frac{\sqrt{2}R_{O^{2-}}}{R_{O^{2-}} + R_B}\right)$$

Ce facteur de tolérance est calculé pour des ilménites connues telles que $MgTiO_3$, $NiTiO_3$, $CoTiO_3$ et $ZnTiO_3$. Il est établi dans cette étude que le facteur *t* doit être supérieur à 0,80. Ils ajoutent aussi une autre condition à la stabilité de la structure IL : la stabilité des octaèdres MO_6 ; M étant les cations occupant les sites octaédriques. Les octaèdres sont donc stables si le facteur $\frac{R_M}{R_{O^{2-}}} > 0{,}48$.

La structure IL consiste en un empilement hexagonal compact d'octaèdres d'oxygène dont les sites interstitiels sont remplis aux deux tiers. [65,66] Les cations s'organisent en couches monoatomiques perpendiculaires à l'axe *c* et s'alternent suivant cette même direction comme représenté sur la *Figure 1-19(b)*. Les octaèdres AO_6 et BO_6 de deux couches successives partagent les faces (001) tandis que les octaèdres de la même couche cationique partagent les arêtes. La séquence de remplissage d'une rangée d'octaèdre suivant l'axe *c* est comme suit : A-Ti-□-Ti-A avec □ représentant un octaèdre vide (*Figure 1-21*). [10] Ce remplissage résulte en une structure centrosymétrique de groupe d'espace $R\bar{3}$ (N°148) où les atomes occupent les positions de Wyckoff comme indiquées dans le tableau suivant.

Tableau 2 : Positions atomiques pour la structure IL

Atome	Position de Wyckoff	Représentation
O	18f	x, y, z
Ti	6c	0, 0, z
A	6c	0, 0, z

Les conditions de diffraction de la structure ilménite sont :

h k l : -h + k + l = 3n

Comme la structure IL possède un centre d'inversion, il n'y a pas de modes de vibrations communs actifs Raman et IR selon le principe de la mutuelle exclusion. Cette structure possède 10 modes actifs Raman (5 Ag +5 Eg) et 8 modes actifs IR (4 Au + 4 Eu). [62,63,67,68] La *Figure 1-20* représente un spectre Raman d'une couche mince de $NiTiO_3$ déposée par pulvérisation cathodique. [69]

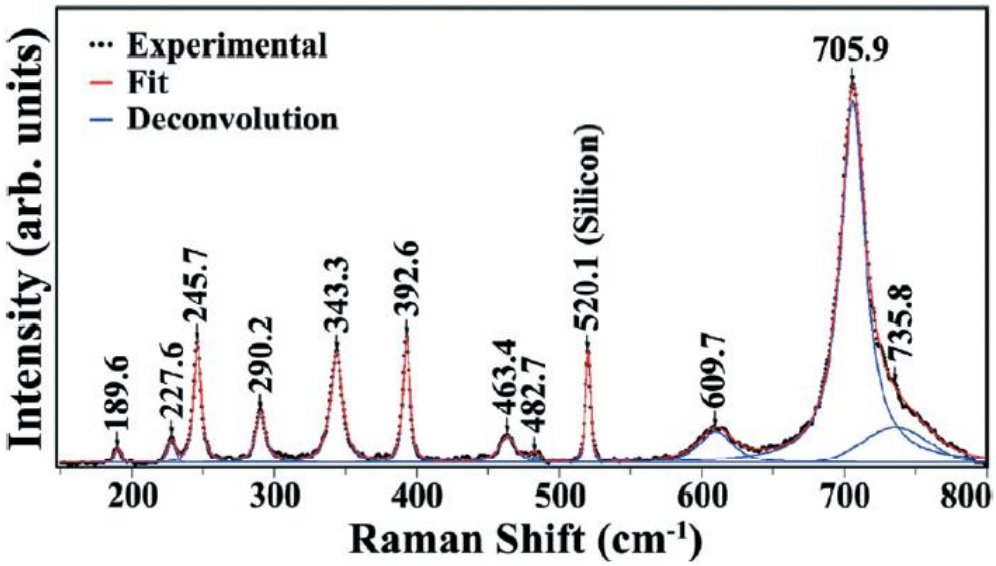

Figure 1-20 : spectre Raman d'une couche mince de $NiTiO_3$ déposée par pulvérisation cathodique [69]

1.2.1.3 Structure $LiNbO_3$ (LN)

Le passage de la structure ilménite vers la structure LN se fait sous hautes pressions. [14,15,70] Lors du passage de la structure IL vers la structure LN, les cations se déplacent et s'ordonnent en s'alternant suivant l'axe *c* de la maille hexagonale dans le réseau hexagonal compact des atomes d'oxygène. La séquence de remplissage d'une rangée d'octaèdres suivants chacun des axes de la maille hexagonale est la suivante A-Ti-□-A-Ti avec □ représentant un octaèdre vide comme représenté sur la *Figure 1-19(c)* et la *Figure 1-21*. [71,72]

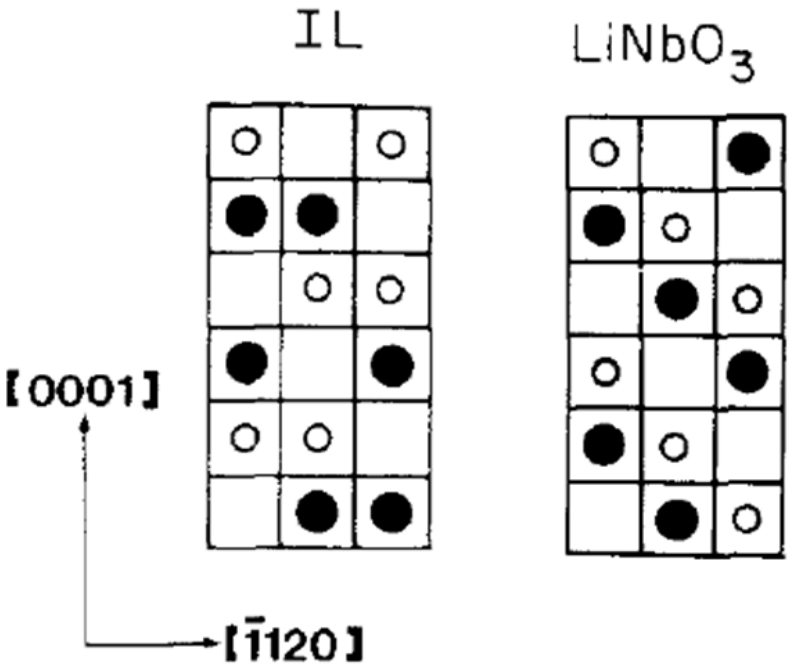

Figure 1-21 : Vue de coupe du remplissage des octaèdres d'oxygène par les cations dans une structure LN et IL [14]

Ce remplissage résulte en une structure non-centrosymétrique de groupe d'espace $R3c$ (N°161) où les atomes occupent les positions de Wyckoff comme indiquées dans le tableau suivant. [73]

Tableau 3 : Positions atomiques pour la structure LN

Atome	Position de Wyckoff	Représentation
O	18b	x, y, z
Ti	6a	0, 0, z
A	6a	0, 0, z

Les conditions de diffraction de la structure LN sont identiques à celles de la structure CR : [74]

$$h\,k\,l : -h + k + l = 3n$$

$$0\,k\,l : l = 2n$$

$$h\,0\,l : l = 2n$$

$$0\,0\,l : l = 2n$$

Cette symétrie ne possède pas de centre d'inversion ce qui implique qu'il doit exister au moins un mode commun entre les modes de vibration actifs Raman et ceux actifs infrarouge, selon le principe de la mutuelle exclusion. Pour ce groupe d'espace en particulier, il existe 13 modes actifs Raman et IR simultanément ($4\ A_1 + 9\ E$).[62]

La technique de routine pour l'identification structurale est la diffraction de rayons X, elle permet d'identifier la structure des matériaux quand les conditions de diffraction le permettent. Cependant on ne peut pas distinguer deux structures dont les conditions de diffraction sont identiques comme c'est le cas entre les structures LN et CR. Il sera donc nécessaire de se tourner vers d'autres techniques pour une caractérisation complète de la structure. On peut utiliser le principe de la mutuelle exclusion si les modes Raman et IR sont bien détectés. Pour rappel ce principe énonce qu'un matériau non-centrosymétrique doit présenter au moins un mode de vibration actif Raman et IR simultanément. Si ce mode commun est détecté, alors la structure est non-centrosymétrique et donc dans notre cas de type LN. Il est aussi possible de caractériser le matériau en microscopie électronique en transmission haute résolution afin de visualiser les positions atomiques des cations et modéliser la structure ou bien avoir recours à toute technique d'affinement structural donnant accès aux positions des cations dans la maille cristallographique. On peut aussi caractériser les structures par génération de seconde harmonique (SHG) qui est une caractérisation optique sensible aux milieux ne présentant pas de centre d'inversion spatial.

1.2.2 Propriétés des composés ABO_3 de structure LN

La structure de type $LiNbO_3$ décrite précédemment est nommée ainsi en référence au niobate de lithium qui est le matériau référence cristallisant dans cette symétrie. Nous allons commencer par définir ce matériau auquel on se réfère et ses propriétés dans un premier temps. Dans les parties suivantes, nous nous attacherons à établir un état de l'art général sur les phases ABO_3 iso-structurales à $LiNbO_3$ puis nous nous intéresserons plus particulièrement au cas des titanates $MTiO_3$ (M = métal de transition tel que Mn, Fe, Co et Ni).

1.2.2.1 Le composé $LiNbO_3$

Le niobate de lithium $LiNbO_3$ (LN) est une structure qui a été résolue par diffraction de neutrons en 1963 par Shiozaki et Mitsui. [75] La structure LN a été résolue par Abrahams *et al*. en 1966. [74] Depuis sa découverte, LN a été étudié intensivement afin de caractériser ses propriétés physico-chimiques. A température ambiante, LN est de groupe d'espace R3c (décrit précédemment) non centro-symétrique, c'est donc un ferroélectrique. Selon des critères structuraux, la polarisation spontanée ne peut être portée que selon les directions [001] et $[00\bar{1}]$ (*i.e.* polarisation spontanée parallèle ou antiparallèle à l'axe *c* dans le système hexagonal). De nos jours, les propriétés électro-optiques (effet Pockels) et piézoélectriques de $LiNbO_3$ sont très utilisées dans les dispositifs tels que des filtres radiofréquence ou capteurs.

La structure de LN est représentée sur la *Figure 1-22*. La *Figure 1-22(a)* représente les empilements des octaèdres d'oxygène suivant l'axe *c* dans la structure. Les sites octaédriques sont remplis suivant cette séquence : Nb-Li-□-Nb-Li avec □ représentant un site octaédrique vacant. La *Figure 1-22(b)* est la représentation hexagonale de la maille de LN. Sur cette figure sont indiqués les axes *a* et *c* de cette maille. En projetant le modèle atomique suivant la direction de l'axe *c*, on obtient la vue du plan (006) représenté sur la *Figure 1-22(c)*. Cette projection reflète la symétrie d'ordre 3 de la structure. Certains composés ont une organisation atomique identique à LN. Dans ce qui suit nous allons donner des exemples de matériaux adoptant cette structure en précisant les propriétés qu'elle leur confère.

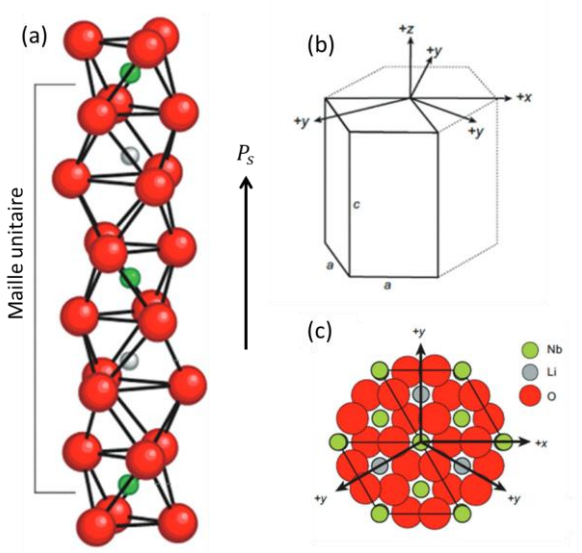

Figure 1-22 : (a) Représentation de la structure de $LiNbO_3$ (LN) de groupe d'espace R3c, (b) Maille élémentaire hexagonale de LN et (c) vue suivant l'axe c du modèle atomique de la maille hexagonale de LN. [76,77]

1.2.2.2 Etat de l'art sur les composés ABO_3 de structure LN

En raison des différences importantes de rayons ioniques et de valence de Li^+ et Nb^{5+}, le niobate de lithium adopte spontanément le type structural décrit précédemment. Lorsque les cations A et B possèdent des tailles et des valences voisines, la structure LN peut être stabilisée moyennant une contrainte. La stabilisation de la structure LN par synthèse haute pression a été réalisée sur le composé Mn_2FeNbO_6 qui est polaire et ferromagnétique en dessous de 90 K. [78] Han *et al.* ont pris ce même composé (Mn_2FeNbO_6) et ont baissé la pression de synthèse de 7 GPa à 5 GPa en générant une contrainte chimique par l'introduction de Li dans cette structure. La phase obtenue est ferromagnétique à température ambiante avec une polarisation estimée à quelques dizaines de $\mu C/cm^2$. [79] Il existe d'autres cas remarquables concernent des pérovskites non polaires qui se réorganisent en structure LN polaire pour des composés ne contenant pas

de cations ferroélectriquement actifs, *i.e.* cations de configuration électronique d^0 (présentant un effet Jahn-Teller du second ordre tels que Ti^{4+} ou Nb^{5+}) ou $6s^2$ (présentant des paires libres tels que Bi^{3+} ou Pb^{2+}). Des synthèses haute température et haute pression (15 GPa) ont ainsi permis d'obtenir $InFeO_3$ [73], $ScFeO_3$ [80,81] ou encore $ZnSnO_3$ [82] en phase polaire de type LN. Dans ces cas, la ferroélectricité attendue pour ces composés est principalement gouvernée par les cations A dans la structure ABO_3 où les octaèdres AO_6 et BO_6 partagent des faces. [83] Par la suite des couches minces de $ZnSnO_3$ ont été réalisées en tirant bénéfice de la contrainte en couches minces. [84–86] Des mesures ont confirmé son caractère ferroélectrique. La *Figure 1-23(a)* présente le cycle de polarisation d'une couche mince de $ZnSnO_3$ intégrée dans une structure de condensateur à plaques parallèles avec l'axe *c* perpendiculaire aux plans des électrodes. La *Figure 1-23(b)* est une schématisation de déplacements inéquivalents des cations dans cette structure. Selon Son *et al.*, par des calculs *ab-initio*, ce sont ces déplacements qui donnent naissance à la polarisation suivant la direction [001] de la structure décrite en symétrie hexagonale ([111] en symétrie rhomboédrique). [87]

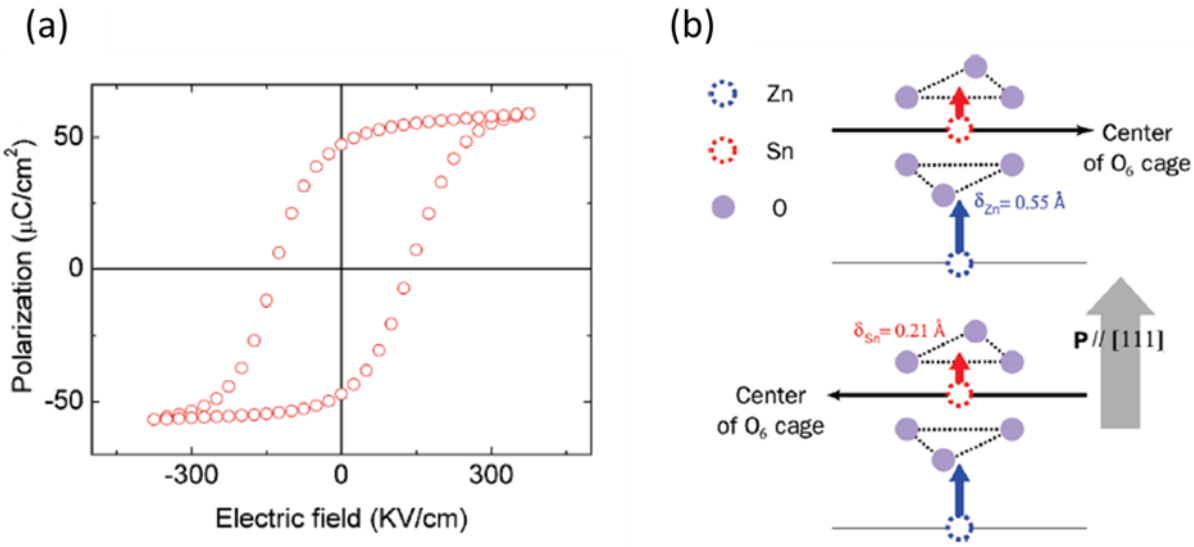

Figure 1-23 : (a) Cycle ferroélectrique d'une couche mince de $ZnSnO_3$, (b) déplacements ioniques de Zn et Sn dans $ZnSnO_3$ par rapport au centre des octaèdres d'oxygène donnant lieu à la polarisation rémanente. Notons que la direction [111] dans le système rhomboédrique correspond à la direction [001] dans le système hexagonal. [84]

1.2.2.3 Les composés $MTiO_3$ (M = Mn, Fe, Co, Ni)

Les titanates $ATiO_3$ sont une famille de matériaux étudiée pour un certain nombre de propriétés. Quand le cation A est petit, cette composition est stabilisée en structure ilménite. [60] On fait référence aux ilménites à base de titane dans la littérature pour un certain nombre de propriétés et d'applications. Par exemple, $MgTiO_3$ est étudié en tant qu'oxyde de grille pour

des composants électroniques à base de GaN. [88] En présence de cation magnétique en site A (avec M = Mn, Fe, Co, Ni) ces composés sont également étudiés pour leurs propriétés diélectriques, [89] et pour la présence d'un couplage magnéto élastique notamment dans $NiTiO_3$. [90] Ils sont étudiés également en tant que photoanode dans une cellule de photo électrolyse de l'eau [91] ou bien pour de la photo réponse car $NiTiO_3$ est considéré comme semiconducteur de type-n. [92]

La stabilisation des composés $MTiO_3$ en structure LN peut donner accès à de nouvelles propriétés très riches, notamment en combinant le magnétisme porté par les cations A avec le caractère polaire de la structure LN.

Des travaux importants ont été publiés en 2008 par Fennie où, à l'aide de modélisation, il établit des critères structuraux pour l'apparition simultanée d'un ferromagnétisme faible et de la ferroélectricité. [93,94] Dans cette configuration, ces deux ordres sont couplés et l'aimantation est réversible par application d'un champ électrique. Dans cette étude il part d'une propriété macroscopique E_{PLM} qu'il définit comme une énergie liée à la polarisation, au moment antiferromagnétique et au faible ferromagnétisme qui apparait dans un matériaux par spin canting. La relation suivante est établie :

$$E_{PLM} \sim P.(L \times M)$$

Avec P polarisation, L vecteur antiferromagnétique (AFM) et M l'aimantation résultant du canting des spins. Quand l'invariance de cette énergie est permise dans la phase AFM du matériau, ce dernier génère une aimantation pour garder E_{PLM} toujours minimale. Si le L est fixe, ce qui est le cas dans un matériau AFM, afin de conserver le signe de E_{PLM}, l'inversion de P cause l'inversion de M. Ensuite ils ont construit les critères de symétrie pour autoriser cette invariance et identifier des candidats potentiels pour un couplage magnétoélectrique. Parmi les matériaux suggérés on trouve les titanates $MTiO_3$ (M = Fe, Ni et Mn) quand leur structure non-centrosymétrique est stabilisée, *i.e.* en structure LN.

Une étude plus approfondie du mécanisme à l'origine de ce couplage dans $FeTiO_3$ a été réalisée par la suite, notamment en comparant les composés $FeTiO_3$ et $BiFeO_3$. [95] Le fait que les moments magnétiques soient portés par les ions Fe en A ou B dans les composés antiferromagnétiques $FeTiO_3$ ou $BiFeO_3$, respectivement, conduit à différents types d'interdépendance entre polarisation et aimantation. Pour $FeTiO_3$, la rupture du centre d'inversion entre deux cations magnétiques par la distorsion polaire induit un effet de

spin-canting schématisé sur la *Figure 1-24*. Ce spin canting génère un faible ferromagnétisme qui induit une polarisation rémanente pour conserver l'invariant E_{PLM} avec un couplage entre P et M. Ces résultats suggèrent un fort couplage magnéto-électrique (possibilité d'activer le magnétisme par commande électrique).

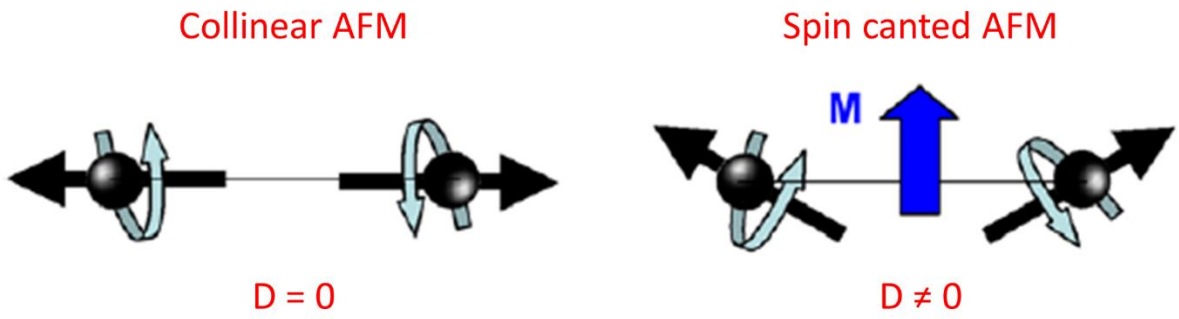

Figure 1-24 : L'interaction Dzyaloshinskii Moriya provoque un canting des spins et l'apparition d'un moment magnétique total non nul en absence de centre d'inversion spatial. [95]

D'un point de vue expérimental, des composés $MnTiO_3$ et $FeTiO_3$ ont pu être obtenus sous formes massives par synthèse haute température - haute pression. Ko et *al*. ont démontré que la synthèse de $MnTiO_3$ à une pression de 6 GPa permet la suppression du centre d'inversion de la structure IL et stabilise la structure LN. [14] Aimi et al. ont également mis en évidence que ce composé présente des anomalies de la susceptibilité magnétique et de la permittivité magnétique se produisant à la même température, suggérant l'existence d'un couplage magnétoélectrique. [16] Ming et *al.* ont étudié pour $FeTiO_3$ le passage à la structure type LN, observé à partir d'une pression de 10,5 GPa. [96] La transformation de structure IL à la structure LN est accompagnée d'une réduction du volume de la maille. La *Figure 1-25* représente le rapport *c*/*a* pour des phases de $FeTiO_3$ issues de synthèses sous pression. Ce rapport est toujours plus petit dans le cas de la structure LN.

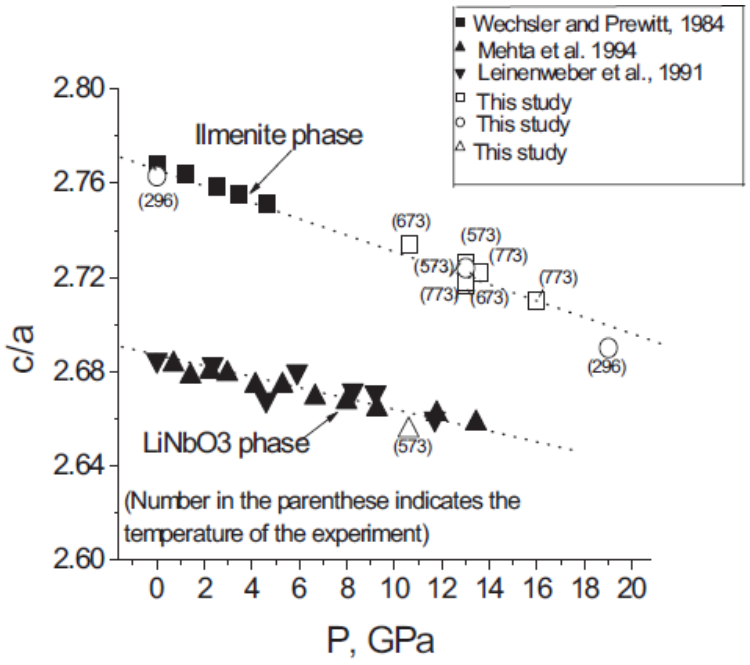

Figure 1-25 : Effet de la pression sur le paramètre c/a pour la structure IL et LN de $FeTiO_3$. [96]

Varga *et al*. ont étudié les propriétés multiferroïques de titanates de fer $FeTiO_3$ de structure type-$LiNbO_3$ non-centrosymétrique synthétisés sous haute température (1200°C) et haute pression (18 GPa). [97] Des caractérisations par Piezoelectric Force Microscopy (PFM) et Second Harmonic Generation (SHG) permettent de mettre en évidence un caractère polaire voire ferroélectrique de ce matériau à température ambiante (Figure 1-26(a)). Notons qu'un signal SGH n'est obtenu que pour des milieux non-centrosymétriques. Sur la *Figure 1-26(a)* le signal SHG non uniforme résulte soit de différentes orientations des grains ou bien d'une structure multi-domaine tandis que le cas de la structure IL centrosymétrique ne présente aucun signal sur la cartographie SHG (*Figure 1-26(b)*). L'enregistrement du signal SHG en un point fixe de l'échantillon en fonction du champ électrique extérieur conduit à l'obtention d'une courbe de type "Butterfly'' (en bleu). A partir de ces résultats, les auteurs recalculent une polarisation qu'ils représentent en fonction du champ électrique extérieur. L'obtention d'un cycle d'hystérésis souligne le caractère ferroélectrique de ce matériau (*Figure 1-26(c)*).

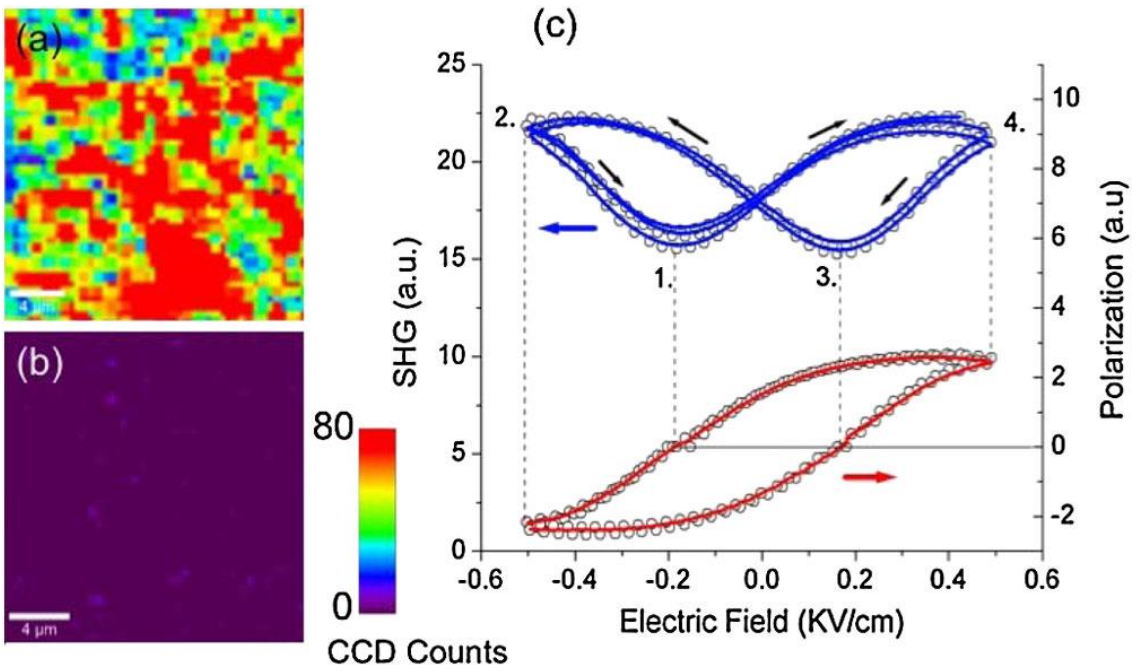

Figure 1-26 : Cartographie SHG de régions polaires dans (a) Forme haute pression de $FeTiO_3$ de structure $LiNbO_3$ (non-centrosymétrique), (b) Structure ilménite pure (centrosymétrique). (c) Cycle d'hystérésis ''SHG Butterfly'' (en bleu) sur une position fixe en (a) sous champ électrique appliqué à 296 K accompagné du cycle de polarisation de la lumière fondamentale (en rouge). [97]

Dans cette même étude de Varga *et al.*, l'ordre magnétique est caractérisé à basse température. [97] La température de Néel de la structure type-$LiNbO_3$ $T_N \approx 110$ K est différente de celle de l'ilménite située à $T_N \approx 55$ K. La capacité calorifique présente une anomalie autour de 110 K sans dépendance en fréquence. Ceci démontre que $FeTiO_3$ présente un ordre antiferromagnétique à grande distance en dessous de cette température. Les cycles d'aimantation M(H) mesurés lors d'un refroidissement sous champ magnétique nul (*Figure 1-27*) montrent qu'en dessous de la température de Néel (cycle à 105 K), un état ferromagnétique faible vient se superposer à l'ordre antiferromagnétique de cette structure donnant lieu à des cycles ouverts mais ne présentant pas d'aimantation à saturation. Afin de déterminer les caractéristiques ferromagnétiques à cette température, la contribution de l'ordre antiferromagnétique est soustraite laissant apparaitre un cycle symétrique qui sature sous 30 kOe à 0,008 μ_B/Fe. Ce comportement est expliqué par un état d'inclinaison de spins.

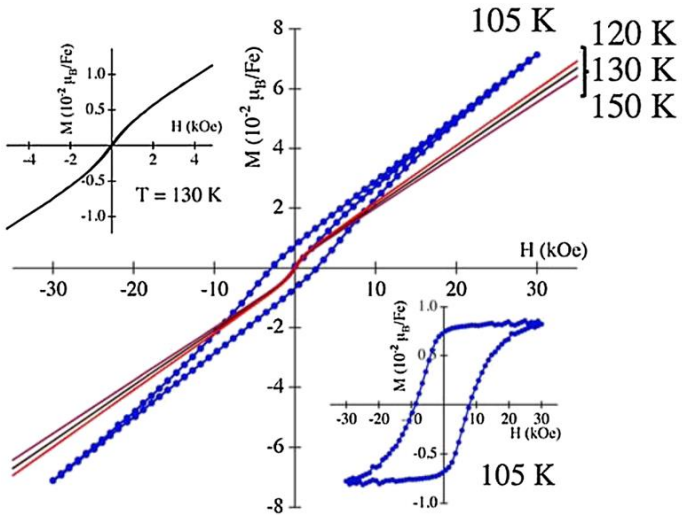

Figure 1-27 : Cycle d'aimantation lors d'un refroidissement à champ nul de $FeTiO_3$ à différentes températures. [97]

1.2.3 Le composé $NiTiO_3$

En résumé de la section précédente, la transition structurale de la structure IL vers la structure LN dans les titanates $MTiO_3$ avec M = Fe, Mn et Ni permet l'existence d'un ordre polaire qui induit un ferromagnétisme faible et un couplage entre ces ordres. Cette transition structurale a été vérifiée dans des matériaux massifs par application d'une forte pression pour les ions Fe et Mn mais jamais pour Ni. Pour la suite nous nous intéressons aux titanates de nickel $NiTiO_3$ (NTO). Ce composé est souvent cité dans la littérature pour ses propriétés optiques quand il est en structure IL.

1.2.3.1 Propriétés de $NiTiO_3$ en structure Ilménite

La synthèse de NTO dans des conditions standards de températures et de pression favorise la structure IL. Ceci est confirmé par exemple pour une synthèse Pechini par Lin *et al.* [98] NTO IL est le plus souvent étudiée pour ses propriétés photo-catalytiques avec un gap qui varie de 2,0 eV à 3,2 eV. La photocatalyse peut se faire en composite avec d'autres matériaux comme TiO_2, NiO [99,100] ou bien avec du graphène. [101] Dans tous ces cas, l'utilisation en composite permet de former des hétérojonctions entre NTO et NiO ou TiO_2 et aussi le transfert des électrons dans le graphène. Ceci a pour conséquence de diminuer l'effet de la recombinaison des paires électrons trous et de promouvoir la photocatalyse. L'activité électrochimique de NTO pour l'oxydation du méthanol a été démontrée par Chellamsy *et al.* [102] NTO est aussi utilisé comme pigment avec une réflectance importante de la lumière du soleil. [103] Les propriétés électriques et diélectriques de NTO ont aussi été investiguées pour des échantillons massifs (présentant des concentrations plus ou moins importantes de défauts) et dans différentes

gammes de mesure (mesures en régime continu ou alternatif à différentes fréquences, à différentes températures). Des études démontrent un caractère semi-conducteur traduit par une augmentation de la conductivité en augmentant la température. [104] Des mesures en régime alternatif à hautes fréquences révèlent un comportement diélectrique avec une permittivité diélectrique relative de l'ordre de 15 à 1 kHz et 18 à 5 GHz. [105,106] Une étude relie les pertes diélectriques aux relaxations de la conductivité à hautes températures liées aux lacunes d'oxygène ionisées. [89]

1.2.3.2 Propriétés de $NiTiO_3$ en structure $LiNbO_3$

Nous nous intéressons à NTO structuré en couches minces afin de tirer profit des différentes contraintes et stabiliser la structure polaire de type LN. Cette partie s'intéresse dans un premier temps aux propriétés structurales de couches de NTO déposées sur substrats monocristallins rapportées dans des études où l'obtention des phases CR, IL ou LN est discutée. La plupart des études ont été réalisées sur saphir C : monocristal de Al_2O_3 orienté (001). Dans un deuxième temps, les premières caractérisations physiques de ces couches sont présentées.

Bratvold *et al*. [20] ont déposé ce matériau par Atomic Layer Deposition (ALD) afin d'étudier la relation entre le substrat et la croissance (structure et orientation) de NTO sur différents substrats : Al_2O_3 (001), $LaAlO_3$ $(100)_{pseudo\text{-}cubique}$, STO (100) et MgO (100)). [20] La structure et l'orientation du substrat utilisé influence directement l'orientation des couches minces de NTO. Dans le plan du substrat, il existe un nombre fini d'orientations (relation d'épitaxie). Le substrat Al_2O_3 (001) engendre une croissance de NTO suivant la direction [001]. Sur la *Figure 1-28(a)* sont représentés les diagrammes θ-2θ d'une couche telle que déposée et recuite à 650°C. [20] Le dépôt est orienté suivant la direction [001] comme l'atteste la seule présence de pics associés aux plans (00l). La structure obtenue est soit de type LN ou CR, ces deux dernières n'étant pas distinguables par diffraction des rayons X en raison de conditions d'extinction identiques. Les φ-scans des plans {1 0 10} présentés en *Figure 1-28(b)* permettent d'apprécier l'orientation dans le plan du substrat. L'apparition de 6 pics dus à la couche sur ces scans peut s'expliquer par la présence de deux variants de la structure NTO tournés à 60° l'un de l'autre, chacun contribuant avec 3 pics. La distinction entre les structures LN et CR est énoncée sans être établie dans cette étude.

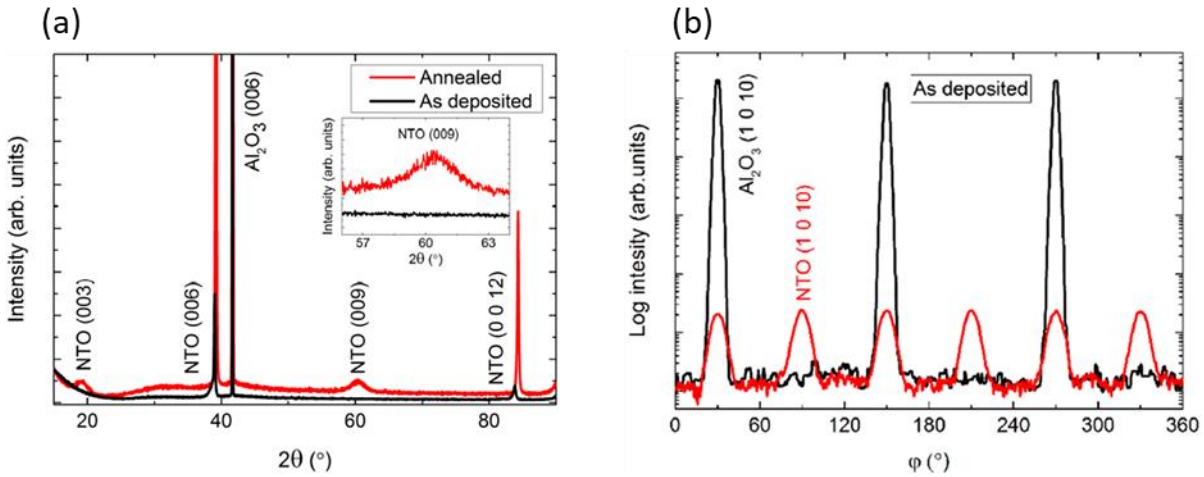

Figure 1-28 : (a) diagrammes θ-2θ d'une couche NTO/Al_2O_3 (0001) as-deposited et recuite à 650°C. (b) Phi scan des plans {1 0 10} de la couche de NTO non recuite. [20]

Yoshimatsu *et al*. se sont aussi intéressés à la croissance par Pulsed Laser Deposition (PLD) de $ATiO_3$ (A = Mn, Fe, Co et Ni) sur des substrats de Al_2O_3 (001). [107] Les diagrammes θ-2θ des couches sont représentés sur la *Figure 1-29*. Les dépôts sont de structure IL lorsque le pic 003 (pic à 2θ ~ 18-19°) est détecté et de structure LN ou CR en absence de pic 003. Pour toutes les compositions, les couches minces sont orientées suivant la direction [001]. La *Figure 1-29(a)* représente des dépôts de $MnTiO_3$. Ces derniers sont de structure LN ou CR à 650°C et de structure IL au-delà de cette température. L'inverse est observé dans le cas de $FeTiO_3$ sur la *Figure 1-29(a)*. Ce dernier est de structure IL à 650°C et de structure LN/CR au-delà de cette température. En variant la pression partielle d'O_2 pendant le dépôt pour $CoTiO_3$ et $NiTiO_3$ (*Figure 1-29(c)* et *(d)*), il est observé la formation de la structure IL à haute pression partielle (10^{-3} Torr) et la structure LN/CR à basse pression partielle (10^{-5} Torr).

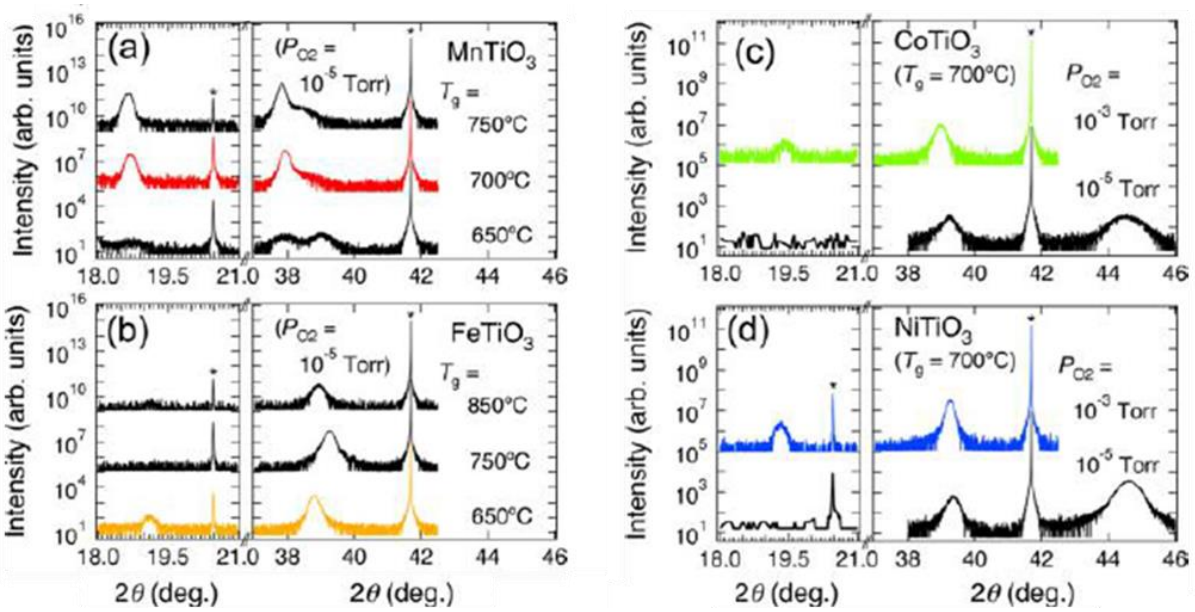

Figure 1-29 : diagrammes de rayon X θ-2θ de couches minces de (a) $MnTiO_3$ (b) $FeTiO_3$ (c) $CoTiO_3$ (d) $NiTiO_3$. Les couches sont déposées sur substrats de Al_2O_3 (0001). [107]

Varga et *al*. se sont aussi intéressés au dépôt de NTO en couches minces déposées par Pulsed Laser Deposition (PLD). Leur première étude concerne la synthèse de $NiTiO_3$ de structure ilménite distordue sur substrats monocristallins de saphir. [108] Ils n'affirment pas la stabilisation de la structure type-LN. A partir d'analyses structurales et de composition, d'importants écarts à la stœchiométrie sont observés sans pour autant détecter l'apparition de phases secondaires. Le rapport Ni(at.%)/Ti(at.%) va de 0,67 à 1,17. [108]

Pour donner suite à la stabilisation de $NiTiO_3$ épitaxié sur Al_2O_3, Varga et *al*. s'intéressent aux propriétés structurales et multiferroïques de ce matériau. [109] Des couches minces de $NiTiO_3$ de 50 nm d'épaisseur sont déposées sur saphir Al_2O_3 (001) par PLD. La *Figure 1-30* est un diagramme représentatif des couches obtenues. Les films minces sont orientés (001) sur les substrats de saphir. A partir de calculs DFT, les paramètres de mailles de la structures ilménite et la structure type $LiNbO_3$ libre de contrainte sont estimés et résumés dans le *Tableau 4*. La petite différence entre les paramètres de mailles ne permet pas d'affirmer de manière certaine le type de structure de cette couche mince de $NiTiO_3$ à partir des données de la diffraction des rayons X.

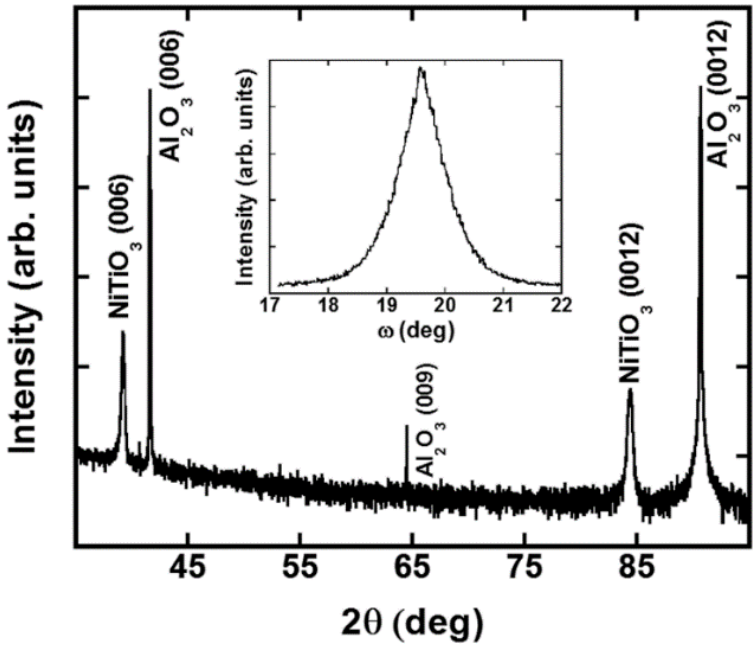

Figure 1-30 : Diagramme de diffraction de rayons X à haute résolution θ-2θ d'une couche mince représentative de $NiTiO_3/Al_2O_3$. Encart : Rocking curve (ω scan) du pic (006). [109]

Tableau 4 : Paramètres de mailles, estimés par calculs DFT, des structures ilménite et type-$LiNbO_3$ adoptés par $NiTiO_3$ sous forme massive. [109]

Structure de la couche mince de $NiTiO_3$	**Paramètres de maille *a,b* (Å)**	**Paramètre de maille *c* (Å)**	***c/ a***
IL	4,984	13,662	2.741
LN	4,983	13,654	2.740

Varga et *al.* [109] ont fait des caractérisations magnétiques et optiques par SHG de leurs couches minces. La *Figure 1-31(a)* montre des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique de part et d'autre de la température de Néel qui est de 120 K pour cette couche mince. A 300 K, l'aimantation varie linéairement avec le champ magnétique (réponse diamagnétique). A basse température, 10 K, la forme en S de la courbe indique la présence d'un état faiblement ferromagnétique superposé à un état diamagnétique dû au substrat. L'aimantation à saturation est estimée à 1,45 μ_B/Ni. Cette valeur d'aimantation à saturation est attribuée à un modèle de spin canting de grand angle.

La *Figure 1-31(b)* représente le signal SHG de la couche de $NiTiO_3$ à gauche et du substrat à droite. Un signal lumineux n'est obtenu qu'en absence de centre d'inversion dans la structure du matériau étudié. La figure montre que le substrat de Al_2O_3 de structure corindon centrosymétrique ne produit pas de signal SHG tandis qu'un signal est détecté pour la couche

mince. Ces résultats tendent à confirmer que la couche présente la structure polaire type-LN. Cependant, compte tenu de la faible épaisseur des couches, il ne peut pas totalement être exclu qu'un signal SHG provienne d'une brisure de symétrie à l'interface film-substrat. A ce stade, les auteurs concluent que les couches minces de $NiTiO_3$ sont de structures type-LN et possèdent un ordre polaire à température ambiante supposé persister à basse température et un ordre antiferromagnétique engendrant du ferromagnétisme faible en dessous de la température de Néel (120 K).

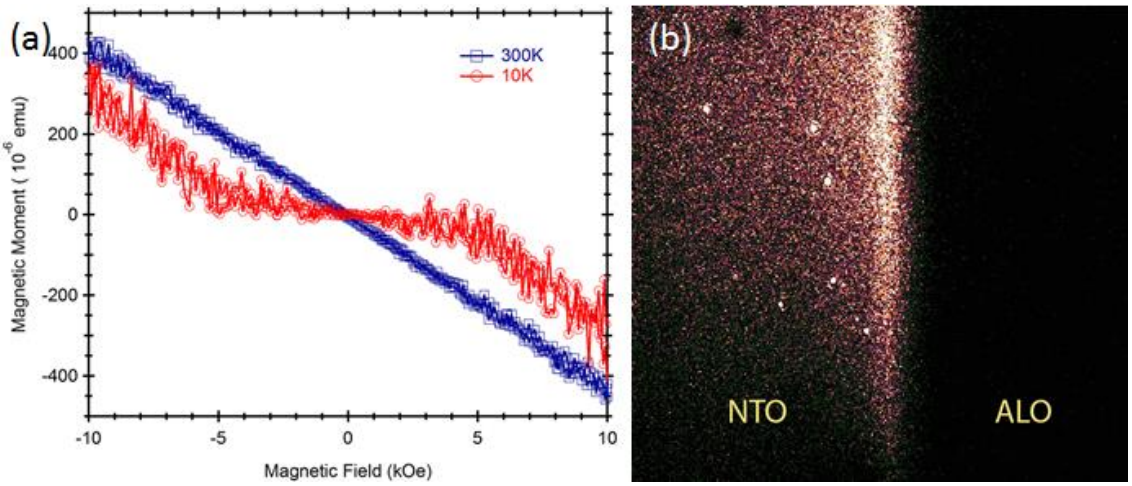

Figure 1-31 : Couche mince de $NiTiO_3/Al_2O_3$: (a) Variations de l'aimantation en fonction du champ magnétique à 300 K (en bleu) et à 10 K (en rouge), (b) image montrant le signal SHG de la couche mince de $NiTiO_3$ et l'absence de signal provenant du substrat de Al_2O_3. [109]

Varga et *al*. se sont également intéressés à l'influence de l'état de contraintes sur ce matériau. [110] Différentes compositions et épaisseurs de couches minces de $NiTiO_3/Al_2O_3$ ont été réalisées. Ceci génère des niveaux de contraintes qui seront corrélés aux propriétés multiferroïques de ces couches minces. Le premier constat de cette étude est l'augmentation de la température de Néel avec l'augmentation du rapport de composition de la couche mince Ni(at.%)/Ti(at.%) de de 0.6 à 1.34. Le deuxième résultat important obtenu est l'influence de l'épaisseur sur le caractère polaire des couches minces de $NiTiO_3$. La *Figure 1-32* présente trois images de signal SHG d'échantillons ayant des épaisseurs croissantes. De gauche à droite, l'intensité lumineuse décroit jusqu'à atteindre un niveau presque nul à une épaisseur de 150 nm. Les petits points brillants observés sur la dernière image sont attribués à des impuretés de surface.

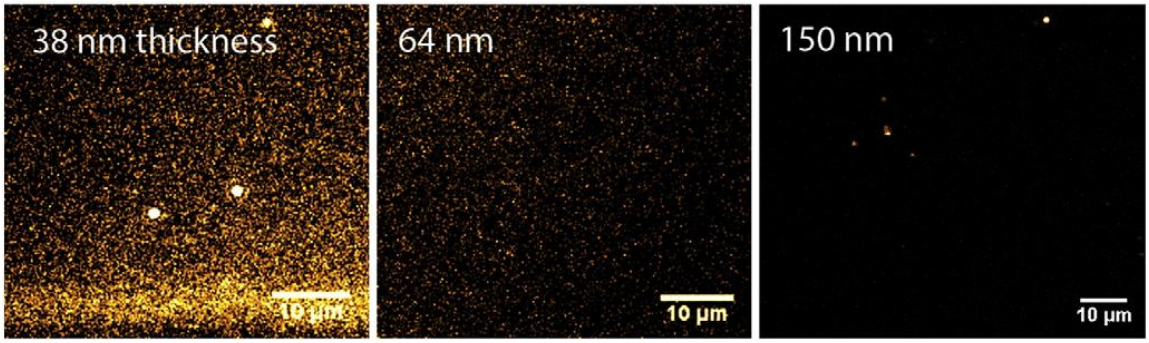

Figure 1-32 : Images optiques SHG de trois couches de $NiTiO_3/Al_2O_3$ d'épaisseurs 38 nm, 64 nm et 150 nm. [110]

Une autre manière de contrôler la contrainte dans les couches minces est de faire varier le désaccord de paramètre de maille ($\varepsilon_s = \frac{a_{substrat} - a_{couche}}{a_{substrat}} \times 100$) entre le substrat et la couche mince. [111] Trois substrats de structure hexagonale sont sélectionnés : Al_2O_3 (ε_s = -5,7 %), Fe_2O_3 (ε_s = 0,1 %) et $LiNbO_3$ (ε_s = 2,3 %). La couche mince déposée sur $LiNbO_3$ possède la meilleure qualité cristalline comparée à celles déposées sur Fe_2O_3 et Al_2O_3. [111] La *Figure 1-33* représente les cycles d'aimantation de chaque échantillon en dessous de sa température de Néel. Dans le cas du substrat de Fe_2O_3 (*Figure 1-33(b)*), la variation M(H) est quasiment linéaire indiquant un comportement non ferromagnétique expliqué par la faible contrainte engendrée par le substrat. Pour Al_2O_3 (*Figure 1-33(a)*) la réponse magnétique est faible et bruitée, néanmoins la forme en S indique la présence d'un ordre ferromagnétique faible. Le bruit du signal peut être causé par des défauts dans la structure. Ces défauts seraient engendrés par le désaccord de paramètres de maille importants entre le substrat et la couche. Finalement pour $LiNbO_3$, le signal n'est pas bruité et un cycle est observé avec de la saturation magnétique due à une qualité structurale supérieure aux échantillons précédents. Les analyses SHG confirment les hypothèses structurales où $NiTiO_3/Al_2O_3$ présente un signal dû à une structure polaire non centrosymétrique alors que $NiTiO_3/Fe_2O_3$ ne présente aucun signal, par conséquent la couche mince est centrosymétrique. Pour le dernier échantillon $NiTiO_3$/ $LiNbO_3$, il est difficile d'interpréter le signal intense obtenu car il est possible d'avoir une forte contribution du substrat qui est fortement ferroélectrique.

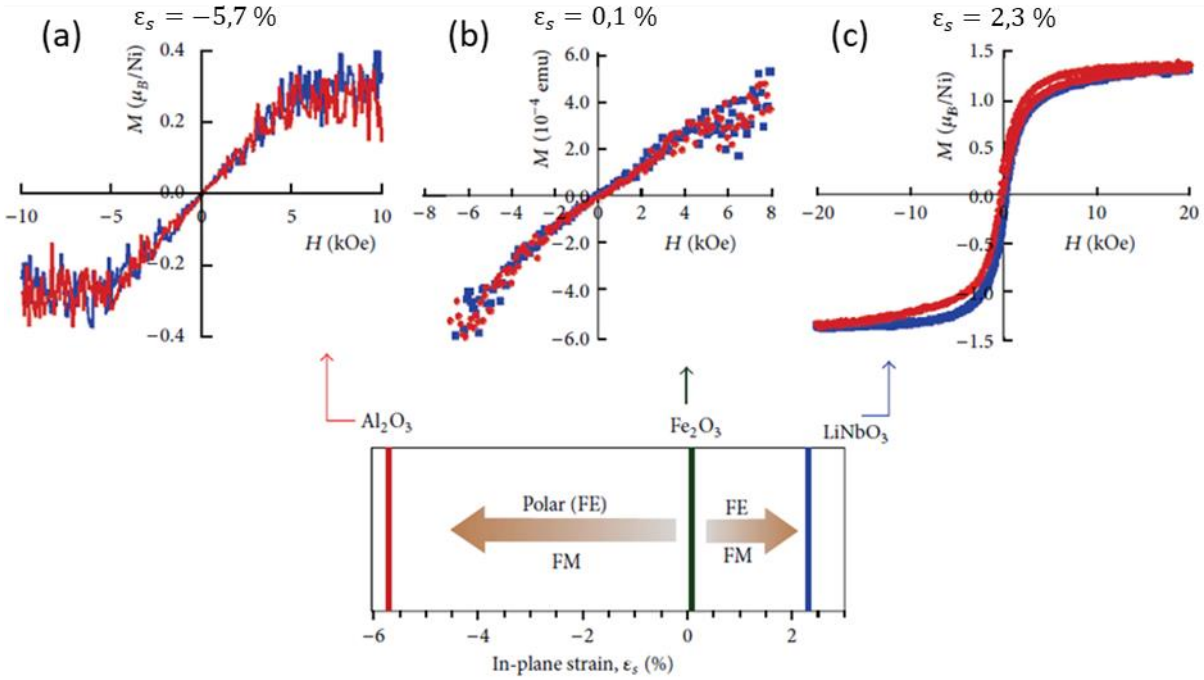

Figure 1-33 : Cycles d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (Ligne du haut de la figure) accompagnés d'un schéma illustrant le désaccord de paramètre de maille résultant de chaque substrat (Al_2O_3, Fe_2O_3 et $LiNbO_3$). Les températures de mesure sont de 10 K pour $NiTiO_3/Al_2O_3$, 50 K pour $NiTiO_3/Fe_2O_3$ et 90 K pour $NiTiO_3/LiNbO_3$. [111]

L'effet de la température de recuit a été analysé par la même équipe sur des couches minces de $NiTiO_3$ déposées sur Al_2O_3 par ablation laser. [112] Le substrat de saphir est sélectionné afin de faciliter l'interprétation du signal SHG des échantillons synthétisés. La *Figure 1-34* représente les micrographies obtenues par microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR) accompagnées des cycles d'aimantation à 50 K d'un échantillon tel que déposé et avec deux recuits différents à 600°C et 1000°C sous air. Les images MET-HR sont comparées aux différents arrangements cationiques attendus pour les structures IL et LN. L'échantillon non traité thermiquement et celui recuit à 600°C sous air (*Figure 1-34(a) et (b)* respectivement) sont de structure type-LN tandis qu'après un recuit à 1000°C, l'arrangement des atomes se réorganise pour former une structure ilménite (*Figure 1-34(c)*). Les propriétés magnétiques sont en bon accord avec les caractérisations structurales. L'échantillon non recuit (*Figure 1-34(d)*) donne un signal magnétique bruité en forme de S sans hystérésis apparente tandis qu'après un recuit de 600°C (*Figure 1-34(e)*) l'échantillon présente un cycle d'aimantation sans bruit et un effet d'hystérésis. A 1000°C (*Figure 1-34(f)*), on n'observe aucun effet d'hystérésis apparent et la variation en forme de S de l'aimantation est attribuée à du ferrimagnétisme engendré par une phase secondaire $NiAl_2O_4$ formée à l'interface de cet échantillon.

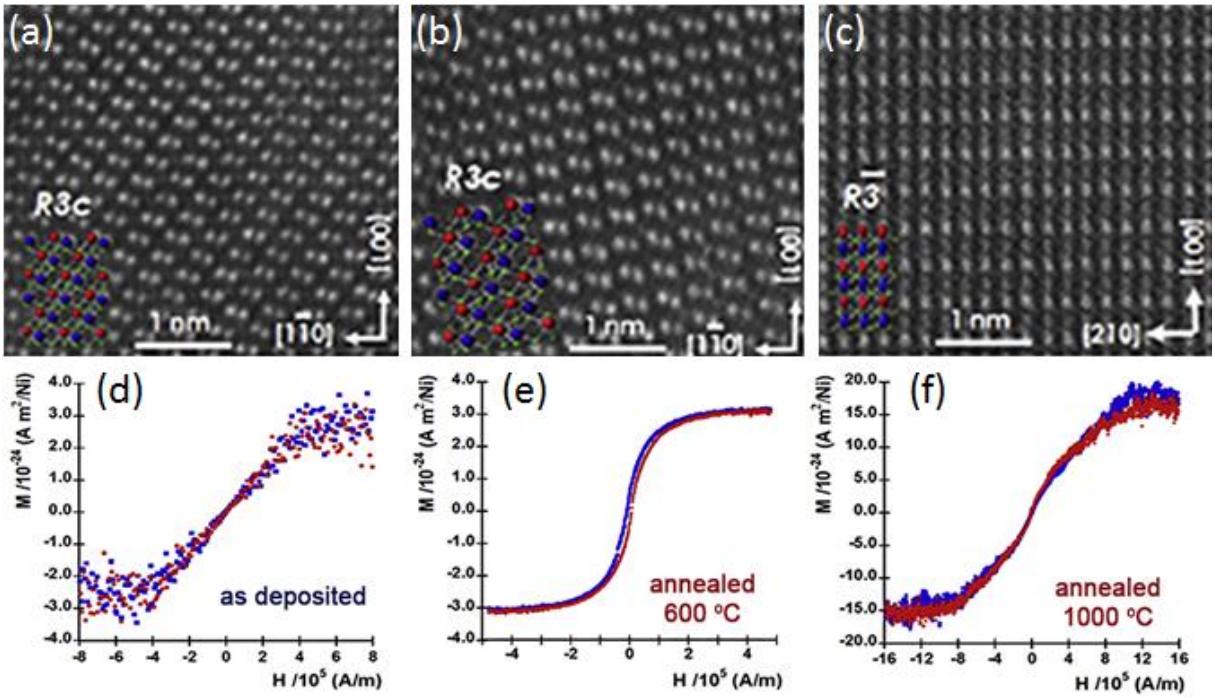

Figure 1-34 : Image par microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR) des films minces : (a) déposé à 600°C et non recuit (structure R3C), (b) recuit à 600°C (structure R3C) et (c) recuit à 1000°C (structure R-3). Atomes de Ni en bleu et Ti en rouge. Cycles M(H) à 50 K pour les échantillons imagés par METHR: (d) non traité thermiquement, (e) recuit à 600°C et (f) recuit à 1000°C. [112]

Pour clôturer la caractérisation des couches minces de $NiTiO_3/Al_2O_3$, Varga et *al*. discutent l'effet de couplage magnétoélectrique dans ce matériau. [113] La modélisation des directions de la polarisation et de l'aimantation est représentée sur la *Figure 1-35(a)*. La polarisation est parallèle à la direction [111] dans un repère rhomboédrique qui correspond à la direction [001] dans le repère hexagonal. La polarisation est donc orthogonale au plan du substrat. L'aimantation est de direction [1/2, √3/2, 0], elle se trouve dans le plan du substrat. Les cycles d'aimantation de la couche mince de $NiTiO_3$ représentés sur la *Figure 1-35(b)* sont enregistrés sous champ électrique pour démontrer la corrélation entre l'aimantation et la polarisation de la couche mince. Sur la colonne de gauche, l'échantillon est polarisé à -0,5 V et -1,5 V tandis que sur la colonne de droite la direction de polarisation est inversée de 180° à 0,5 kV et 1,5 kV. En inversant la polarisation de la couche mince, la cycloïde d'aimantation change de sens de rotation (indiqué par les flèches sur la *Figure 1-35(b)*). Cet inversement de sens de rotation de la cycloïde d'aimantation en inversant la polarisation du substrat est la preuve d'un couplage magnétoélectrique dans $NiTiO_3$.

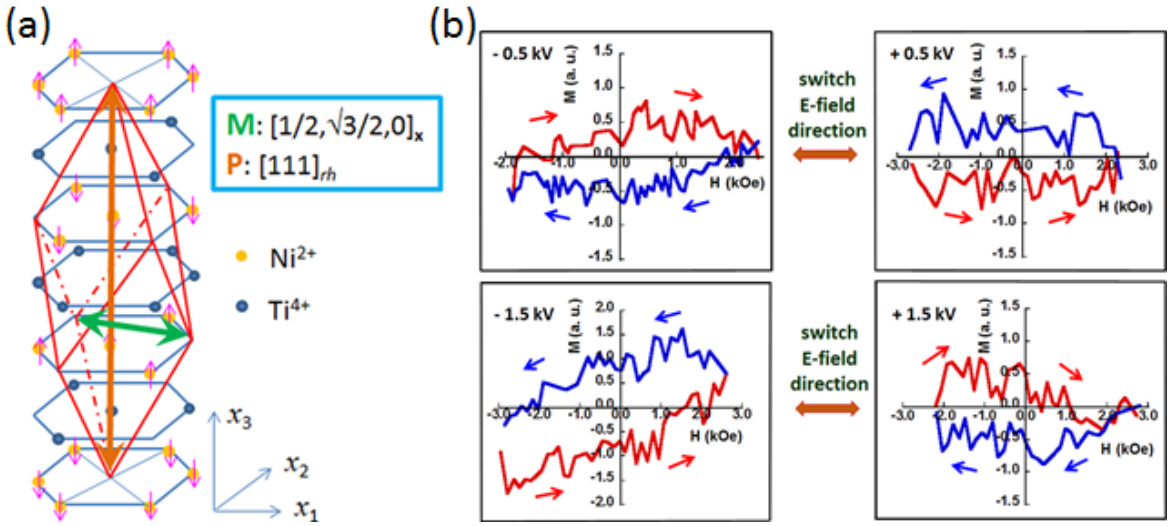

Figure 1-35 : (a) Représentation de la polarisation et de l'aimantation dans la maille de $NiTiO_3$ (hexagonale en bleu et rhomboédrique en rouge). (b) couplage magnétoélectrique : mesure des cycles d'hystérésis magnétiques sous champ électrique (±0.5 kV et ±1.5 kV). [113]

1.3 Conclusions

Ce chapitre a abordé l'état de l'art des matériaux multiferroïques et de la composition d'intérêt $NiTiO_3$. Nous avons vu qu'un matériau multiferroïque possède plusieurs ordres ferroïques qui s'excluent mutuellement dans la plupart des matériaux classiques. A cette exclusion il existe des exceptions dans certaines classes de matériaux et plus particulièrement de structure cristalline type-$LiNbO_3$. Cette structure nécessite de la haute pression pour être stabilisée. Il est possible de recourir à la synthèse sous hautes pressions pour cela. La synthèse haute pression a permis de stabiliser un certain nombre de composés en leur imposant la structure type $LiNbO_3$. Un exemple de ces composés est $FeTiO_3$ qui devient multiferroïque en adoptant cette structure LN.

Une autre alternative pour générer la contrainte est la structuration en forme de couches minces. Les contraintes atteintes dans ce cas sont de l'ordre de quelques dizaines de GPa. Ces contraintes peuvent être de nature épitaxiale, résiduelle ou chimique. La structuration en couches minces a montré la possibilité de stabiliser ce type de structures notamment pour $ZnSnO_3$ ou $NiTiO_3$ par ablation laser. Les caractérisations physico-chimiques ainsi que des modélisations théoriques soutiennent l'hypothèse de la multiferroicité de $NiTiO_3$ avec un fort couplage magnétoélectrique. Néanmoins, les composés de structure LN n'ont à ce jour pas été pleinement explorés. Depuis les premières études théoriques sur les mécanismes de couplage au sein de ces structures (2008), peu de travaux ont été engagés pour apporter une validation expérimentale. En particulier, la stabilisation en couches minces de la structure LN dans le

système $NiTiO_3$ n'a été étudiée que par trois groupes, aux Etats Unis et au Japon par des dépôts PLD et en Norvège par des dépôts ALD. En outre, les caractérisations de leurs propriétés physiques ne sont pas pleinement explorées.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est de synthétiser le composé $NiTiO_3$ en couches minces afin de mettre à profit les contraintes résiduelles (issues des procédés de dépôt) ou épitaxiales (imposées par des mismatchs avec des substrats monocristallins) pour favoriser la stabilisation de la structure type-$LiNbO_3$. Dans ce but, plusieurs stratégies ont été développées afin de moduler le type de croissance des couches minces (aléatoire, texturé ou épitaxiale) et d'induire différents états de contraintes (de couches relaxées vers des couches fortement contraintes) par ajustement des procédés et synthèse et par l'utilisation de substrats de différentes natures (substrats amorphes en surface ou monocristallins). Les dépôts ont été réalisés par pulvérisation cathodique magnétron radio fréquence. Par cette technique, les conditions de synthèse diffèrent de celles employées par PLD et ALD dans la littérature ce qui peut donc permettre d'accéder à des états de contraintes et des propriétés différentes.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

Ce chapitre est dédié à la description des techniques d'élaboration et de caractérisations des couches minces réalisées durant cette thèse. Nous y détaillerons les principes de fonctionnement ainsi que les dispositifs expérimentaux de chaque technique. Il se divise en deux parties principales :

- Technique d'élaboration et mécanismes de croissance : cette partie aborde le dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence ainsi que les différents paramètres qui influencent la croissance de ces dépôts. Les mécanismes de croissance des couches minces et l'influence du substrat sur la structure cristalline des dépôts sont ensuite présentés.
- Techniques de caractérisations : cette partie concerne les outils utilisés pour caractériser les propriétés chimiques, structurales et morphologiques des dépôts.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales 52

2.1 Technique d'élaboration et mécanismes de croissance 54
2.1.1 Pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence 54
2.1.1.1 La pulvérisation cathodique 54
2.1.1.2 Le magnétron 55
2.1.1.3 La radiofréquence 56
2.1.2 Mécanismes de croissance des couches minces 58
2.1.2.1 Mécanismes de dépôts 58
2.1.2.2 Mécanismes de croissance 59
2.1.3 Procédure expérimentale 62
2.1.3.1 Dispositif expérimental 62
2.1.3.2 Protocole de dépôt 63
2.1.3.2.1 Dépôt à température ambiante avec cristallisation ex-situ 64
2.1.3.2.2 Dépôt à haute température avec cristallisation in-situ 65
2.1.3.3 Optimisation de la composition 66
2.2 Techniques de caractérisations des couches minces 67
2.2.1 Réflectométrie de rayons X (RRX) 67
2.2.2 Diffraction de Rayons X (DRX) 68
2.2.2.1 Configuration Bragg Brentano 69
2.2.2.2 Configuration couches minces 70
2.2.3 Microscopies électroniques 74
2.2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB) 74
2.2.4.1 Etude de la composition par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) 74
2.2.5 Microscopie électronique en transmission : 75
2.2.6 Spectroscopie Raman 75
2.3 Conclusions 76

2.1 Technique d'élaboration et mécanismes de croissance

2.1.1 Pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt à partir d'une cible et moyennant un plasma. Le plasma est le quatrième état de la matière. C'est un gaz partiellement ionisé. Il est constitué d'atomes, d'ions et d'électrons. Les plasmas utilisés pour la pulvérisation cathodique sont dits plasmas froids, Ils sont hors équilibre, *i.e.* que l'énergie des électrons est beaucoup plus importante que celle des ions et des neutres. Afin de créer un plasma, il faut provoquer une décharge dans un gaz par application d'un champ électrique. Ce champ électrique doit être assez fort afin de provoquer une première ionisation qui, par effet d'avalanche ionisera partiellement le gaz. Le gaz le plus couramment utilisé est l'argon Ar. L'ionisation se fait par la réaction suivante : $Ar + 1\ e^- \rightarrow Ar^+ + 2\ e^-$. Le plasma d'Ar contient alors des Ar, Ar^+ et e^-.

Cet état de plasma, qui est hors équilibre thermodynamique est utilisé dans les procédés de pulvérisation cathodique pour déposer des couches de différentes natures (ex. métalliques, oxydes). C'est cette technique de dépôt qui va être utilisée afin de déposer les couches minces de $NiTiO_3$. Nous allons d'abord définir le principe général de la pulvérisation pour ensuite aborder la technologie magnétron qui est nécessaire pour augmenter le rendement de la pulvérisation et la radiofréquence qui est nécessaire dans le cas de dépôts de matériaux isolants. Une fois la technique de dépôt expliquée, nous aborderons les mécanismes influençant la cinétique de dépôt par pulvérisation cathodique ainsi que ceux liés à la croissance sur le substrat à savoir les effets thermiques et structuraux. La partie suivante sera dédiée à la présentation du réacteur utilisé ainsi que le protocole de dépôt et d'optimisation de la composition.

2.1.1.1 La pulvérisation cathodique

Pour que la pulvérisation se produise, il faut voir 3 éléments : le plasma, un champ électrique pour accélérer les ions du plasma vers la cible et la cible (le matériau à pulvériser).

On place le matériau à pulvériser dans un plasma d'Ar qui baigne dans un champ électrique dirigé vers la cible qui est la source du matériau précurseur. La *Figure 2-1* schématise ce mécanisme de pulvérisation. Les ions d'Ar^+ vont être accélérés par le champ électrique vers la surface de la cible. Une collision se produit entre l'ion Ar^+ accéléré et la surface du matériau de la cible. Cette collision produit un transfert de quantité de mouvement de proche en proche qui va finir par libérer des atomes de la surface et des électrons secondaires qui vont aider à entretenir le plasma. Cette éjection d'atomes de la cible est appelée phénomène de

pulvérisation. Les atomes pulvérisés vont se recondenser sur les surfaces environnantes créant un revêtement. L'utilisation d'un substrat permet de récupérer le revêtement déposé en forme de couche et d'étudier ses propriétés. Les collisions sur la surface de cible entrainent une surchauffe de cette dernière. Afin de préserver la cible ainsi que sa cathode, Le système est refroidi en continu lors du dépôt.

Si la densité du plasma est faible, comme c'est le cas à basse pression dans un réacteur de laboratoire, le rendement de pulvérisation sera très faible aussi du fait de la faible probabilité de présence d'ions d'Ar^+ près de la surface de la cible. Afin de pallier à cet inconvénient de la pulvérisation à basse pression, un système d'aimants appelé magnétron est utilisé.

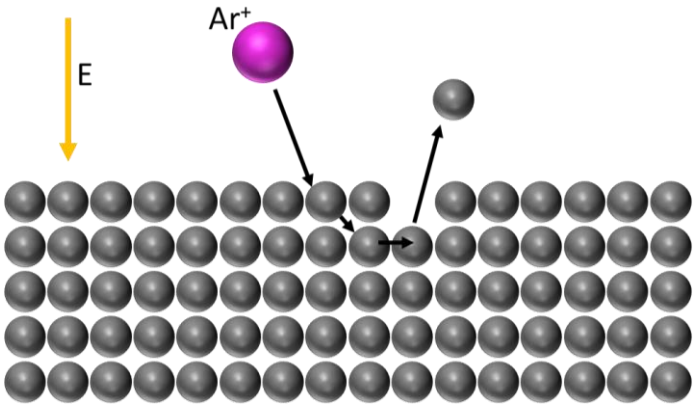

Figure 2-1 : Schématisation du phénomène de la pulvérisation d'un matériau cible dans un plasma d'argon par transfert de moment.

2.1.1.2 Le magnétron

La technologie magnétron consiste en l'ajout d'aimant puissant à l'arrière de la cathode en alternant leurs pôles. Ceci crée des lignes de champ magnétique proches de la surface de la cible comme représenté sur la *Figure 2-2*. Les lignes de champ vont augmenter le taux d'ionisations près de la surface de la cible donnant plus d'ions et plus d'électrons. Ce confinement des électrons densifie le plasma au voisinage de la surface permettant d'augmenter le rendement de la pulvérisation du matériau à déposer. Sur les cibles utilisées avec un système magnétron, il est possible d'observer un profil d'érosion non-homogène laissant apparaitre des tranchées en dessous des lignes de champ magnétique. Ces tranchées sont dues à une importante pulvérisation et sont appelées « profils d'érosion » ou « race track » en anglais.

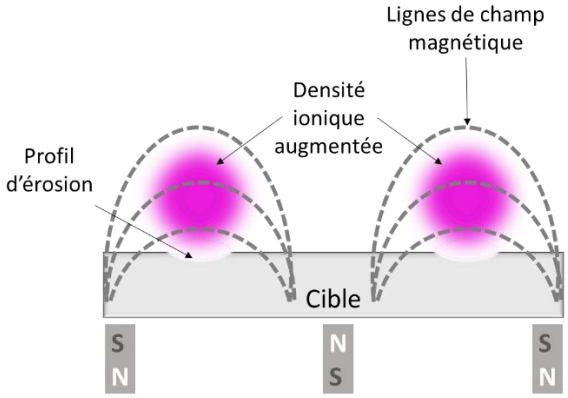

Figure 2-2 : Vue en coupe d'un magnétron placé sur l'arrière d'une cible/cathode afin d'augmenter la densité des ions près de la surface de la cible à pulvériser.

2.1.1.3 La radiofréquence

Lorsque la cible placée sur la cathode est isolante, elle capte les ions d'Ar^+ arrivant sur sa surface comme un condensateur. L'accumulation de ces ions porte le potentiel de la surface de la cible à une valeur positive. La création de ce potentiel positif repousse les ions positifs du plasma, ce qui arrête le phénomène de pulvérisation. Pour pallier cet effet, la polarisation de la cible se fait de manière alternative afin d'évacuer les charges accumulées sur la surface.

La cathode est donc polarisée avec une tension alternative de fréquence 13,56 MHz. Les deux électrodes servant à polariser sont la cible et la surface du bâti de pulvérisation qui est mis à la masse. C'est un système d'électrodes asymétriques. La polarisation alternative donne des cycles de pulvérisation successifs intercalés à des cycles d'attraction d'électrons afin d'évacuer la surface de la cible et entretenir la pulvérisation.

A 13.56 MHz et du fait de la différence de masse entre les électrons et les ions d'argon on obtient des ions moins mobiles que les électrons. Les cycles de pulvérisation sont donc plus longs et il s'établit naturellement un potentiel moyen négatif à la surface de la cible. Ce potentiel est appelé le potentiel d'auto-polarisation V_{dc} (ou tension bias de la cible) il est favorisé par la différence de surface entre les deux électrodes (la cible d'une part et le reste du bâti d'autre part)

La *Figure 2-3* représente le potentiel alternatif sinusoïdal de la surface d'une cible isolante en polarisation RF en fonction du temps. Cette sinusoïde oscille autour du potentiel d'auto-polarisation V_{dc}. En bas de la figure est représenté le courant de charge de la cible avec des parties positives représentant des flux de densités ioniques et des parties négatives représentant l'attraction du nuage électronique pour décharger la cible.

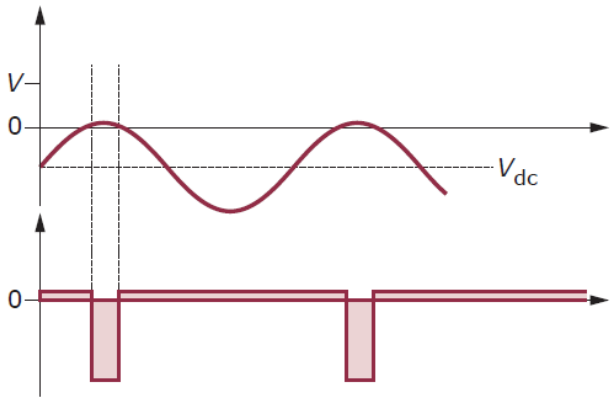

Figure 2-3 : Potentiel alternatif RF de la cible oscillant autour de la tension d'auto-polarisation V_{dc} (en haut) et du courant de charge de la cible (en bas) en fonction du temps. [114]

La *Figure 2-4* est un schéma illustrant la constitution d'un bâti de pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence RF. Ce bâti est composé d'une enceinte hermétique permettant de descendre en pression grâce à un système de pompage. Le système de pompage est le plus souvent constitué d'une pompe primaire et d'une pompe secondaire montées en série ou en parallèle. Le pompage permet de descendre jusqu'à un vide secondaire et aussi de maintenir une pression de 1 Pa à 10 Pa pendant le dépôt.

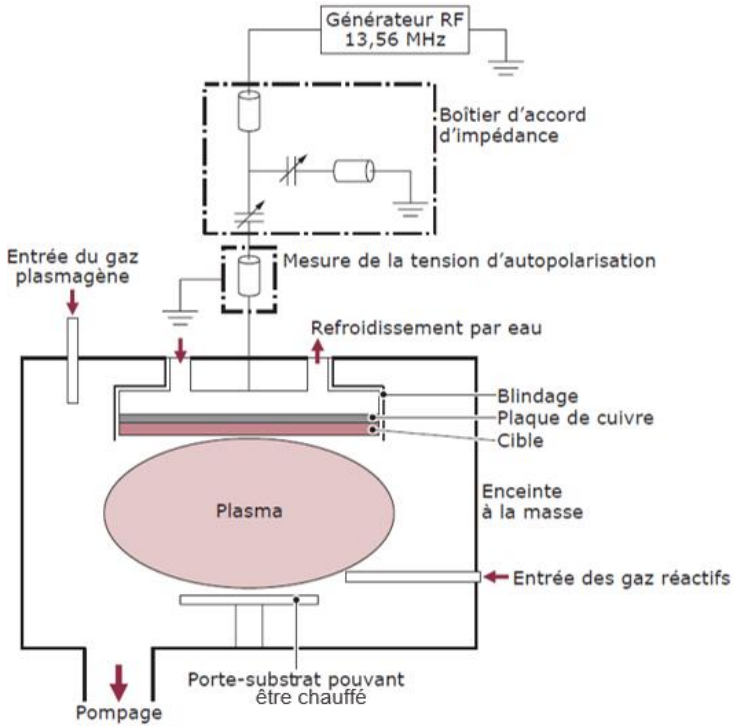

Figure 2-4 : Schéma illustrant les différents composants d'un bâti de pulvérisation cathodique radiofréquence RF. [114]

Une cible du matériau à déposer est fixée sur une cathode. Cette cathode est protégée par une cheminée et reliée un système de refroidissement afin d'évacuer l'échauffement dû à la

pulvérisation. La cathode est reliée à un générateur RF par le biais d'un boitier d'accord d'impédance. Afin de générer le plasma, des entrées de gaz inerte ou réactif sont disposées sur l'enceinte et sont reliées à des débitmètres afin de contrôler les flux de gaz.

Le bâti est doté d'un porte substrat positionné en face de la cible et relié à un moteur rotatif afin de garantir l'homogénéité du dépôt. Il peut parfois être polarisé ou chauffé. Les parois de l'enceinte ainsi que la cheminée de la cathode sont reliées à la masse et représentent l'anode du système.

2.1.2 Mécanismes de croissance des couches minces

2.1.2.1 Mécanismes de dépôts

Entre l'étape de pulvérisation et l'étape de condensation du matériau pulvérisé sur un substrat, les atomes doivent traverser un milieu de transport. Ils sont soumis à des collisions et à de la diffusion. L'énergie des atomes incidents sur le substrat est alors influencée. La microstructure de la couche dépend de l'énergie des atomes incidents et donc du flux d'énergie arrivant sur le substrat. Elle dépend aussi de la température du substrat et de l'épaisseur du dépôt. Thornton décrit l'influence de la pression ainsi que la température du substrat dans un modèle de croissance. [115] Ce modèle est reporté dans la *Figure 2-5*. Il est établi à partir de l'étude de croissance dépôts de métaux sous atmosphère d'Ar. Des zones de croissance sont identifiées en fonction de la pression d'Ar et de T/T_M qui est le rapport entre la température du substrat T et la température de fusion du métal déposé T_M. La densité des couches augmente en baissant la pression tandis que la taille des grains augmente en augmentant la température.

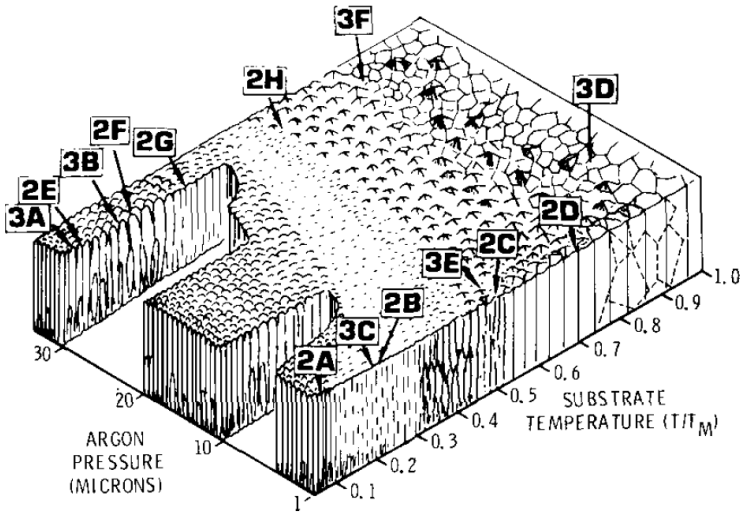

Figure 2-5 : Diagramme de zone montrant l'influence de la pression de dépôt et de la température du substrat sur la microstructure du dépôt. [115]

2.1.2.2 Mécanismes de croissance

Lors de la pulvérisation, un flux d'atomes arrive sur la surface du substrat. En fonction de l'énergie de l'atome incident et de l'état de surface du substrat ainsi que sa température, différents cas de figure peuvent se produire. Ils sont représentés sur la *Figure 2-6*. Lors du contact d'un atome avec la surface, celui-ci est adsorbé (physisorption). L'atome adsorbé peut se réévaporer dans l'enceinte ou bien rencontrer un puits de potentiel, par exemple un défaut. Dans ce cas, il y reste piégé et forme un centre de nucléation qui va piéger davantage d'ad-atomes pour former un cluster 2D ou 3D. Tant que l'ad-atome n'est pas piégé par un puits de potentiel, et si son énergie le permet, il va diffuser sur la surface pour trouver une position thermodynamiquement stable et y résider. Il pourra alors former une liaison forte par chimiesorption.

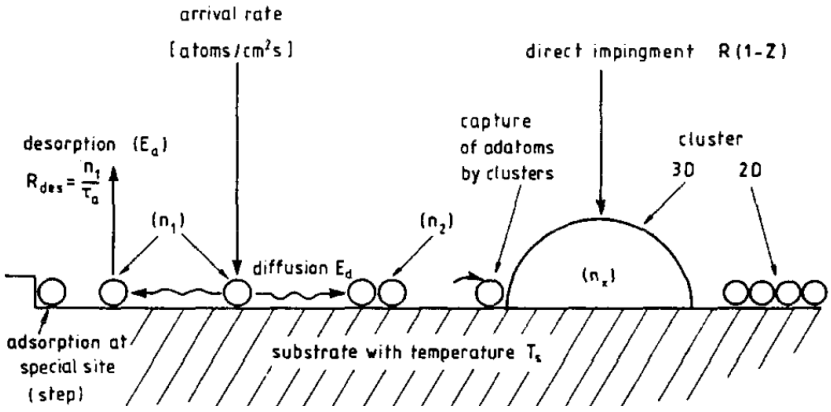

Figure 2-6 : Interaction entre ad-atomes pulvérisés et la surface d'un substrat conduisant à la croissance d'une couche mince. [116]

Ces interactions entre le flux d'atomes arrivant sur le substrat et la surface de ce dernier, résultent en trois modes de croissance. Ces modes sont représentés sur la *Figure 2-7*. Ces modes de croissances peuvent être influencés par les conditions de dépôt tels que : la température, l'énergie des ions et leur angle d'incidence mais surtout de la nature du substrat et du matériau déposé. La croissance aura tendance à minimiser les énergies de surface du substrat, d'interface et de surface libre de la couche mince.

Ces modes sont les suivants :

- Croissance en ilot (Volmer-Weber) : Formation de centre de nucléation puis grossissement de ces germes pour former des ilots (*Figure 2-7(a)*).
- Croissance couche par couche 2D (Frank-Van-Der-Merwe) : Formation de couches atomiques continues, les unes au-dessus des autres donnant un film continu (*Figure* 2-7*(b)*).

- Croissance mixte (Stranski-Krastanov) : Cette dernière est la combinaison des deux modes précédents. Le film commence par une croissance 2D. A partir d'une certaine épaisseur, appelée l'épaisseur critique, la croissance bascule vers un mode en îlots (*Figure 2-7(c)*).

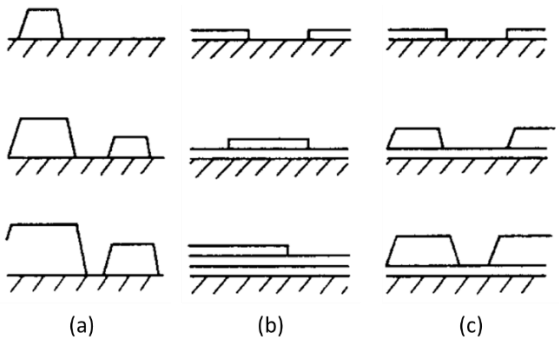

Figure 2-7 : Modes de croissance des couches sur un substrat (a) croissance en ilots, (b) croissance couche par couche et (c) croissance mixte. [116]

La croissance d'une couche mince sur un substrat peut être aléatoire ou orientée. Cette orientation est imposée par les structures cristallines de la couche mince et du substrat ainsi que les conditions de dépôt. La *Figure 2-8* représente ces orientations. Lorsque aucune orientation n'est présente dans la couche mince la croissance est dite aléatoire. Les axes cristallographiques des cristallites sont orientés aléatoirement et ont la même configuration qu'une poudre (*Figure 2-8(a)*). Si tous les grains ont la même direction cristallographique de croissance verticalement au substrat mais qu'ils sont aléatoirement orientés dans le plan du substrat, la couche est dite texturée (*Figure 2-8(b)*). Si toutes les cristallites de la couche mince ont leurs axes cristallographiques alignés dans le plan et hors du plan du substrat, la couche est dite épitaxiée (*Figure 2-8(c)*).

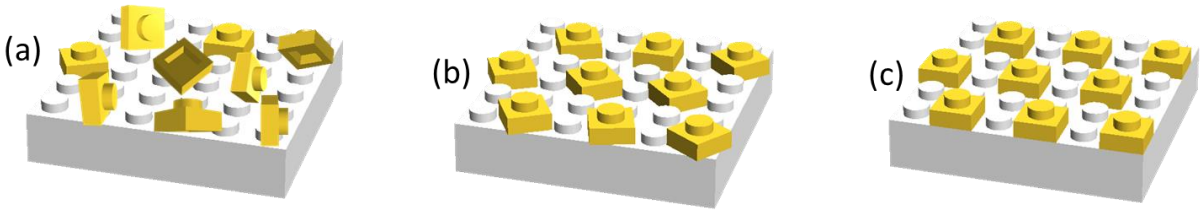

Figure 2-8 : Représentation schématique de l'orientation des mailles d'une couche mince (représentées en jaune) par rapport au substrat (représenté en blanc) : (a) croissance aléatoire, (b) croissance texturée et (c) croissance épitaxiée. [117]

L'épitaxie peut se produire lorsque le substrat possède une structure cristalline en surface proche de celle de la couche mince en termes de symétrie et de positions atomiques. Le substrat impose à la couche mince d'adopter le même motif cristallin afin de minimiser son énergie. Si les paramètres structuraux de la couche et du film sont légèrement différents, ceci induit des

contraintes qui déforment la maille comme schématisé sur la *Figure 2-9*. La maille de la pérovskite cubique $EuTiO_3$ est représentée sur la *Figure 2-9(a)*. Lorsque ce composé est déposé sur un substrat de DyScO3, elle est soumise à des contraintes biaxiales dans le plan comme représenté sur la *Figure 2-9(b)*. Ces contraintes distordent la maille et lui impose une structure quadratique.

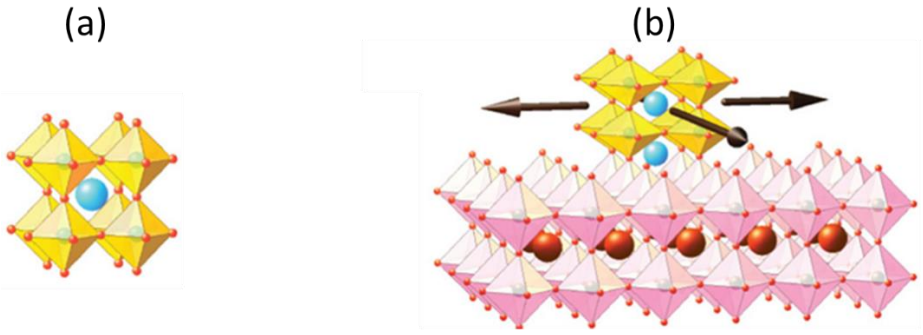

Figure 2-9 : Schémas d'une maille élémentaire de $EuTiO_3$ (a) libre de contraintes et (b) sous contraintes biaxiales induite par l'épitaxie sur un substrat. [52]

Dans le cas de l'homoépitaxie, *i.e.* la couche mince est de même nature que le substrat, la croissance se fait sans contraintes du fait de paramètres de maille identiques entre le dépôt et le substrat. Dans le cas de l'héteroépitaxie (*i.e.* la couche mince est de nature différente que celle du substrat) il existe des différences de paramètres de maille entre la couche mince et le substrat comme représenté sur la *Figure 2-10(a)*. Lorsque les paramètres de maille de la couche mince sont différents de ceux du substrat, il peut se produire deux phénomènes. Si la contrainte est élevée, des dislocations sont créées à l'interface pour relaxer la structure (*Figure 2-10(b)*). Dans l'autre cas, la couche mince suit les paramètres de maille du substrat en se déformant et maintient un état de contrainte (*Figure 2-10(c)*). C'est le cas de figure qui nous intéresse afin de stabiliser NTO en structure LN.

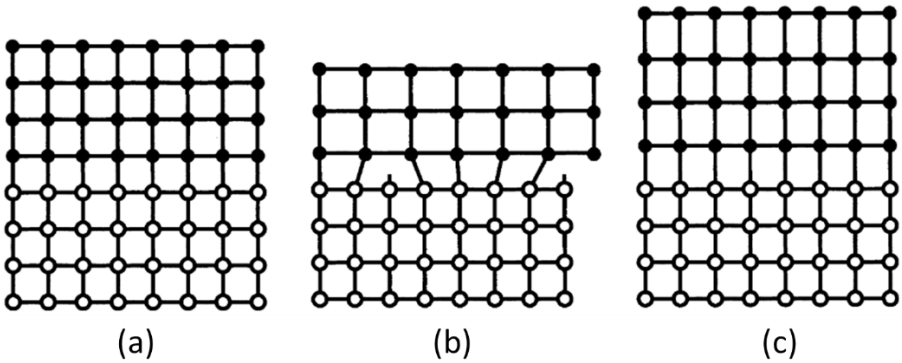

Figure 2-10 : illustration du désaccord de paramètre de maille entre le film et le substrat dans le cas d'hétéro-épitaxie pour un film mince : (a) sans contrainte, (b) relaxé et (c) contraint. [118]

Un paramètre important afin de définir le type de contrainte que peut exercer un substrat sur le film dans une croissance épitaxiale est le désaccord de paramètre de maille ε_s (appelé *mismatch*) défini comme suit :

$$\varepsilon_s = \frac{a_s - a_f}{a_s} \times 100$$

avec a_s et a_f sont les paramètres de mailles du substrat et du film déposé. Dans le cas d'une homo-épitaxiale, $\varepsilon_s = 0$, le mismatch est nul et n'induit pas de contrainte. Dans le cas d'une hétéro-épitaxie, le mismatch est non nul et peut induire des contraintes. Si le paramètre de maille du matériau de la couche est plus petit que celui du substrat, on se retrouve dans le cas de contraintes extensives dans le plan comme représenté sur la *Figure 2-11(a)*. Dans ce cas $\varepsilon_s > 0$. Dans le cas contraire où le paramètre de maille de la couche mince est plus grand que celui du substrat, on se retrouve dans le cas de contraintes compressives dans le plan comme représenté sur la *Figure 2-11(b)*. Dans ce cas $\varepsilon_s < 0$.

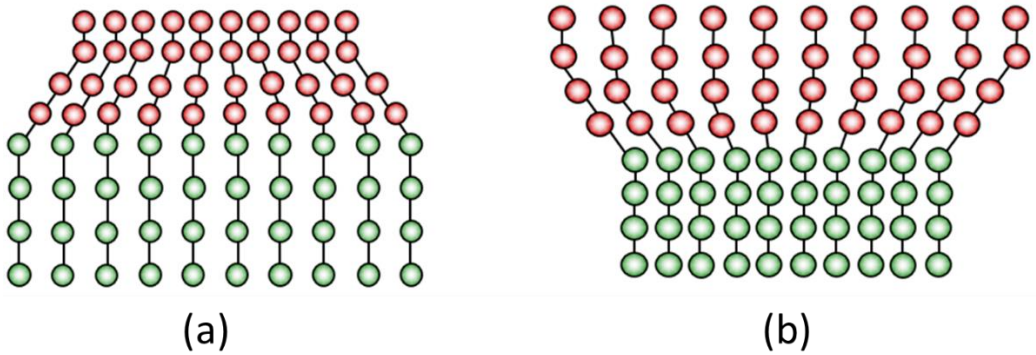

Figure 2-11 : Schéma illustrant les états de contraintes épitaxiales dans une couche mince : (a) contraintes extensives avec $a_s > a_f$ et (b) contraintes compressives $a_s < a_f$ (substrat en vert et couche en rouge).

2.1.3 Procédure expérimentale

Cette partie est dédiée à la description du bâti de pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence utilisé pour cette thèse ainsi que la procédure expérimentale de dépôt des couches minces.

2.1.3.1 Dispositif expérimental

Le bâti utilisé est un réacteur de pulvérisation magnétron radiofréquence équipé de trois cathodes ayant chacune son propre générateur RF. La *Figure 2-12(a)* montre une image de ce bâti. Les cathodes sont disposées en configuration convergente qui apparait sur la *Figure*

2-12(b). Les générateurs de chaque cathode permettent de contrôler la puissance appliquée sur chaque cible indépendamment et donc moduler la composition dans le cas de co-pulvérisation. Les cathodes sont reliées à un système de refroidissement et font une taille de 2 pouces.

L'enceinte est ouverte sur un système de pompage permettant de descendre jusqu'à une pression de 10^{-4} Pa. Le système de pompage est composé d'une pompe primaire à palette et une pompe turbo-moléculaire reliée en série à une pompe à membrane.

L'enceinte est équipée d'un porte substrat relié à un moteur rotatif et doté d'une résistance chauffante permettant d'atteindre une température de 650°C sur le substrat. Des arrivées d'Ar et d'O_2 sont aussi présentes sur le bâti. Ces arrivées sont équipées de contrôleurs de flux pour contrôler la quantité de gaz arrivant dans l'enceinte lors de la réalisation du dépôt.

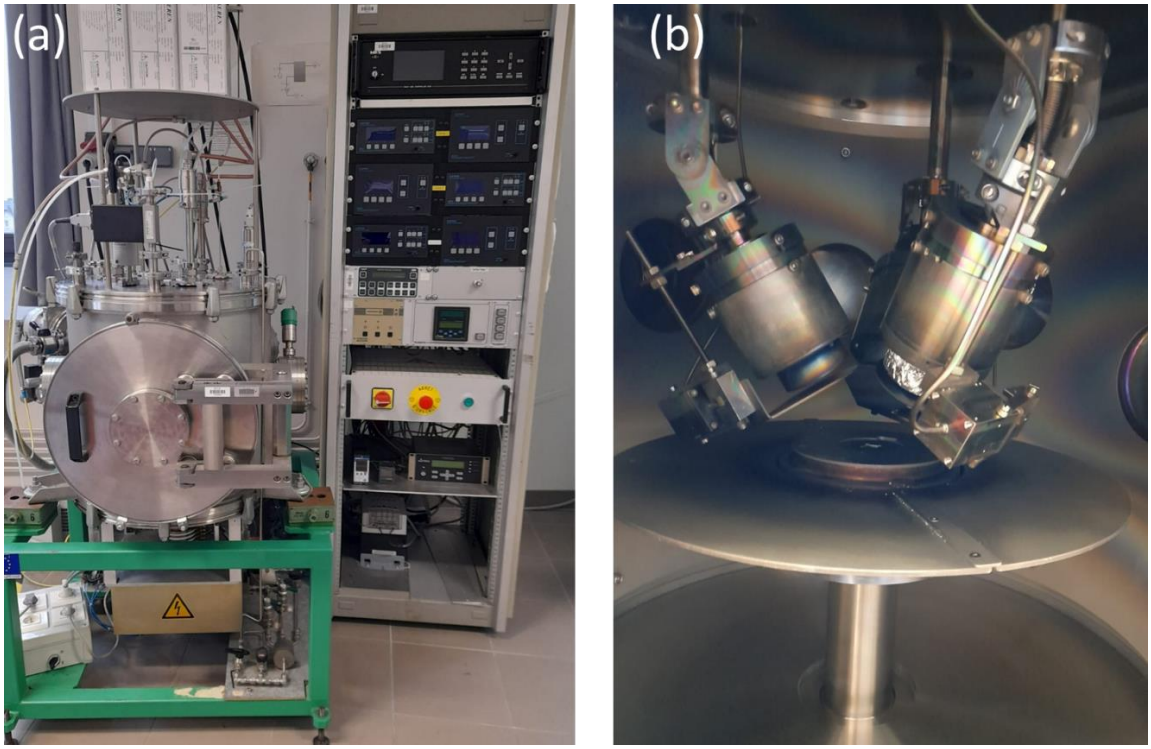

Figure 2-12 : Images du bâti de pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence en configuration convergente utilisé pour le dépôt des couches de $NiTiO_3$.

2.1.3.2 Protocole de dépôt

Les dépôts des couches minces de $NiTiO_3$ se font à partir de cibles métalliques de nickel (Ni) et de titane (Ti) de 2 pouces chacune. Ces cibles sont montées sur des cathodes ayant chacune son propre générateur RF. La puissance RF appliquée sur chaque cible est contrôlée indépendamment. La distance entre les cathodes et le porte substrat est ajustée à 9 cm.

Avant d'introduire les substrats dans le bâti, ces derniers sont nettoyés avec de l'eau savonneuse dans un bain à ultrasons pendant 15 min. Ils sont ensuite rincés abondamment avec

de l'eau distillée suivie d'acétone, éthanol et isopropanol. Le porte substrat est mis en rotation pendant toute la durée du dépôt.

Deux protocoles différents sont utilisés pour déposer les couches minces de $NiTiO_3$. Le premier est un dépôt à froid sous atmosphère neutre suivi d'un recuit *ex situ* pour cristalliser l'oxyde et le deuxième est un dépôt à chaud sous atmosphère réactive avec cristallisation *in situ*.

2.1.3.2.1 Dépôt à température ambiante avec cristallisation ex-situ

Le dépôt à froid se fait en deux étapes : (*i*) Le dépôt d'une couche de (Ni-Ti) sous atmosphère inerte et (*ii*) un recuit *ex-situ* sous air pour former $NiTiO_3$.

(*i*) Dépôt de couches mince de (Ni-Ti) :

Les couches minces sont déposées par Co-pulvérisation magnétron RF sur des substrats de Silicium Si (100). Les substrats sont nettoyés comme précisé précédemment en gardant leur oxyde natif. La chambre de dépôt est évacuée jusqu'à une pression de base de 10^{-4} Pa à l'aide du système de pompage en ouvrant la vanne tiroir sur le bâti de pulvérisation.

Les couches minces sont déposées à partir des cibles métalliques de Ni et Ti simultanément sous atmosphère d'Ar. Le débit d'Ar dans l'enceinte est fixé à 25 sccm. L'ouverture de la vanne tiroir est ajustée pour atteindre des pressions de dépôt de 0,5 Pa, 1,5 Pa et 5 Pa. Les cibles ont été pré-pulvérisées pendant 30 min avant chaque dépôt pour assurer un état métallique de la surface de la cible. Le temps de dépôt varie entre 30 min et 100 min afin d'obtenir des épaisseurs constantes en changeant la pression de dépôt. Le porte substrat est mis en rotation sans chauffage pour assurer l'homogénéité du dépôt.

(*ii*) Recuit *ex-situ* sous air

Les couches déposées sont recuites dans un four tubulaire sous air à pression atmosphérique. Le recuit a pour but d'oxyder le dépôt et former $NiTiO_3$. Nous avons fait varier la température de recuit de 700°C à 900°C et le temps de palier de 1 h à 20 h. Les vitesses de montées et de descentes en température sont fixées à 4°C/min.

2.1.3.2.2 Dépôt à haute température avec cristallisation in situ

Les dépôts à haute température se font en une seule étape avec la cristallisation qui se produit *in situ*. Les couches minces sont déposées par co-pulvérisation magnétron RF sur des substrats de silicium Si (100) et de saphir (Al_2O_3 monocristallin) avec les différentes orientations des plans de coupe : le plan M (1-10) noté AlO-M, le plan C (001) noté AlO-C, le plan A (110) noté AlO-A et le plan R (1-12) noté AlO-R. Les substrats de Si (100) sont nettoyés comme précisé précédemment en gardant leur oxyde natif. Les substrats de saphir sont recuits à 1400°C pendant 1 h afin d'améliorer leur état de surface. La *Figure 2-13* présente deux images AFM d'un substrat de AlO-C (001) non recuit (*Figure 2-13(a)*) et recuit 1 h à 1400°C (*Figure 2-13(b)*). Ces images ont été enregistrées au GREMAN (pôle CERTEM) avec l'aide de Micka BAH. Le recuit a pour effet de former des marches et des terrasses à la surface du substrat. Ces dernières ne sont pas visibles sur le substrat non recuit. Ce recuit est donc adopté pour tous les substrat d'AlO utilisés.

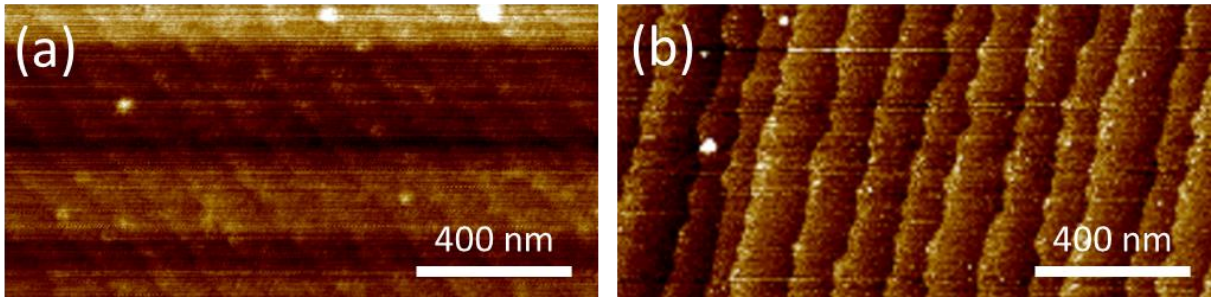

Figure 2-13 : Images AFM d'un substrat de saphir AlO-C (001) (a) non recuit et (b) recuit 1 h à 1400°C.

Une fois les substrats introduits dans le bâti de dépôt, ce dernier est évacué jusqu'à une pression de base de 10^{-4} Pa à l'aide du système de pompage en ouvrant la vanne tiroir sur le bâti de pulvérisation. Les couches minces sont déposées à partir des cibles métalliques de Ni et Ti simultanément sous atmosphère d'Ar et de O_2. Le débit d'argon dans l'enceinte est fixé à 25 sccm et le débit de dioxygène est fixé à 1 sccm. L'ouverture de la vanne tiroir est ajustée pour atteindre des pressions de dépôt de 0,5 Pa et 1,5 Pa. Les cibles ont été pré-pulvérisées pendant 30 min dans les conditions de dépôt (atmosphère et puissances RF) avant chaque dépôt afin de partir du même état de surface et garantir la reproductibilité des dépôts.

La durée de dépôt varie entre 1 h et 5 h afin d'étudier l'effet de l'épaisseur sur la croissance des couches minces. Le porte substrat est mis en rotation en actionnant le chauffage. La température du substrat pendant les dépôts est variée de 400°C à 650°C.

Une fois le dépôt terminé, la couche mince déposée est laissée à refroidir dans le bâti dans la même atmosphère et la même pression de dépôt. Le refroidissement se fait à une vitesse de 10°C/min. Une fois que la température du substrat atteint la température ambiante, l'échantillon est retiré pour être caractérisé.

2.1.3.3 Optimisation de la composition

Pour aboutir à une phase de $NiTiO_3$, il faut partir de couches avec une stœchiométrie Ni : Ti = 1. La pression de dépôt influence la vitesse de dépôt. Une augmentation de pression diminue le libre parcours moyen des atomes pulvérisés et augmente les collisions lors du passage de la cible vers le substrat. Les collisions diminuent l'énergie des éléments pulvérisés et affecte leurs trajectoires. Ces derniers diffusent loin du substrat et la vitesse de dépôt baisse par conséquent. [119] Cette baisse de vitesse de dépôt dépend fortement de la masse de l'élément pulvérisé. C'est pour cela qu'un ajustement de la puissance RF appliquée est nécessaire lors du changement de pression dans le cas de la co-pulvérisation afin d'obtenir une composition donnée.

Compte tenu du plus fort rendement de pulvérisation du Ni par rapport au Ti (1,45 pour Ni contre 0,51 pour Ti pour un ion Ar^+ d'une énergie de 0,5 keV), [119] il a été choisi pour optimiser la composition, de fixer une puissance RF faible mais suffisante pour maintenir un plasma stable sur la cible de Ni et d'ajuster la puissance sur la cible de Ti. Pour ce faire, nous avons fixé la puissance sur la cible de Ni à 30W pour les dépôts à température ambiante et à 20 W pour les dépôts en température. Nous effectuons ensuite des dépôts en variant la puissance appliquée sur la cible de Ti entre 50 W et 100 W.

La composition chimique des dépôts obtenus est ensuite évaluée. Le ratio de pourcentage atomique Ti (at.%)/Ni (at.%) est tracé en fonction de la puissance RF appliquée sur la cible de Ti. Un ajustement linéaire permet d'identifier la puissance RF pour obtenir une composition Ni : Ti = 1. Les graphiques et les résultats de ces optimisations seront présentés en début du chapitre 3 pour les dépôts à température ambiante et du chapitre 4 pour les dépôts à haute température.

2.2 Techniques de caractérisations des couches minces

2.2.1 Réflectométrie de rayons X (RRX)

Les rayons X font partie du spectre électromagnétique. Leur indice de réfraction n dans un milieu est donné par la relation suivante : $n = 1 - \delta - i\,\beta$ où δ et β sont les coefficients de diffusion et d'absorption dans le milieu. [120]

Le coefficient d'absorption δ est donné par la relation : $\delta = \frac{r_e}{2\pi}\lambda^2 \times \rho_e$ avec r_e rayon électronique classique, λ longueur d'onde des rayons et ρ_e la densité électronique. n = 1 pour l'air et n <1 pour les matériaux. [121] Lorsqu'un faisceau de rayon X passe de l'air à un milieu d'indice n plus petit, il peut être réfléchi comme dans le cas de la lumière visible. Si l'angle d'incidence du faisceau θ_1 est inférieur à l'angle critique θ_c, alors le faisceau est totalement réfléchi. Au-delà de θ_c le faisceau pénètre dans l'échantillon. La configuration des angles θ_1 et θ_c ainsi que les chemins optiques du faisceau incident et réfléchi sont représentés dans la *Figure 2-14*. La valeur de θ_c est donnée par la relation suivante : $\theta_c^2 = 2\delta$.

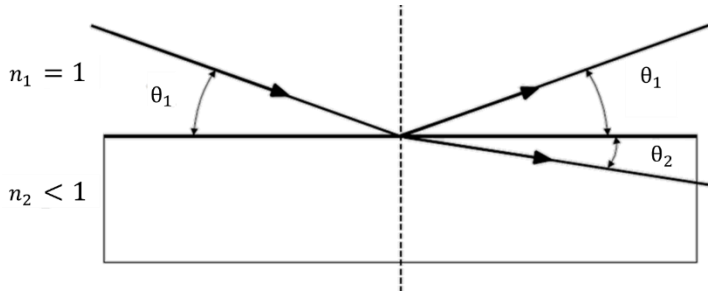

Figure 2-14 : Figure illustrant les chemins optiques et les angles d'incidence θ_1 et de réflexion θ_2 pour un rayonnement X passant de l'air à un milieu d'indice de réfraction n < 1.

Si le milieu traversé est une couche mince, il va se produire au-delà de θ_c des réflexions multiples entre la surface et l'interface de la couche avec le substrat. Ceci résulte en des oscillations du signal réfléchi traduisant les interférences de ces réflexions multiples. La *Figure 2-15* représente des simulations de diagramme de réflectivité d'une couche mince de Pd de 30 nm sur un substrat de Si pour différentes rugosités variables. Au-delà d'une certaine limite qui représente θ_c, des oscillations sont apparentes sur le signal. Ces oscillations s'estompent avec les rugosités de surface et d'interface.

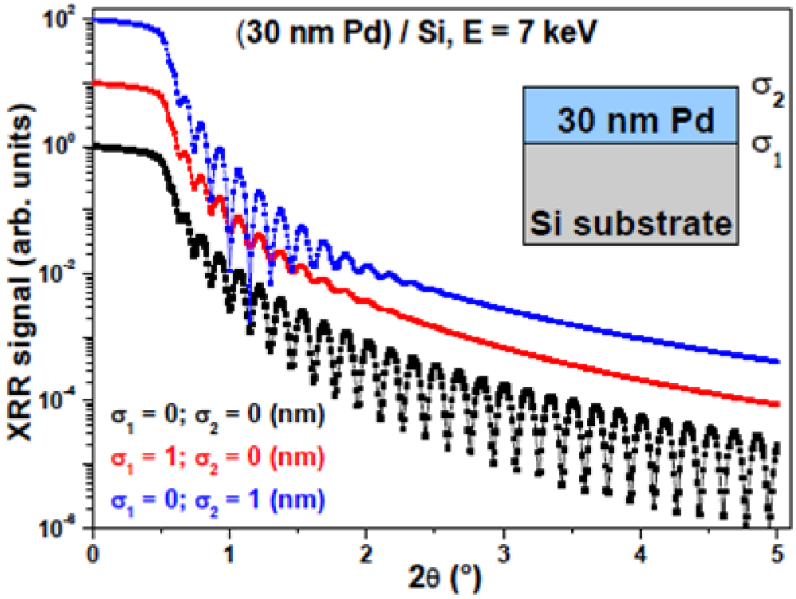

Figure 2-15 : simulation du diagramme de réflectométrie pour une couche de Pd d'épaisseur de 330 nm sur un substrat de Si pour des rugosités variables à la surface et à l'interface. [122]

Nous avons mesuré les épaisseurs des couches minces déposées en enregistrant des diagrammes de réflectométrie sur un diffractomètre Brucker D8 Advance. Le diffractomètre est équipé d'une cathode de cuivre sans monochromateur avec les raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ dont les longueurs d'ondes valent 1.54056 Å et 1.54439 Å respectivement. Le faisceau de rayon X est parallélisé à l'aide d'un miroir de Goebel. Le faisceau réfléchi est détecté avec un détecteur Lynxeye 1 D en mode 0 D.

L'échantillon est placé sur un porte échantillon motorisé afin d'ajuster sa hauteur. Les diagrammes RRX sont obtenus en enregistrant des scans couplés de 0° à 4°. Ces diagrammes sont traités par le logiciel Leptos de Brucker qui extrait directement les épaisseurs des couches minces par une transformée de Fourrier.

2.2.2 Diffraction de Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique pour caractériser la structure d'un matériau cristallin. Lors de l'irradiation d'une famille de plans atomiques par un faisceau de rayon X, ce dernier est diffracté par les différents plans qu'il intercepte. Les rayons X diffractés ont des chemins optiques différents (*Figure 2-16*). La différence de marche entre ces chemins optiques vaut $2dsin(\theta)$. Elle dépend de l'angle d'incidence de l'irradiation θ, ainsi que de la distance entre les plans diffractant *d*. Si cette différence de marche est un multiple entier de la longueur d'onde λ, il se produira des interférences constructives et un pic de diffraction sera détecté. Ceci

est résumé par la loi de Bragg suivante : $2dsin(\theta) = n\lambda$, où n est l'ordre de diffraction. Ce principe de diffraction permet d'identifier la structure cristalline des matériaux en déterminant les différents plans présents et leurs distances inter-réticulaires. Nous allons expliquer dans cette partie comment grâce à la loi de Bragg remonter aux différentes caractéristiques structurales d'intérêt et les configurations expérimentales utilisées.

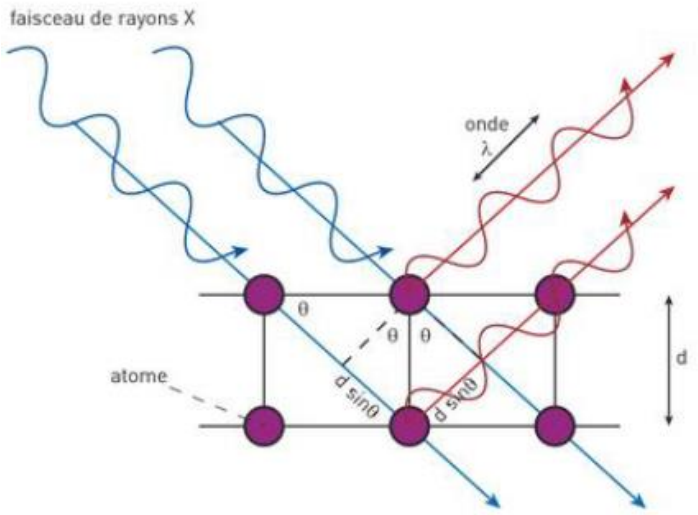

Figure 2-16 : Schéma illustrant la diffraction d'un faisceau de rayons X par deux plans atomiques parallèles. La différence de marche des rayons est interprétée par la loi de Bragg.

2.2.2.1 Configuration Bragg Brentano

Cette configuration est l'analyse de routine pour identifier la structure des couches minces déposées. Le diffractomètre utilisé est un Brucker D8 Advance représenté sur la *Figure 2-17(a)*. Dans cette configuration, l'échantillon est horizontal et immobile. Les bras du diffractomètre portent la cathode et le détecteur de manière symétrique afin de faire varier l'angle d'incidence du faisceau de rayons X (angle de Bragg θ) sur la surface de l'échantillon (*Figure 2-17(b)*). Ce type d'enregistrement est aussi appelé scan θ-2 θ en configuration Bragg-Brentano. La détection du signal diffracté donne des pics caractéristiques de chaque composé permettant de l'identifier.

L'instrument utilisé est le même que celui pour la RRX (D8 Advance de Brucker). Les diagrammes DRX ont été enregistrés avec un détecteur Lynxeye 1 D et un temps de comptage de 1 s par pas. Le pas de la mesure est fixé à 0,02° et l'étendu angulaire de cette dernière se situe entre 15° et 72° pour les dépôts sur substrats de Si et entre 15° et 90° pour les dépôts sur substrats de saphir (ALO).

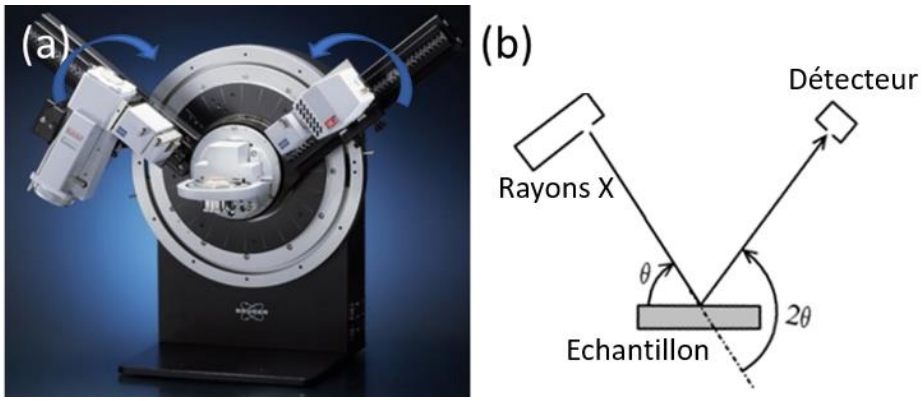

Figure 2-17 : (a) Photographie du diffractomètre Brucker D8 Advance utilisé en configuration Bragg-Brentano, (b) illustration du positionnement du substrat et des mouvements du détecteur et de la cathode au cours de l'analyse.

2.2.2.2 Configuration couches minces

Les caractérisations de l'orientation cristallographique d'une couche mince par rapport à son substrat nécessitent plus de degrés de liberté que dans la configuration précédente. Pour cela nous avons utilisé un diffractomètre 5-cercles Smartlab Rigaku 3kW en collaboration avec Valérie DEMANGE à l'ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS – Université de Rennes 1). Il est montré sur la *Figure 2-18*.



Figure 2-18 : Photographie du diffractomètre 5 cercles utilisé pour déterminer les orientations dans le plan et les paramètres de maille dans le plan des couches minces.

Ce diffractomètre est équipé de 5 moteurs permettant d'effectuer les scans suivants :

(*i*) Balayage en ω (Rocking curve) : Ce balayage permet de donner une appréciation de la mosaïcité d'une famille de plans {hkl} dans la couche mince. La mosaïcité est la dispersion angulaire des cristallites autour de la direction de croissance.

Pour ce faire, la position 2θ est verrouillée à l'angle de diffraction des plans {hkl} et le substrat est basculé autour de sa position horizontale d'un angle ω afin de ramener les plans {hkl} inclinés à l'horizontale en position de diffraction. Pour un monocristal (sans mosaïcité), l'intensité de diffraction en fonction de l'angle ω devrait donner un pic de Dirac et la présence de deux cristallites tiltées donne deux pics de Dirac. Si dans l'échantillon, la distribution des cristallites est variée, le scan ω donne une Gaussienne qui sera d'autant plus large si la mosaïcité est élevée. La Figure 2-19 illustre des ω scans pour différentes mosaïcités.

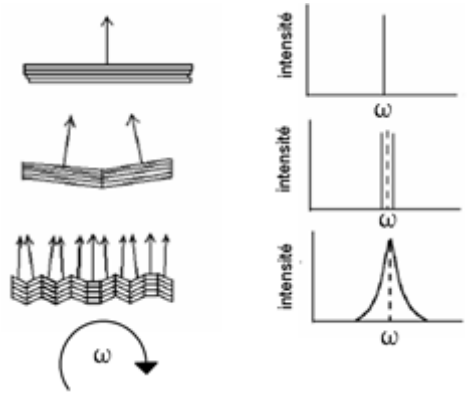

Figure 2-19 : Représentation de couches minces et leurs scans en ω. [117]

(*ii*) Phi scan

Les scans φ permettent de déterminer l'orientation d'une couche mince dans le plan. Pour effectuer un scan φ, il faut sélectionner un plan oblique de l'échantillon (qui fait un angle avec la verticale et l'horizontale au substrat). L'échantillon est incliné d'un angle χ qui correspond à l'angle que fait le plan sélectionné avec le substrat. Une rotation φ dans le plan est alors effectuée en fixant la position de ω et 2θ à l'angle de diffraction du plan étudié. A chaque fois que le plan choisi est ramené à l'horizontale, un pic de diffraction apparait. En comparant le nombre de pic à la symétrie (multiplicité) du plan ainsi qu'au substrat l'orientation de la couche mince est déterminée.

La *Figure 2-20* est un schéma expliquant le déroulement d'un φ-scan pour une couche de $NiTiO_3$ orientée suivant la direction [001]. Dans un premier temps il faut choisir une famille de plans cristallins inclinés d'un angle χ par rapport au plan du substrat (étape 1). Nous choisissons

la famille de plans {1 0 10} faisant un angle $\chi = 17,6°$ accessible. Il existe trois plans {1 0 10} équivalents qui sont représentés en rouge bleu, rouge et vert. Afin de faire diffracter les plans bleus, il faut fixer 2θ à la position de diffraction des plans {1 0 10} et incliner l'axe *c* de $\chi = 17,6°$, ceci ramène les plans bleus à l'horizontale en condition de diffraction. Nous enregistrons alors une intensité de diffraction (étape 2). En continuant à tourner la maille autour de l'axe *c*, nous ramenons les plans rouges et verts en conditions de diffraction (étapes 3 et 4). Nous enregistrons alors autant de pics de diffraction que de plans équivalent pouvant diffracter dans la structure (dans notre cas 3 pics espacés de 120°).

Les groupes d'espace des structures LN et CR possèdent les mêmes conditions d'extinction. Pour des familles de plans {1 0 10}, ces conditions impliquent : les 3 familles de plans en conditions de diffraction suivantes (1 0 10), (0 $\bar{1}$ 10) et ($\bar{1}$ 1 10) ; et les 3 familles de plans en conditions de diffraction ($-h + k + l = 3n$) suivantes (1 $\bar{1}$ 10), ($\bar{1}$ 0 10), et (0 1 10).

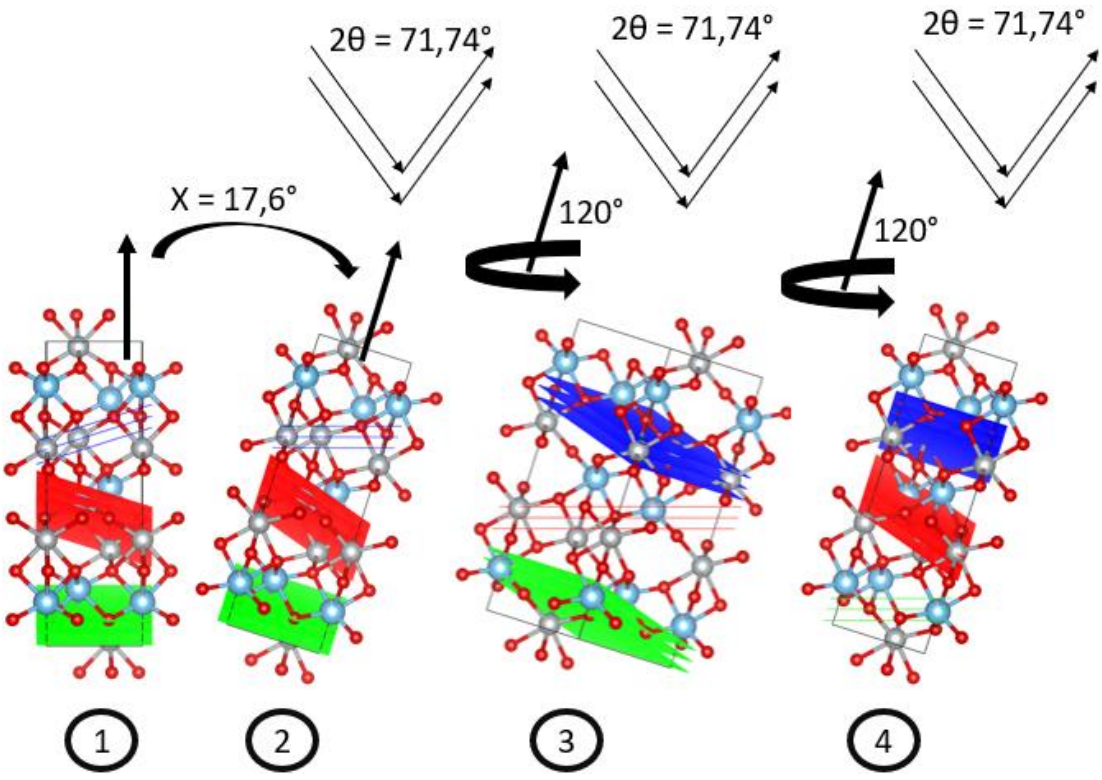

Figure 2-20: schéma de principe pour un scan φ donnant accès à l'orientation d'une couche mince dans le plan du substrat. [61]

(*iii*) Figure de pôles

Les pics de diffraction en φ peuvent être représentés sur des figures de pôles. Une figure de pôles est l'accumulation de scans φ pour des valeurs de χ allant de 0° à 90°. La *Figure 2-21* représente la simulation d'une figure de pôles des plans {1 0 10} pour un cristal de NTO de structure IL orienté suivant la direction [006]. Au centre de la figure de pôle χ = 0° tandis qu'à son extrémité χ = 90°. Les angles φ représentent l'angle entre la référence φ = 0° (indiquée sur la figure) et la position du spot de diffraction indiqué par une forme géométrique dans la figure de pôle. S'il n'existe qu'une seule orientation dans le plan du substrat, les φ scans à χ = 17,6° ne présenteront que 3 pics espacés de 120° pour cette famille de plans. Les pics attendus correspondent aux pôles noirs sur la figure de pôle (*Figure 2-21*). Le pôle rouge situé au centre correspond aux plans (001) et indique que le cristal est orienté suivant la direction [001].

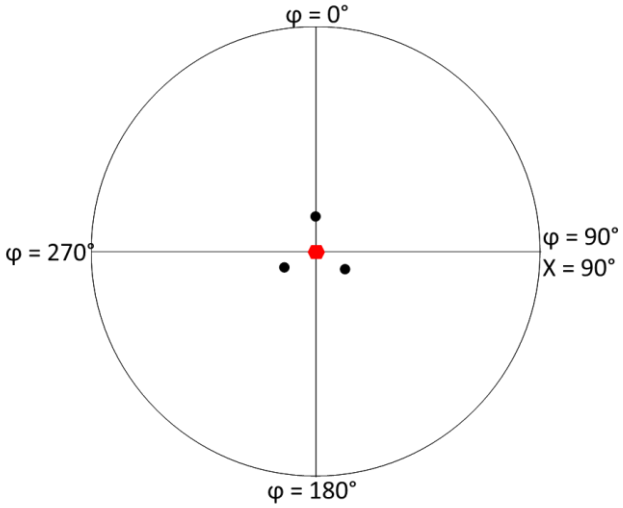

Figure 2-21 : simulation de la figure de pôle des plans {1 0 10} pour un cristal de $NiTiO_3$ orienté suivant la direction [001]. Les spots de diffraction des plans {1 0 10} sont représentés en noir et celui des plans (001) est représenté en rouge.

2.2.3 Microscopies électroniques

La microscopie électronique est une technique d'analyse de surface, elle est fondée principalement sur les interactions électrons/matière. Le principe consiste à envoyer un faisceau d'électrons d'énergie E_0 qui pénètre dans un échantillon solide. On distingue deux types de microscopies électroniques : Microscopie Électronique à Balayage (MEB), et la Microscopie Électronique en Transmission (MET).

2.2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'analyser la morphologie de la surface et la composition chimique de la plupart des matériaux solides. C'est la plus utilisée parmi les autres techniques de microscopie parce qu'elle ne nécessite pas de préparations fastidieuses.

Le principe du microscope électronique à balayage consiste à envoyer un faisceau d'électrons très fins qui vient balayer la surface de l'échantillon point par point et ligne par ligne. Le microscope électronique à balayage offre la possibilité d'observation d'images résultant des électrons secondaires (contraste topographique) ou des électrons rétrodiffusés (contraste chimique), par reconstruction, en affichant l'intensité mesurée point par point.

Les micrographies MEB des couches minces présentées dans cette thèse sont effectuées sur un MEB à effet de champ TESCAN MIRA 3 couplé avec un détecteur EDS (Oxford). Les échantillons n'ont pas été préparés avant caractérisation. La distance de travail est fixée à 3 mm et la tension d'accélération du faisceau à 10kV.

2.2.4.1 Etude de la composition par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) :

L'analyse EDS repose sur le principe de désexcitation radiative d'éléments de l'échantillon analysé. Sous l'influence du faisceau d'électrons, il arrive que des électrons de cœur soient arrachés à la matière. Pour combler le niveau vacant, un électron de niveau supérieur se désexcite en émettant un rayonnement X. Ce rayonnement est caractéristique de l'élément chimique dont il provient. Il est collecté par le détecteur, capable de déterminer l'énergie des photons qu'il reçoit. On peut alors tracer un spectre avec en abscisse les énergies des photons et en ordonnée le nombre de photons reçus. Ce spectre de raies est interprété par comparaison avec une base de données, qui contient pour chaque élément les énergies et les intensités des raies qu'il produit. C'est le principe de l'analyse élémentaire par Spectrométrie en Dispersion en Énergie (EDS ou EDX en anglais pour Energy Dispersive Spectroscopy).

Les analyses EDX ont été effectuées à une tension d'accélération du faisceau de 20 kV et une distance de travail de 15 mm.

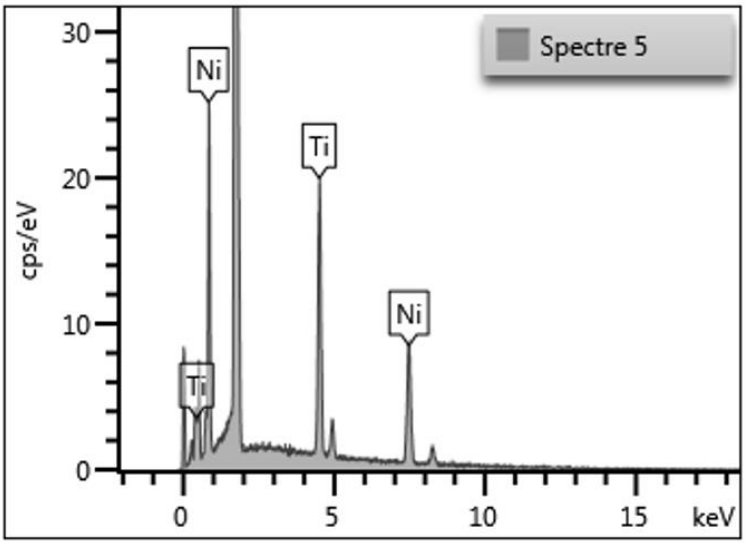

Figure 2-22 : exemple de spectre EDX d'une couche mince de $NITiO_3$ déposée par pulvérisation cathodique.

2.2.5 Microscopie électronique en transmission :

La microscopie électronique en transmission (MET) permet une analyse morphologique, et structurale d'échantillons solides à l'échelle atomique. Cette technique repose sur l'interaction des électrons avec la matière et la détection des électrons ayant traversé l'échantillon, les électrons diffusés élastiquement et inélastiquement.

Le MET a une très bonne résolution atomique, une large gamme de grandissement et permet d'avoir un contraste lié à la densité électronique. Mais celui-ci nécessite une préparation des échantillons (épaisseur < 300 nm). Les caractérisations MET haute résolution (HR) ont été effectuées en collaboration avec Richard RETOUX et Oleg LEBEDEV au CRISMAT (Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux, UMR 6508 CNRS, ENSICAEN et UNICAEN).

2.2.6 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman repose sur le principe de la diffusion Raman. Lorsqu'un matériau est irradié par un rayonnement lumineux, il diffuse de la lumière avec des longueurs discrètes et différentes du rayonnement incident. Ces longueurs d'onde sont caractéristiques de la symétrie du matériau.

Nous avons caractérisé les couches minces par spectroscopie Raman. Un spectre Raman donne les caractéristiques structurales locales de la couche mince. Cette technique est utilisée

pour vérifier l'homogénéité de structure sur la totalité de la couche mince en complémentarité avec la diffraction de rayon X qui moyenne le signal sur toute la surface de l'échantillon. La spectroscopie Raman apporte une information plus locale sur la structure des couches minces contrairement à la DRX qui donne la structure moyenne sur le volume de l'échantillon. Le spectromètre utilisé est représenté sur la *Figure 2-23*. Le modèle utilisé est un Renishaw Invia Reflex doté de 3 lasers (rouge, bleu et vert). Les spectres sont enregistrés en lumière non polarisée de longueur d'onde 633 nm (rouge) pour des énergies allant de 100 cm^{-1} à 1000 cm^{-1}.

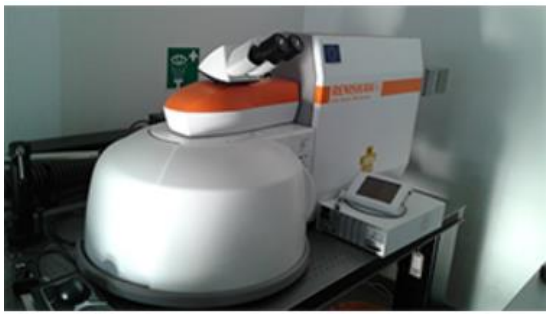

Figure 2-23 : spectromètre Raman Renishaw Invia Reflex

2.3 Conclusions

Ce chapitre nous a permis de balayer les techniques expérimentales pour la synthèse et les caractérisations structurales et morphologiques des couches minces de $NiTiO_3$. Nous y avons abordé la technique de synthèse des couches minces de $NiTiO_3$ à savoir la pulvérisation cathodique magnétron. Nous avons présenté les substrats utilisés ainsi que leur préparation avant le dépôt et les modes de croissances de couches minces.

Les techniques de caractérisations structurales et morphologiques y ont été exposées ainsi que les conditions de caractérisations sur lesquelles nous reviendrons plus en détail dans les chapitres suivants.

Les chapitres suivants seront consacrés aux résultats expérimentaux. Le chapitre 3 est dédié à la croissance aléatoire de couches minces de $NiTiO_3$ sur substrats de Si obtenues à partir du procédé de dépôt à température ambiante suivi d'un recuit de cristallisation *ex-situ*. Les chapitres 4 et 5 porteront sur différents types de croissances obtenues par des dépôts à haute température avec cristallisation *in-situ*. La chapitre 4 aborde la croissance texturée sur substrat de Si. Le chapitre 5 aborde la croissance épitaxiale sur substrat de saphir.

Chapitre 3 : Dépôt à température ambiante sur Si (100)

Ce chapitre présente la synthèse de couches minces de $NiTiO_3$ (NTO) par co-pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence à partir de deux cibles métalliques de nickel et de titane. Comme expliqué dans le chapitre 2, la procédure de synthèse se divise en deux étapes. Dans un premier temps, une couche mince bimétallique amorphe de Ni et Ti (Ni-Ti) est déposée sur un substrat de silicium Si (100). Le dépôt s'opère à température ambiante sous atmosphère inerte (Ar) en variant la pression de travail (0,5 Pa, 1,5 Pa et 5 Pa). Les conditions de dépôts sont optimisées en fonction de la pression de dépôt pour atteindre une composition Ni : Ti = 1. Les couches minces obtenues sont ensuite oxydées à la sortie du bâti de pulvérisation grâce à un recuit à pression atmosphérique sous air en optimisant la durée et la température du traitement thermique. Cette oxydation vise à cristalliser la phase NTO.

Dans ce qui suit, les conditions techniques de synthèse seront détaillées dans le premier paragraphe. Un second paragraphe exposera la procédure d'optimisation de la composition des couches minces de (Ni-Ti) telles que déposées. La suite sera dédiée à la détermination de la plage de températures permettant de cristalliser NTO à partir des dépôts précédents. L'influence de la pression de travail et des conditions de traitement thermique (durée et température) sur la structure cristallographique des couches minces de NTO obtenues sera par la suite discutée.

Chapitre 3 : Dépôt à température ambiante sur Si (100) 77

3.1 Procédure de synthèse 79
3.2 Optimisation des conditions de dépôt de (Ni-Ti) 79
3.3 Optimisation de la température de recuit 83
3.4 Effet de la durée de recuit 88
3.5 Effet de la pression de travail 92
3.6 Conclusions 96

3.1 Procédure de synthèse

La procédure expérimentale est décrite au chapitre 2 et est adaptée de travaux précédents développés au GREMAN. [123,124] Des couches minces de Ni et Ti (Ni-Ti) sont déposées par co-pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence sur des substrats de silicium Si (100). Avant l'introduction des substrats dans l'enceinte de pulvérisation, ces derniers sont rincés successivement avec les substances suivantes dans l'ordre : eau savonneuse, eau désionisée, acétone et isopropanol. Le vide résiduel avant le dépôt est de 10^{-4} Pa. Le dépôt des couches de (Ni-Ti) s'effectue à partir de cibles métalliques de Ti et de Ni de 2 pouces sous atmosphère d'Argon (Ar). Le flux d'Ar arrivant dans le bâti est fixé à 25 sccm et l'ouverture de la vanne à tiroir (VAT) sur la pompe turbo-moléculaire est ajustée pour réguler la pression de travail à 0,5 Pa, 1,5 Pa et 5 Pa. L'objectif est de déposer des couches minces de (Ni-Ti) avec une composition atomique Ti : Ni = 1. Pour cela, La puissance radiofréquence est fixée à 30 W sur la cathode de Ni et est ajustée entre 50 W et 100 W sur la cible de Ti. Un temps de 30 min de pré-pulvérisation sous plasma d'Ar de chaque cible avant le dépôt est nécessaire afin de garantir un état métallique de la surface métallique similaire avant chaque dépôt, ainsi que la reproductibilité de ces derniers. Les durées de dépôt varient entre 30 min et 100 min afin d'obtenir des épaisseurs constantes pour chaque pression de dépôt. Le porte substrat n'est pas chauffé pendant le dépôt.

Après le dépôt, les couches de (Ni-Ti) sont recuites dans un four tubulaire sous air à pression atmosphérique. Des températures de recuit allant de 700°C à 900°C avec un palier de 1 h à 20 h sont étudiées. Les vitesses de chauffage et de refroidissement lors du recuit sont de 4°C/min.

3.2 Optimisation des conditions de dépôt de (Ni-Ti)

Les vitesses de dépôts des cibles de (Ni-Ti) sont influencées par la pression de travail. Augmenter la pression de travail affecte différemment les rendements de pulvérisation de chaque cible ainsi que la diffusion des atomes pulvérisés causée par les collisions avec les particules de gaz sur leurs trajectoires. [119,125] Afin d'obtenir des couches minces de composition Ni : Ti = 1, il est nécessaire d'ajuster les puissances radiofréquences appliquées aux cibles de Ni et de Ti et ce pour chaque pression de travail utilisée. Trois séries de couches minces de (Ni-Ti) sont déposées à différentes pressions de travail (0,5 Pa, 1,5 Pa et 5 Pa) sous atmosphère inerte (Ar) et sans chauffage du substrat. La composition de ces couches est contrôlée par EDS. La *Figure 3-1(a)* présente les ratio atomiques Ti(at.%)/Ni(at.%) des couches minces de (Ni-Ti)

obtenus pour les différentes puissances radiofréquences appliquées sur la cible de Ti en gardant la puissance sur la cible de Ni fixée à 30 W. Le rendement de pulvérisation du Ti étant environ 3 fois moindre que celui du Ni dans la littérature, [126] nous fixons la puissance à un minimum sur la cible de Ni (30 W) afin de pouvoir ajuster la valeur de la puissance appliquée sur la cible de Ti.

Pour chaque pression de travail, le ratio Ti(at.%)/Ni(at.%) varie linéairement avec la puissance appliquée sur la cible de Ti. Cette tendance est confirmée par un ajustement linéaire des points obtenus. La composition visée (Ti : Ni = 1) est obtenue en fixant la puissance radiofréquence à la valeur correspondant à l'intersection des ajustements linéaires avec la droite d'équation Ti(at.%)/Ni(at.%) = 1 (ligne verte pointillée sur la *Figure 3-1(a)*). Le *Tableau 3-1* résume les conditions de puissances radiofréquences optimisées pour obtenir des couches minces (Ni-Ti) de composition Ti : Ni = 1 pour les trois pressions de travail.

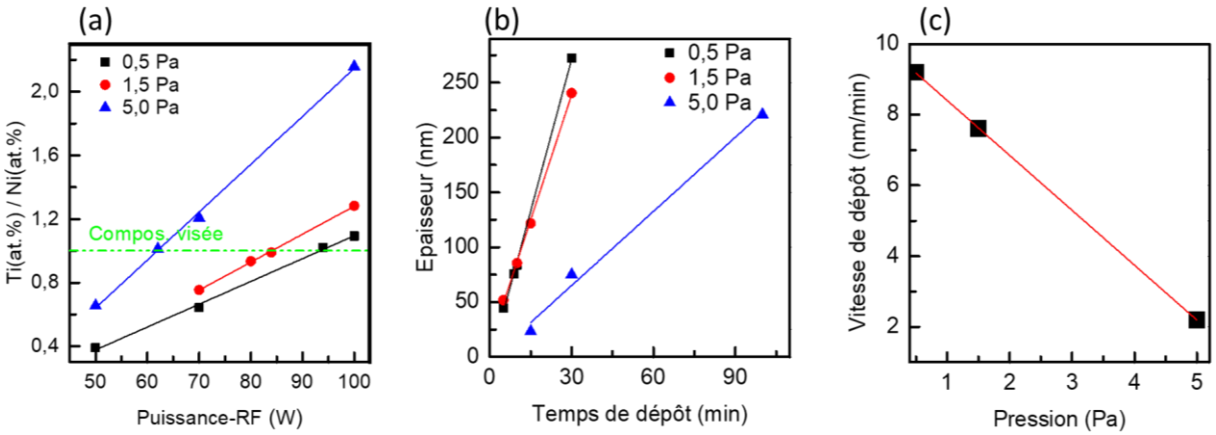

Figure 3-1 : (a) Ratios atomiques Ti/Ni des couches minces de Ni et Ti en fonction de la puissance radiofréquence appliquée sur la cible de Ti pour trois pressions de travail : 0,5 Pa, 1,5 Pa et 5 Pa. (b) Épaisseur des couches minces de (Ni-Ti) en fonction du temps de dépôt pour chaque pression de travail. Les puissances radiofréquences appliquées sur la cible de Ti sont 94 W, 84 W et 62 W pour une pression de travail de 0,5 Pa, 1,5 Pa et 5 Pa respectivement. (c) Variation de la vitesse de dépôt de (Ni-Ti) en fonction de la pression de travail.

Il est à noter que l'augmentation de pression de travail induit des variations de vitesses de dépôts différentes pour le Ni et le Ti. Ceci cause un écart à la stœchiométrie des films Ni : Ti = 1 obtenus. Cette variation est essentiellement due à la multiplication des collisions qui provoquent la diffusion des atomes de Ni et de Ti avec différentes proportions. Par conséquent, une diminution de la puissance appliquée sur la cible de Ti s'est avérée nécessaire lorsque l'on baisse la pression de dépôt pour ajuster la composition des couches minces à la bonne stœchiométrie. [127]

En se basant sur les conditions de dépôt optimisées du *Tableau 3-1*, trois séries d'échantillons sont déposées à différentes pressions de travail : 0,5 Pa, 1,5 Pa et 5 Pa et pour des durées de dépôt différentes. Chaque série comprend des couches minces d'épaisseurs variables afin d'étalonner la vitesse de dépôt des couches de (Ni-Ti). Ces épaisseurs sont mesurées par RRX, les diagrammes correspondants sont représentés sur la *Figure 3-2*.

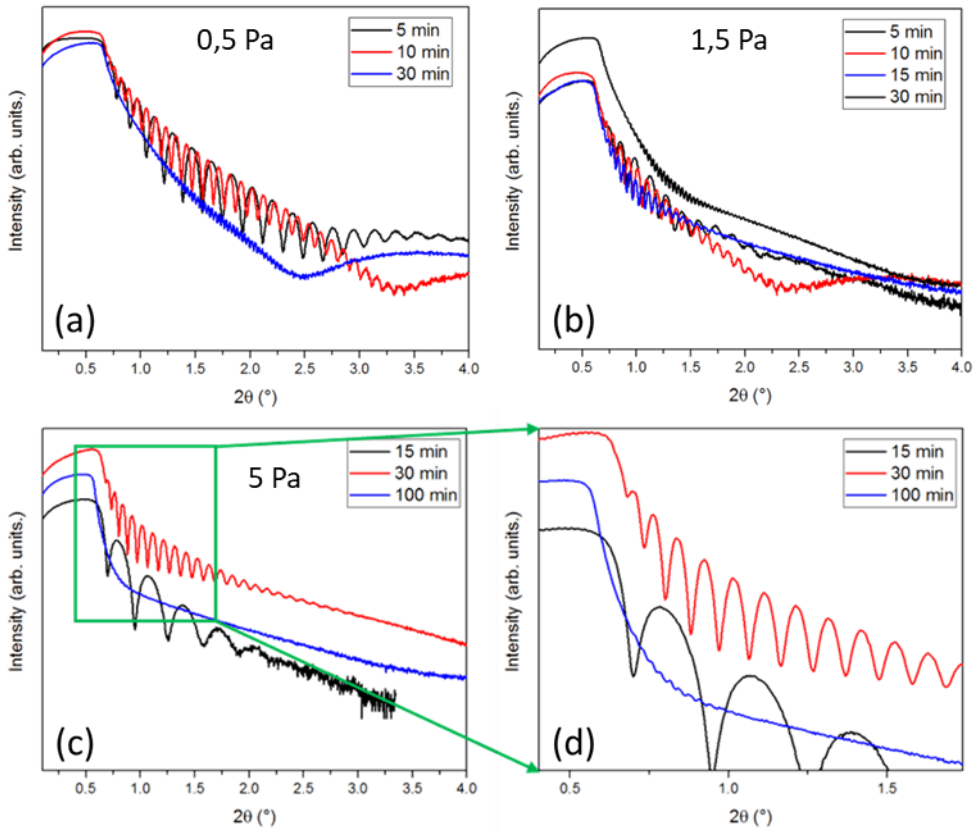

Figure 3-2 : Diagrammes RRX des couches (Ni-Ti) pour plusieurs temps de dépôt obtenus à différentes pressions : (a) 0,5 Pa (b) 1,5 Pa et (c) et (d) 5 Pa.

Les épaisseurs des couches sont extraites par transformée de Fourrier des diagrammes RRX. Elles sont représentées sur la *Figure 3-1(b)*. Sur cette figure, la vitesse de dépôt (en nm/min) à chaque pression est obtenue par une régression linéaire des variations de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt. La vitesse de dépôt présente une décroissance linéaire en fonction de la pression de travail (*Figure 3-1(c)*). Cette décroissance est liée à l'augmentation de la diffusion des éléments pulvérisés (Ni et Ti) ce qui réduit le flux de matière arrivant sur le substrat. [128] Dans le *Tableau 3-1* sont reportées, pour chaque pression de dépôt, les vitesses de dépôt et les durées de dépôt utilisées dans la suite de ces travaux pour obtenir des films minces de (Ni-Ti) dont l'épaisseur est comprise entre 221 nm et 272 nm.

Tableau 3-1: Paramètres de dépôt de couches minces de (Ni-Ti), optimisés pour chaque pression de travail, pour l'obtention d'une composition Ni : Ti = 1 (at.) et une épaisseur comprise entre 221 nm et 272 nm.

P (Pa)	***ϕ_{Ar} (sccm)***	***$P_{RF(Ti)}$ (W)***	***$P_{RF(Ni)}$ (W)***	***Vitesse de dépôt (nm/min)***	***Durée de dépôt (min)***
0,5	25	94	30	9,2	30
1,5	25	84	30	7,6	30
5	25	62	30	2,2	100

La morphologie des couches minces de (Ni-Ti) est analysée par MEB. La *Figure 3-3* présente les micrographies MEB en vue planaire des surfaces des échantillons déposés à différentes pressions de travail. L'aspect des surfaces est granulaire avec des tailles de grains en dessous de ce qu'on peut estimer en MEB. Néanmoins, il est apparent que la densité des couches évolue avec la pression de travail. La microstructure passe de granulaire dense avec une faible rugosité à faible pression de travail (*Figure 3-3(a)*) à une microstructure poreuse et rugueuse à haute pression de travail (*Figure 3-3(c)*) en passant par un état intermédiaire (*Figure 3-3(b)*).

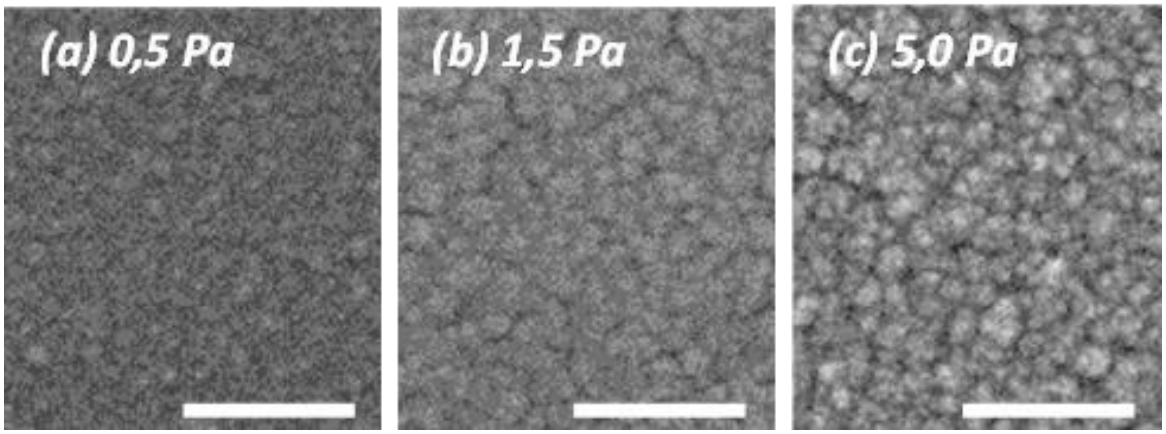

Figure 3-3 : Micrographies MEB représentatives de couches minces de (Ni-Ti) déposées à différentes pressions de travail : (a) 0,5 Pa, (b) 1,5 Pa et (c) 5 Pa suivant les conditions du Tableau 3-1. Échelle : 200 nm.

L'évolution de la porosité et de la rugosité en fonction de la pression est confirmée par RRX (*Figure 3-2*). En effet, il est observé une diminution de l'angle critique et une atténuation de l'intensité des oscillations du signal en augmentant la pression de travail. La diminution de l'angle critiques est due à la diminution de la densité de la couche et par conséquent l'augmentation de sa porosité. L'atténuation de l'intensité des oscillations est quant à elle due à la diffusion du faisceau de rayon-X. Cette diffusion plus marquée pour les échantillons déposés à haute pression est causée par l'augmentation de la rugosité.

Les diagrammes de RRX permettent d'extraire les densités électroniques de chaque film mince à partir de la valeur de l'angle critique θ_c en utilisant les relations données dans le chapitre 2 ($\delta = \frac{1}{2\pi} \times \lambda^2 \times \rho_e \; et$ et $\theta_c^2 = 2\delta$). Ces densités diminuent comme suit : 15,6 10^{23} électrons/cm^3, 15,6 10^{23} électrons/cm^3 et 11,6 10^{23} électrons/cm^3 pour 0,5 Pa, 1,5 Pa et 5 Pa respectivement. Cette diminution de la densité électronique est directement liée à l'augmentation de la porosité. Ce changement de microstructure peut être interprété avec le diagramme de zone proposé par Thornton (voir chapitre 2), [115] où la diminution de l'énergie des espèces incidentes sur le substrat à cause de la diffusion (par augmentation de la pression) mène à la diminution de la densité des couches déposées, ceci confirme les observations MEB.

La structure cristalline des couches de (Ni-Ti) après le dépôt est contrôlée par DRX en configuration Bragg Brentano symétrique (*Figure 3-4*). Sur les diagrammes de diffraction, et quelle que soit la pression de travail, seuls les pics du substrat Si sont détectés. Ceci démontre que les dépôts de (Ni-Ti) sont amorphes dans la limite de détection des DRX pour toutes les pressions de travail.

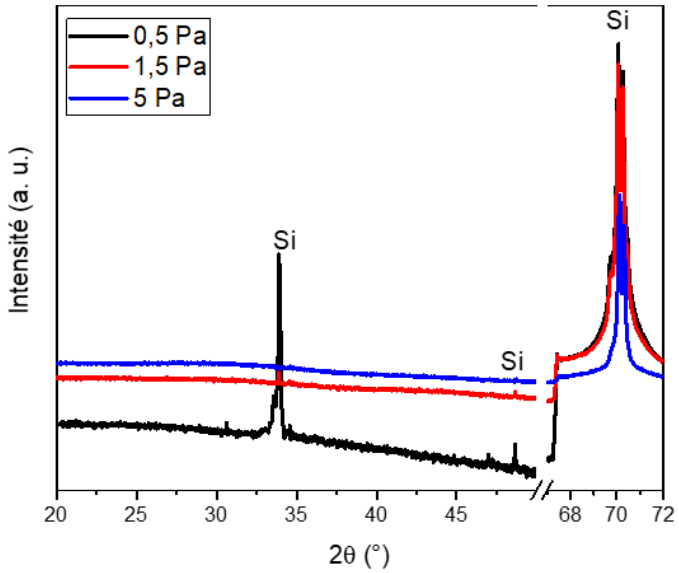

Figure 3-4 : Diagrammes DRX en configuration Bragg Brentano symétrique des couches minces de (Ni-Ti) déposées à différentes pressions de travail : 0,5 Pa, 1,5 Pa et 5 Pa.

3.3 Optimisation de la température de recuit

Afin de cristalliser NTO, il est nécessaire d'oxyder les couches de (Ni-Ti) amorphes, déposées précédemment par un recuit sous air. L'optimisation de la température de recuit est effectuée sur un film mince de (Ni-Ti) déposé à une pression de travail de 1,5 Pa pendant 1 h. Afin de déterminer l'intervalle de température de cristallisation de NTO, cette couche de (Ni-Ti)

est recuite sous air partant d'une température de 30°C jusqu'à 1200°C. Elle est en parallèle caractérisée *in situ* par DRX tous les 50°C. Ce recuit est effectué au pôle EMA du GREMAN en collaboration avec Cécile AUTRET-LAMBERT.

Les diagrammes DRX obtenus sont représentés sur la *Figure 3-5*. Le diagramme DRX du substrat est représenté sur le bas de cette figure (diagramme noir) à titre de comparaison. Comme évoqué dans le paragraphe précèdent, le diagramme DRX de la couche (Ni-Ti) à 30°C ne présente aucun pic de diffraction hormis ceux du substrat de silicium [129] et du porte-substrat en alumine α-corindon (Al_2O_3).[130] En augmentant la température de recuit jusqu'à 600°C, aucun pic supplémentaire n'est détecté. Pour ne pas encombrer la figure, les diagrammes de 50°C à 600°C ne sont pas représentés dans la *Figure 3-5*. À 650°C, la couche est essentiellement composée de rutile (TiO_2), [131] bunsenite (NiO) [132] et des traces (NTO). [10] A 700°C, plusieurs pics de diffraction de NTO sont détectés. Ces pics sont attribués aux plans (012), (104), (110) et (024) de la structure ilménite dans une symétrie $R\bar{3}$ en représentation hexagonale (groupe d'espace n° 148). [10] Au-dessus de 700°C, les pics de TiO_2 [131] et NiO [132] tendent à disparaitre au profit des pics de NTO [10] qui sont plus intenses. Ceci suggère que les phases de TiO_2 et NiO cristallisent dans un premier temps à basses températures puis réagissent ensemble pour former du NTO. Ceci est en accord avec les observations de Zeng *et al*. qui lors de l'oxydation d'un alliage de Ni et Ti pour l'obtention de NTO, observent la formation de NiO et TiO_2 dans une étape précédant la cristallisation de cette phase. [133] A 850°C, la phase NiO est totalement décomposée mais il subsiste du TiO_2 dans l'échantillon. À 950°C, en plus des orientations de NTO déjà existantes, des cristallites orientées (006) se forment. À 1200°C, de la cristobalite SiO_2 orientée (100) est détectée, cette dernière provient de l'oxydation du substrat de Si [134] et est similaire à celle obtenue par Bellam *et al*.. [135]

Par conséquent, dans la suite de ce travail, les températures de recuit des couches minces de (Ni-Ti) pour cristalliser NTO sans détériorer le substrat de Si seront comprises entre 700°C et 900°C.

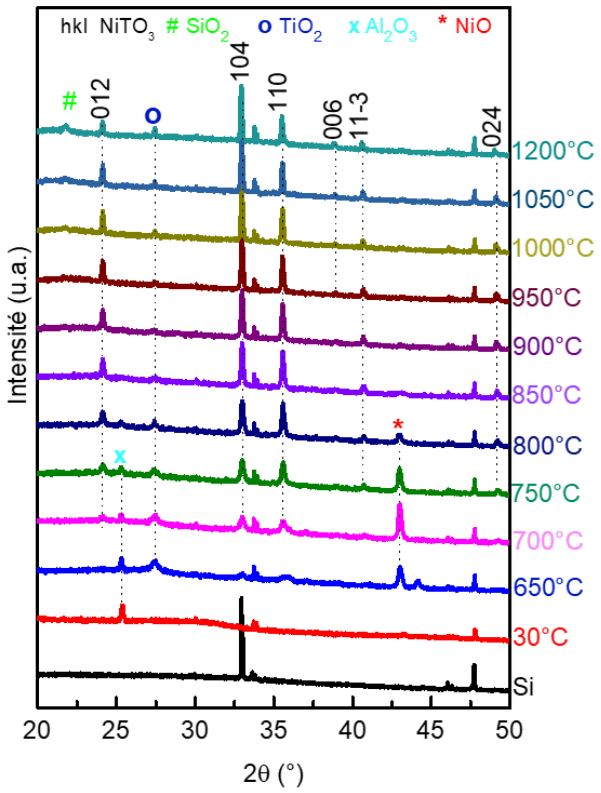

Figure 3-5 : Diagrammes de DRX en configuration Bragg Brentano symétrique in situ en température d'une couche mince de (Ni-Ti) déposée en appliquant une puissance radiofréquence de 84 W sur la cible de Ti à une pression de travail de 1,5 Pa. Le temps de dépôt est de 1 h. Les pics de DRX indexés en hkl correspondent aux pics de la phase ilménite. [10]

Afin d'affiner la température de cristallisation *ex situ* de $NiTiO_3$, trois couches minces de (Ni-Ti) sont déposées à 1,5 Pa pendant 30 min sur substrats de silicium puis recuites pendant 1 h sous air à 700°C, 800°C et 900°C respectivement. La *Figure 3-6* présente les diagrammes DRX de ces couches. À 700°C, la couche mince est un mélange de trois phases : NTO, NiO et TiO_2. À 800°C et 900°C, on détecte principalement les pics de diffraction de la phase NTO tandis que NiO disparait et TiO_2 est minoritaire. En outre, les pics de diffraction de NTO deviennent plus fins en augmentant la température de recuit. Les largeurs à mi-hauteurs des pics 104 et 110 sont extraites des diagrammes DRX de la *Figure 3-6* et sont similaires pour le même échantillon. Elles valent 0,5°, 0,21° et 0,18° pour 700°C, 800°C et 900°C respectivement, soulignant l'augmentation de la longueur de cohérence cristalline en augmentant la température de recuit.

La longueur de cohérence cristalline peut être estimée à partir de la formule de Scherrer suivante :

$$e = \frac{\lambda}{\beta \cos\theta_{hkl}}$$

avec e, λ, β et θ correspondant respectivement à la longueur de cohérence du domaine diffractant, la longueur d'onde des rayons X, la largeur à mi-hauteur du pic hkl en radians corrigé de la fonction d'appareillage et θ_{hkl} l'angle de Bragg correspondant à la famille de plans (hkl). Pour un élargissement instrumental de 0,05°, e vaut 23 nm, 71 nm et 82 nm pour les recuits à 700°C, 800°C et 900°C respectivement. Notons que cette valeur correspond à la longueur de cohérence cristalline dans la direction normale au plan du substrat.

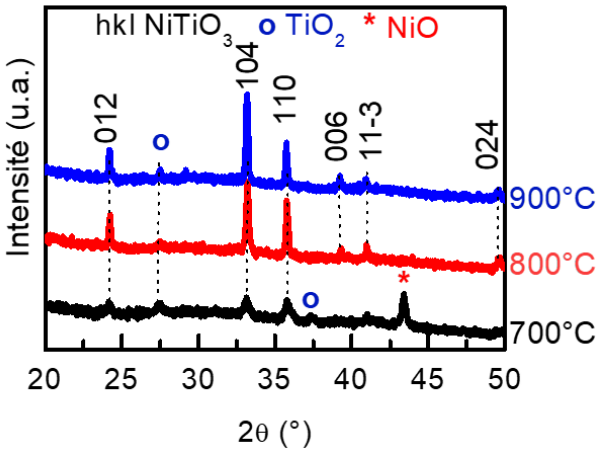

Figure 3-6 : Diagrammes de DRX en configuration Bragg Brentano asymétrique (3° d'offset) de couches minces de NTO déposées à une pression de travail de 1,5 Pa et recuites pendant 1 h à différentes températures : 700°C, 800°C et 900°C. Les pics de DRX indexés en hkl correspondent aux pics de la phase ilménite.

Les spectres Raman représentatifs de ces couches sont représentés sur la *Figure 3-7*. Les pics indexés par Si proviennent du substrat tandis que le reste est le signal de la couche mince. À 700°C, en se basant sur la DRX, la couche mince est composée de 3 phases : NTO, TiO_2 et NiO. NiO n'ayant pas de modes de vibrations actifs au Raman, on ne s'attend qu'aux modes de TiO_2 et NTO. Cependant (*Figure 3-7* spectre noir) TiO_2 n'est guère détecté probablement à cause de sa faible intensité due à la faible quantité de matière et à une cristallisation inachevée. Les seuls pics détectés, en plus du substrat Si, sont une partie des modes de vibration de l'ilménite NTO. [62,63,135] En augmentant la température de recuit à 800°C (spectre rouge) et 900°C (spectre bleu), Les intensités relatives des pics de NTO augmentent, ceci consolide les résultats de DRX montrant une meilleure cristallisation à plus haute température de recuit. On détecte donc 7 modes sur les 10 modes Raman de NTO. Deux des modes de vibrations de NTO (E_g à 465 cm^{-1} et A_g 484 cm^{-1}) sont écrantés par le pic intense du substrat à 520 cm^{-1}. Le troisième mode (A_g à 192.2 cm^{-1}) est hors de notre plage de mesure. Les vibrations détectées sont indexées en se basant sur les travaux de Bellam *et al.* [136] ainsi que d'autres études, [62,63]

comme suit : 228.2 cm^{-1} (E_g), 245.2 cm^{-1} (A_g), 289.5 cm^{-1} (E_g), 343.6 cm^{-1} (E_g), 392.9 cm^{-1} (A_g), 615.9 cm^{-1} (E_g) et 704.7 cm^{-1} (A_g).

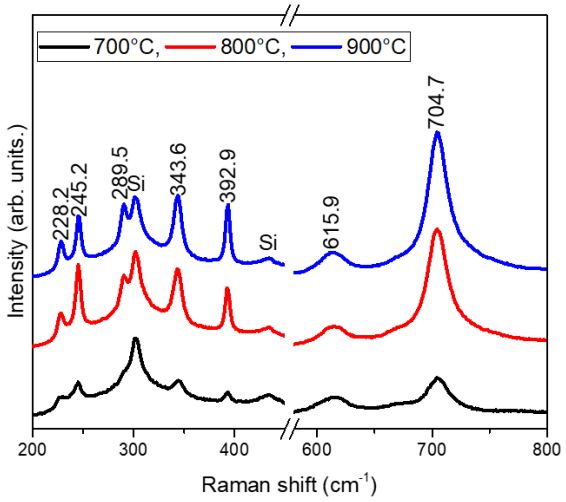

Figure 3-7 : Spectres Raman des couches minces de NTO déposées à une pression de 1,5 Pa et recuites pendant 1 h à : 700°C, 800°C 900°C.

Un recuit à 700°C pendant 5 h a été effectué (*Figure 3-8*). La couche mince est composée de trois phases : NTO, TiO_2 et NiO. En augmentant le temps de recuit à 700°C, la cristallisation de NTO est améliorée. Ceci se traduit par des pics de diffraction plus fins et plus intenses. Cependant il subsiste toujours des phases secondaires. Cette expérience a montré que la température de 700°C n'est pas suffisante pour la réaction complète dans une durée raisonnable, de NiO avec TiO_2 pour former une couche monophasée de NTO. Ce résultat est en accord avec ce qui a été obtenu par Goldman sur des céramiques. [137] Pour obtenir des couches monophasées de NTO il faut impérativement travailler à des températures supérieures à 700°C.

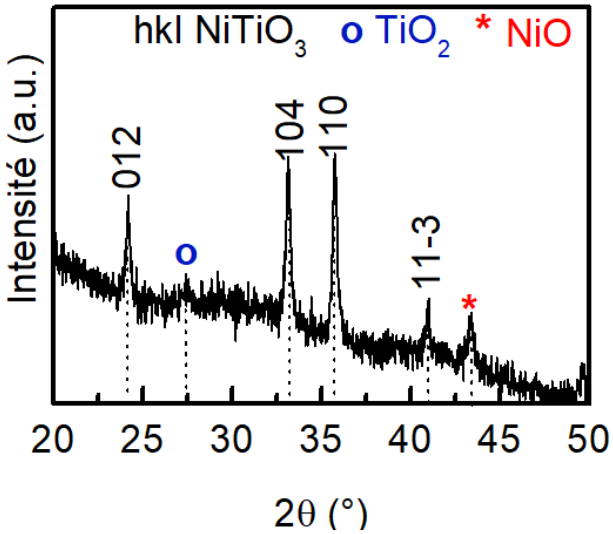

Figure 3-8 : Diagramme DRX en configuration Bragg Brentano asymétrique (3° d'offset) d'une couche mince de (Ni-Ti) déposée à 1,5 Pa et recuite à 700°C pendant 5 h.

Comme 800°C est la température de recuit minimale pour la formation de la phase NTO avec le minimum de phases secondaires, elle est choisie comme température de recuit pour le reste de ce travail.

La morphologie des couches minces de NTO après recuit est contrôlée par MEB. Sur la *Figure 3-9* sont représentées les vues planaires de ces échantillons. Après un recuit de 1 h à 700°C (*Figure 3-9(a)*), la couche mince est composée de grains avec une distribution de tailles bimodale comprenant des petits diamètres moyens (48 ± 9 nm) et des grands diamètres moyens (104 ± 32 nm). Les petits grains ont le même aspect que ceux observés dans les films de (Ni-Ti) (*Figure 3-3*) et pourraient être une partie du film qui n'aurait pas réagi. Les grains de plus grands diamètres correspondraient aux phases cristallisées sous l'effet du recuit qu'on observe dans les diagrammes DRX (*Figure 3-6*). À 800°C (*Figure 3-9(b)*), la morphologie des grains est arrondie et leurs tailles est plus homogènes (85 ± 26 nm), ce qui correspond à une meilleure cristallisation de NTO. À 900°C (*Figure 3-9(c)*), les grains grossissent pour atteindre un diamètre moyen de 222 ± 88 nm et leurs joints sont mieux définis.

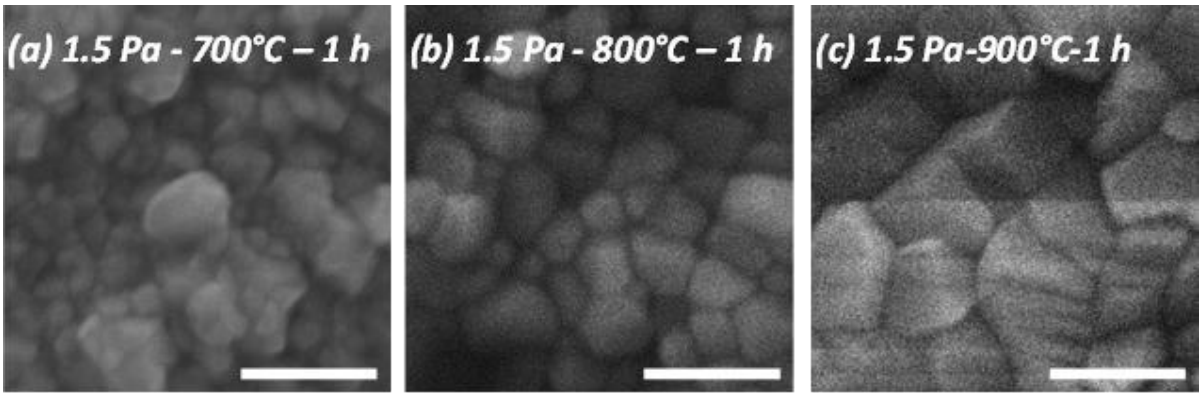

Figure 3-9 : Micrographies MEB représentatives de couches minces de NTO déposées à une pression de 1,5 Pa et recuites pendant 1 h à : (a) 700°C, (b) 800°C et (c) 900°C. Échelle : 200 nm

3.4 Effet de la durée de recuit

Dans l'objectif de réaliser des couches minces de NTO monophasées, l'effet de la durée de recuit à une température de 800°C est étudié. La *Figure 3-10* présente les diagrammes DRX de couches minces de (Ni-Ti) déposées à 1,5 Pa pendant 30 min et recuites à 800°C pour différentes durées : 1 h, 5 h, 10 h, 15 h et 20 h. Pour le recuit de 1 h, l'échantillon est composé principalement de NTO orientée aléatoirement (comme une poudre),[10] en plus d'un résidu de phase rutile TiO_2 qui diffracte à 27,34° et 39,11°, ce qui correspond aux plans atomiques (110) et (200).[131] Ce résultat est en accord avec les diagrammes DRX enregistrés *in situ* en fonction

de la température (*Figure 3-5*). Lorsqu'on étend la durée du recuit à 5 h, seule la phase NTO ilménite non-orientée est détectée sans aucune phase secondaire, dans la limite de détection de la DRX.

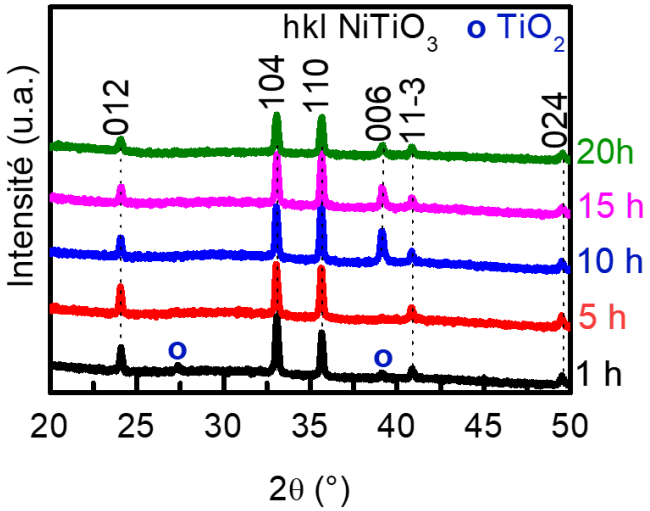

Figure 3-10 : Diagrammes DRX en configuration Bragg Brentano asymétrique (3° d'offset) de couches minces de NTO déposées à une pression de travail de 1,5 Pa et recuite à 800°C pour différentes durées

Au-delà de 5 h de recuit, les diagrammes ne présentent que les pics de diffraction de l'ilménite NTO non orientée avec une augmentation des intensités des pics 006. Les intensités des pics de DRX sont extraites par affinement des pics des diagrammes de DRX sans offset (*Figure 3-11*). L'intensité du pic 006 est à son maximum après 10 h de recuit et puis diminue pour des temps plus longs. En effet, pour une poudre de NTO de structure ilménite orientée aléatoirement, le pic 104 donne la plus forte intensité de diffraction I_{104} avec un ratio $\frac{I_{006}}{I_{104}} = 0{,}03$. [10] Dans cette étude, le ratio $\frac{I_{006}}{I_{104}}$ passe de 0,6 à 0,4 ensuite 0,23 pour 10 h, 15 h et 20 h de recuit respectivement.

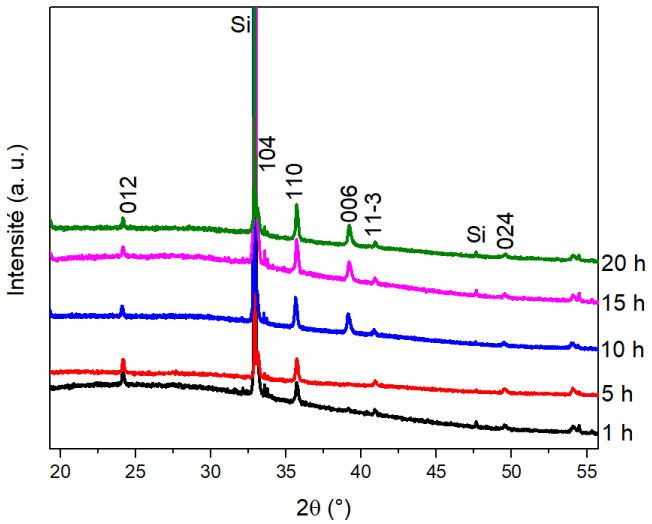

Figure 3-11 : Diagramme DRX en configuration Bragg Brentano des couches minces de (Ni-Ti) déposées à 1,5 Pa et recuites à 800°C pour des durées variables.

Cette orientation préférentielle peut être expliquée par la procédure de synthèse. La cristallisation de NTO est initiée à la surface de la couche au contact de l'oxygène. L'orientation de la couche mince est régie principalement par la minimisation de l'énergie de surface de NTO ainsi que la relaxation de contrainte lors du recuit. Ceci correspond aux temps de recuits les plus courts (1 h et 5 h) où l'orientation des cristallites est aléatoire. Pour des durées de recuit plus longues (> 10 h), la couche mince est totalement composée de NTO et tend à s'orienter suivant la direction [00W]. Au-delà de la relaxation de contrainte causée par un recuit prolongé, ce résultat suggère que l'orientation cristalline est réorganisée. En prolongeant la durée du recuit au-delà de 10 h, cette orientation suivant la direction [00W] tend à disparaitre.

Des spectres Raman ont été enregistrés sur chaque échantillon pour les différentes durées de recuit. Les spectres sont identiques pour le même échantillon, ce qui signifie que la cristallisation est homogène sur toute la surface de l'échantillon. Pour chaque condition de recuit, un spectre représentatif pour chaque condition est illustré sur la *Figure 3-12*. Pour toutes les conditions de recuit, le spectre est caractéristique de l'ilménite NTO. On compte 7 modes de vibration comme dans la *Figure 3-7*. Ces modes sont les suivants : 228.2 cm^{-1} (E_g), 245.2 cm^{-1} (A_g), 289.5 cm^{-1} (E_g), 343.6 cm^{-1} (E_g), 392.9 cm^{-1} (A_g), 615.9cm^{-1} (E_g) et 704.7 cm^{-1} (A_g). Les intensités relatives des pics ne changent pas, dans ces conditions le signal Raman n'est pas sensible à l'orientation préférentielle discutée précédemment en DRX.

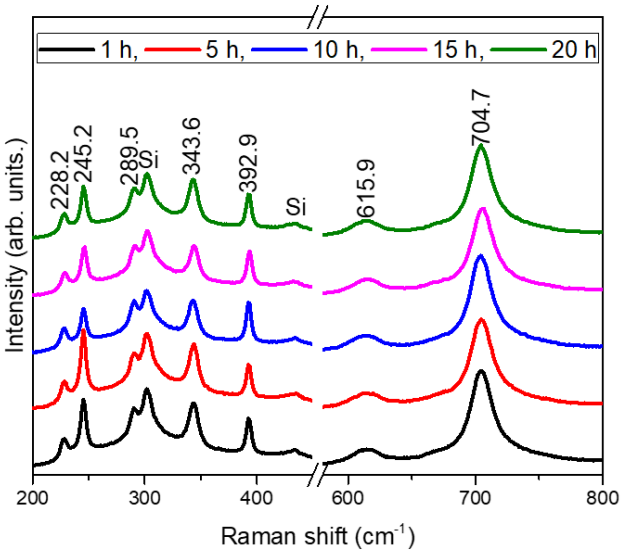

Figure 3-12 : Spectre Raman de couches minces de NTO déposées à 1,5 Pa et recuites à 800°C pendant des durées différentes.

Les morphologies des films recuits à 800°C pour les durées étudiées sont représentées sur la *Figure 3-13*. Après 5 h de recuit (*Figure 3-13(a)*), la surface est granulaire avec une taille moyenne de grain de 103 ± 26 nm. Elle atteint un maximum de 126 ± 38 nm après 10 h (*Figure 3-13(b)*) puis diminue à 104 ± 31 nm après 20 h de recuit (*Figure 3-13(d)*). Il est à noter que le maximum de la taille des grains coïncide avec la plus haute intensité I_{006} des pics de diffraction des plans (006).

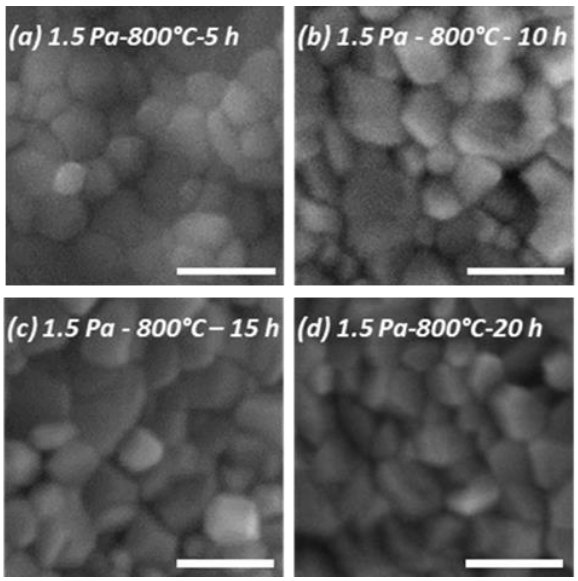

Figure 3-13 : Micrographies MEB de couches minces de $NiTiO_3$ déposées à une pression de travail de 1,5 Pa et recuites à 800°C pendant les durées suivantes : (a) 5 h, (b) 10 h, (c) 15 h et (d) 20 h. Échelle : 200 nm.

3.5 Effet de la pression de travail

L'influence de la pression de dépôt sur la structure et morphologie des couches minces de NTO est aussi étudiée. Ce paramètre influence le rendement de pulvérisation des cibles, la diffusion des espèces pulvérisées et la vitesse de dépôt. Par conséquent, l'énergie et la mobilité des ad-atomes arrivant sur le substrat sont influencées, ce qui modifie la microstructure du film. [119,138] Trois couches minces de (Ni-Ti) sont déposées à différentes pressions en utilisant les conditions de dépôt du *Tableau 3-1* et les durées de dépôts y figurant pour obtenir des épaisseurs similaires. Les conditions de recuit de ces films sont sélectionnées de manière à obtenir des couches monophasées de NTO de structure ilménite pour un minimum de température et temps de recuit, *i.e.* 800°C et 5 h. Les diagrammes DRX de chaque échantillon recuit sont représentés sur la *Figure 3-14*. Tous les échantillons sont de structure ilménite NTO sans aucune trace de phases secondaires. [10] Néanmoins, les intensités relatives des pics de diffraction sont différentes de celles attendues pour un échantillon orienté aléatoirement. En effet, à 0,5 Pa, l'intensité relative de diffraction des plans (110) est la plus importante. En augmentant la pression de travail à 1,5 Pa, l'intensité de diffraction des plans (104) augmente au détriment des autres plans cristallins pour finir avec un échantillon qui tend vers une texture (104) à 5 Pa.

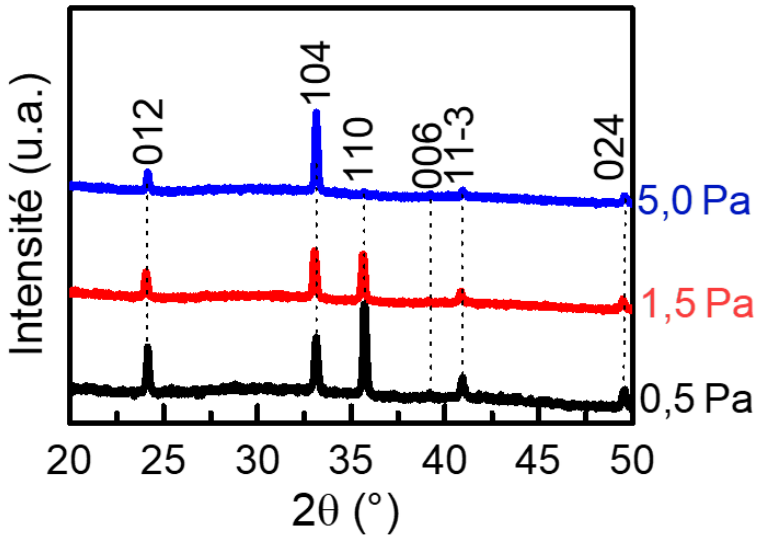

Figure 3-14 : Diagrammes DRX en configuration Bragg Brentano asymétrique (3° d'offset) de couches minces de NTO déposées à différentes pressions de travail : 0,5 Pa, 1,5 Pa et 5 Pa, puis recuites à 800°C pendant 5 h.

Afin de quantifier l'écart de l'orientation des couches minces de NTO par rapport à une orientation aléatoire des cristallites, le facteur de Lotgering (LF) des plans (104) est calculé

pour chaque pression de dépôt. Ce facteur sert à distinguer une orientation aléatoire des grains (LF = 0) d'une texture suivant une seule direction hors du plan du substrat (LF = 1) ou bien d'une orientation préférentielle intermédiaire (0 < LF < 1). LF est calculé à partir des intensités des pics de diffraction en utilisant la formule suivante :

$$LF = \frac{p - p_0}{1 - p_0}$$

Avec $p = \frac{\sum I_{(nmp)}}{\sum I_{(hkl)}}$ et $p_0 = \frac{\sum I_{0\,(nmp)}}{\sum I_{0\,(hkl)}}$ [139] où $I_{(hkl)}$ et $I_{0\,(hkl)}$ sont les intensités des plans (hkl) de l'échantillon étudié et d'une référence orientée aléatoirement (poudre), respectivement. [10] (nmp) sont les indices du plan d'intérêt, à savoir (104).

Pour être représentatif des plans cristallins parallèles à la surface du substrat de Si, les intensités relatives des pics de diffraction sont extraites à partir de diagrammes DRX en configuration Bragg Brentano symétrique représentés sur la *Figure 3-15*. On observe les mêmes tendances d'intensité des pics en fonction de la pression de travail. En effet, à 0,5 Pa, la couche est aléatoirement orientée. En augmentant la pression de dépôt, $I_{(104)}$ augmente au détriment de toutes les autres intensités de diffraction et LF = 0,44 pour 5 Pa. Cela signifie qu'à basse pression on favorise l'orientation (00L) tandis qu'à haute pression on tend vers une orientation (104) qui est l'orientation suivant les plans les plus denses de NTO.

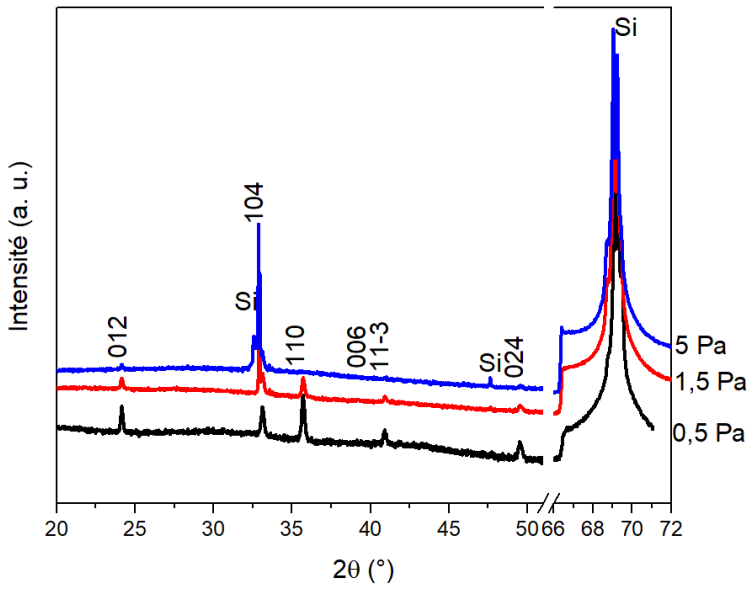

Figure 3-15 : Diagramme DRX en configuration Bragg Brentano symétrique des couches minces de NTO déposées à différentes pressions de travail : 0,5 Pa, 1,5 Pa et 5 Pa, puis recuites à 800°C pendant 5 h.

Cette différence d'orientation préférentielle est probablement reliée à la différence des microstructures des couches minces de (Ni-Ti) déposées à différentes pressions. À basse pression, la microstructure dense des couches de (Ni-Ti) peut conduire à une compétition d'orientations des cristallites régies principalement par la création/relaxation de contraintes lors de l'expansion du volume de la couche en s'oxydant et la minimisation d'énergie de surface de NTO au contact de l'air. Dans ce cas, les couches minces de NTO ne présentent aucune orientation préférentielle. De manière opposée, plus les couches de (Ni-Ti) sont poreuses (dépôt à haute pression), moins la contrainte est importante lors de l'expansion de volume au cours de l'oxydation. Ceci conduit à une orientation des cristallites qui est principalement régie par la minimisation de l'énergie d'interface NTO/air. Ces conditions donnent des couches minces de NTO orientées préférentiellement (104) qui correspond à la surface de plus faible énergie dans la structure ilménite d'après les études réalisées par DFT et par simulations atomiques. [140–142]

Des spectres Raman ont été enregistrés pour chaque échantillon déposé à 0,5 Pa, 1,5 Pa et 5 Pa et recuit à 800°C pendant 5 h. Dans un même échantillon, les spectres à différentes positions sont identiques. Ceci confirme que ces couches minces sont homogènes en structure. Un spectre Raman représentatif pour chaque échantillon est tracé sur la *Figure 3-16*. Tous les spectres de la *Figure 3-16* présentent les modes de vibrations dus au substrat de silicium en plus des 7 modes de vibrations de la structure ilménite NTO attendus dans la plage de fréquence représentée. Les modes de vibrations dus à la couche mince de NTO sont moins intenses pour 5 Pa de pression de travail. Ceci peut être relié à la densité des couches qui diminue avec la pression.

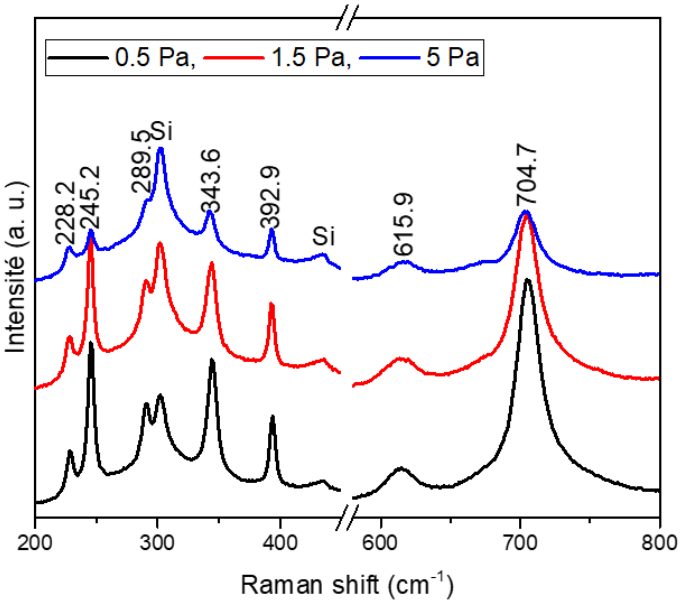

Figure 3-16 : Spectre Raman de couches minces de NTO déposées à des pressions de travail différentes : 0,5 Pa, 1,5 Pa et 5 Pa, et recuites à 800°C pendant 5 h.

La morphologie de surface des couches minces de NTO à différentes pressions de travail est observée par MEB. Les images en vue planaire sont représentées sur la *Figure 3-17*. Les surfaces sont granulaires avec des tailles de grains similaires sans différence notable pour toutes les pressions de travail (Les diamètres moyens sont de 113 ± 28 nm, 103 ± 26 nm et 120 ± 36 nm pour 0,5 Pa, 1,5 Pa et 5 Pa, respectivement).

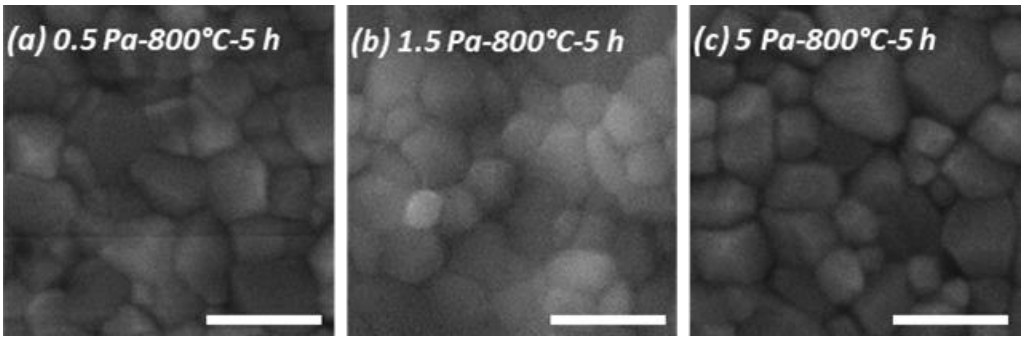

Figure 3-17 : Micrographies MEB représentatives de couches minces de $NiTiO_3$ déposées à différentes pressions de travail : (a) 0,5 Pa, (b) 1,5 Pa et (c) 5 Pa et recuites à 800°C pendant 5 h. Échelle : 200 nm

3.6 Conclusions

Ce chapitre a présenté la synthèse de couches minces de titanates de nickel $NiTiO_3$ par co-pulvérisation cathodique radiofréquence en deux étapes. Un dépôt amorphe de couche mince de (Ni-Ti) sur substrat de silicium effectué à température ambiante, suivi par un recuit à haute température à pression atmosphérique sous air. Les dépôts de (Ni-Ti) sont ajustés en contrôlant la puissance radiofréquence sur les cathodes de Ni et de Ti et en vérifiant systématiquement la composition par EDS après chaque dépôt.

Par la suite, une étape de détermination des températures de cristallisation de $NiTiO_3$ a été effectuée par la caractérisation DRX *in situ* à différentes températures. La formation de $NiTiO_3$ de structure ilménite est obtenue entre 700°C et 900°C. Pour les temps de recuit rapides dans le four de la DRX *in situ*, il subsiste toujours un résidu de TiO_2. Des recuits de 1 h à différentes températures démontrent que le film est totalement cristallisé en ilménite à partir de 800°C et que 700°C n'est pas une température suffisante pour faire réagir la couche mince. Après une heure de recuit et quelle que soit la température, TiO_2 est toujours présent en phase minoritaire.

Augmenter le temps de recuit permet la disparition de toute phase secondaire et l'apparition d'une orientation préférentielle (006), tandis que l'augmentation de la température a produit la croissance de la taille des grains. Pour un recuit de 5 h à 800°C, l'augmentation de la pression de travail a produit l'orientation préférentielle (104) des cristallites dans la couche mince. Ceci expose à la surface les plans atomiques les plus denses et dont l'énergie est minimale.

Cette synthèse en deux temps permet de former $NiTiO_3$ en structure ilménite avec une orientation aléatoire et de contrôler l'orientation préférentielle de $NiTiO_3$ et la taille des grains en changeant la pression de travail et la température ou temps de recuit. Des synthèses similaires en deux temps par Preciado *et al.* [143] ont été obtenues avec dépôts en température suivi d'un recuit. Le recuit donnant la structure ilménite est effectué à une température de 1000°C pendant 2 h. Dans notre cas, l'étude systématique a permis de baisser la température de recuit de 200°C.

Ce procédé de synthèse, qui peut induire des contraintes liées à l'expansion de la structure du dépôt métallique lors de son oxydation au cours du recuit *ex situ*, requiert cependant pour synthétiser $NiTiO_3$ des durées de recuit importantes qui tendent à relaxer les couches minces. Ces conditions ne sont pas propices à l'obtention de la structure $LiNbO_3$. L'objectif des chapitres suivants sera donc d'employer des procédés de dépôt avec cristallisation *in situ* qui peuvent permettre d'atteindre des états de contraintes plus élevés tout en améliorant

l’orientation préférentielle des films et tendre vers une croissance texturée voire épitaxiale et de stabiliser des couches non-centrosymétriques.

Chapitre 4 : Dépôt à hautes températures sur Si (100)

Ce chapitre présente la synthèse de couches minces de $NiTiO_3$ (NTO) sur substrats de silicium non traités Si (100) Les couches minces de NTO sont déposées par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence à partir de deux cibles métalliques en atmosphère réactive ($Ar + O_2$) avec chauffage du substrat pour permettre la cristallisation *in situ* du titanate de nickel. L'influence de différents paramètres de synthèse tels que la température du substrat, la pression de dépôt et le recuit *ex situ* sur la structure des films minces obtenus est étudiée. Notre objectif est de déterminer les conditions de synthèse NTO dans sa structure la plus stable : l'ilménite (IL) et de sonder la possibilité de stabilisation de la structure métastable de type $LiNbO_3$ (LN).

Chapitre 4 : Dépôt à hautes températures sur Si (100) 97

4.1 Conditions expérimentales 99
4.2 Influence de la température de dépôt 100
4.3 Influence de la pression de dépôt 105
4.4 Recuit post-dépôt 108
4.5 Influence de l'épaisseur de la couche 113
4.6 Caractérisations par microscopie électronique en transmission 115
4.7 Caractérisations diélectriques 118
4.8 Conclusions : 121

4.1 Conditions expérimentales

Le bâti de dépôt est doté de deux cathodes de 2 pouces sur lesquelles sont montées deux cibles métalliques de nickel Ni et de titane Ti. Chacune de ces cathodes est alimentée par son propre générateur radiofréquence. Le dépôt se fait à partir de ces cibles sous atmosphère réactive (argon+ O_2). L'apport d'oxygène dans l'atmosphère de dépôt permet d'oxyder la couche mince déposée et favoriser la formation de $NiTiO_3$ (NTO).

Afin d'obtenir une composition Ni : Ti = 1, les puissances RF appliquées sur les deux cathodes doivent être ajustées pour chaque jeu de conditions de dépôt (pression de dépôt). Dans cette étude, nous avons fixé certains paramètres en se basant sur des études précédentes et les résultats du chapitre 2. [144] Ces paramètres sont résumés dans le *Tableau 4-1*.

Les flux d'argon et d'oxygène (ϕ_{Ar}, ϕ_{O2}) sont fixés à 25 sccm et 1 sccm respectivement. Les dépôts sont opérés aux pressions totales suivantes (P_{tot}) : 0,5 Pa, 1,5 Pa et 5 Pa. La pression visée est obtenue en ajustant l'ouverture de la vanne à tiroir (VAT) vers la pompe turbo moléculaire. Changer la pression totale pendant le dépôt affecte les vitesses de dépôt de chaque cible de manière différente. Ceci implique la nécessité d'ajuster la puissance RF des cathodes afin de conserver une composition Ni : Ti = 1.

Tableau 4-1: conditions de dépôt des couches minces de NTO.

ϕ_{Ar} (sccm)	ϕ_{O2} (sccm)	P_{tot} (Pa)	$P_{RF(Ti)}$ (W)	$P_{RF(Ni)}$ (W)	T_s (°C)	Atmosphère de refroidissement
25	1	0,5	93	20	550	Sous vide
25	1	1,5	96	20	De 400 à 650	Sous vide
25	1	5	100	20	550	Sous vide

Pour ajuster la composition, la procédure est identique à celle décrite pour les dépôts à température ambiante (*cf.* chapitre 3). Pour chacune des trois pressions de travail, des dépôts sont effectués en fixant la puissance appliquée sur la cible de Ni ($P_{RF(Ni)}$) à 20 W et en faisant varier la puissance appliquée sur la cible de Ti ($P_{RF(Ti)}$) entre 50 W et 100 W. Une fois ces échantillons obtenus, ils sont analysés par EDS pour déterminer leurs compositions.

La *Figure 4-1* représente la variation de la composition de ces couches minces en fonction de la puissance appliquée sur la cathode de Ti pour chaque pression de dépôt. La variation de la composition est linéaire pour les trois cas. La puissance donnant la composition visée est l'intersection de l'ajustement linéaire des points mesurés pour chaque pression avec

l'horizontale ayant pour équation Ti(at.%) = 50 at.%. Ces valeurs de puissance RF sont représentées dans le *Tableau 4-1*. La vitesse de dépôt est estimée par XRR à 40 nm/h pour les pressions de dépôt de 0,5 Pa et 1,5 Pa. La vitesse de dépôt à 5 Pa n'a pas été estimée. Après avoir identifié les valeurs de puissance donnant des dépôts stœchiométriques, les effets de la température du substrat et de la pression de dépôt sur la structure et la morphologie des couches sont examinées par MEB et DRX/Raman respectivement.

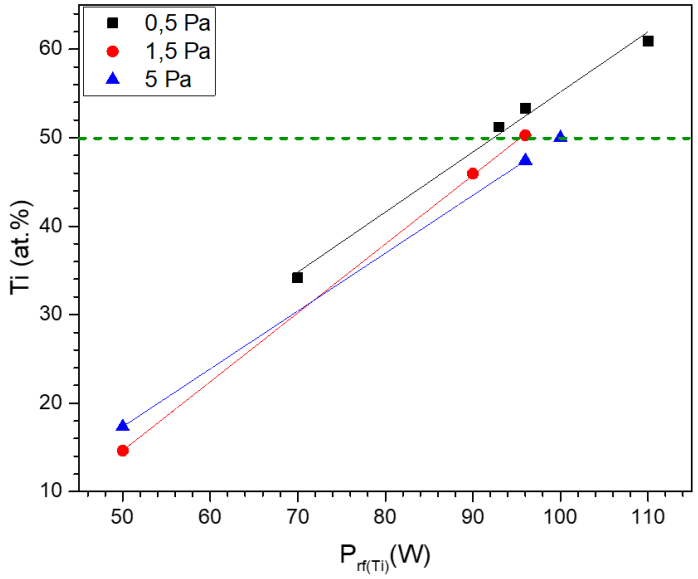

Figure 4-1: composition des couches minces de (Ni-Ti) en fonction de la puissance appliquée sur la cathode de Ti ($P_{RF(Ti)}$) pour différentes pressions. La puissance appliquée sur la cible de Ni est fixée à 20 W pour tous les dépôts

4.2 Influence de la température de dépôt

Les dépôts effectués à température ambiante sont amorphes. Afin de cristalliser la phase NTO, il faut apporter de l'énergie thermique aux ad-atomes arrivant sur la surface des substrats de Si (100) afin de permettre la cristallisation de la couche mince. Dans un premier temps, la pression de dépôt est fixée à 1,5 Pa. La température du substrat T_s varie entre 400°C et 650°C afin de déterminer la fenêtre de cristallisation *in situ* de la phase NTO. La *Figure 4-2(a)* représente les diagrammes de diffraction de rayon X de couches minces déposées à pression totale P_{tot} = 1,5 Pa pendant 3 h à différentes températures et suivant les conditions de dépôt listées précédemment dans le *Tableau 4-1*.

Rappelons que la phase NTO peut adopter 3 structures cristallines (*cf.* chapitre 1) : la structure ilménite (IL) qui est la forme la plus stable de NTO,[10] la structure corindon (CR) qui se forme à haute température (T > 1400°C) [12,13] et la structure type-$LiNbO_3$ (LN) qui se forme sous fortes contraintes/pression. [71,72]

Les conditions de diffraction de la structure IL sont : *-h + k + l = 3n*. A cette condition d'extinction, s'ajoutent les extinctions systématiques suivantes pour les structures CR et LN : *0 k l : l = 2n, h 0 l : l = 2n, 0 0 l : l = 2n*. Ces deux structures possèdent des conditions d'extinction identiques. Elles ne sont pas discriminables par DRX.

A 650°C, le diagramme DRX présente 2 pics de diffraction à 2θ = 19,33° et 2θ = 39,24° (*Figure 4-2(a)*). Ces pics sont assignés respectivement aux plans (003) et (006) de la phase NTO de structure IL. Pour les températures de dépôt allant de 500°C à 600°C, le pic 003 n'est pas détecté tandis que le pic 006 se décale vers les bas angles. A 400°C, aucun pic de diffraction n'est détecté sur le diagramme DRX signifiant que la couche n'est pas cristallisée. Sur certains diagrammes, il apparait un pic DRX à 33,15°. Ce pic provient du substrat de Si (100). [145]

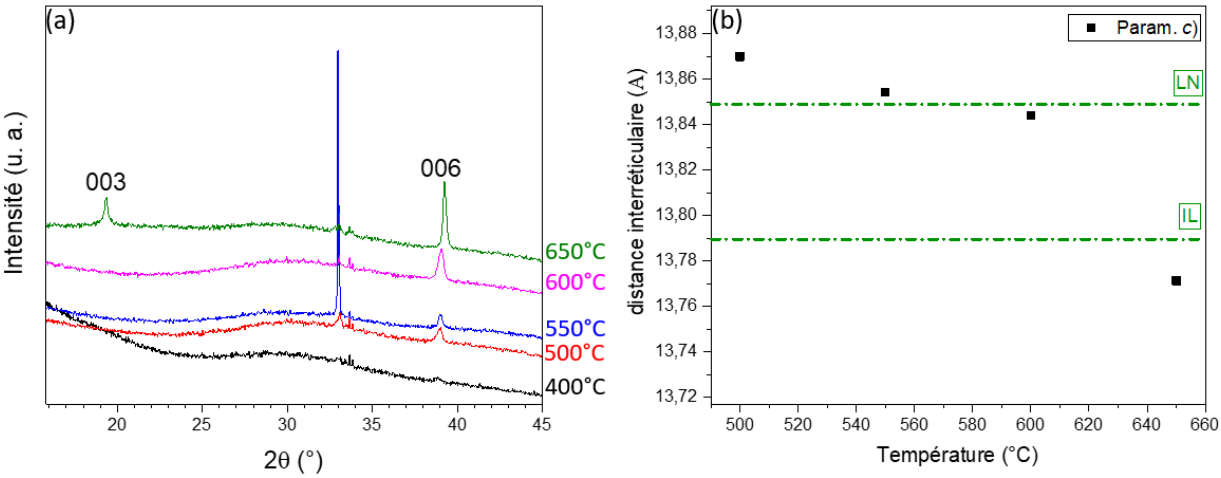

Figure 4-2 : (a) Diagrammes DRX en configuration Bragg Brentano de films de (Ni-Ti), déposés à différentes températures pour une durée de 3 h, afin de déterminer la fenêtre de cristallisation de NTO, (b) Paramètres de maille hors plan c des couches minces de NTO en fonction de la température du substrat.

Le *Tableau 4-2* donne les paramètres structuraux des couches minces déposées à différentes températures. Ces paramètres sont extraits des affinements des diagrammes de diffraction représentés sur la *Figure 4-2(a)* avec le logiciel *HighScore*. Le paramètre de maille hors plan *c* est calculé à partir de la position en 2θ du pic 006 pour chaque échantillon. Ce dernier est représenté en fonction de la température de dépôt sur la *Figure 4-2(b).*

Sur la *Figure 4-2(b)* apparaissent deux droites en pointillés représentant le paramètre de maille *c* dans le cas d'une poudre de NTO de structure IL (13,79 Å) [10] et d'une couche mince de NTO de structure LN (13,85 Å). [146] Les paramètres de maille extraits des diagrammes DRX de la *Figure 4-2(a)* sont représentés par des points. Sur cette figure, le paramètre *c* décroit en augmentant la température du substrat. De 500°C à 600°C, le paramètre *c* expérimental est

supérieur ou proche de celui de la structure LN noté en droite pointillée. A 650°C, le paramètre *c* décroit drastiquement pour atteindre la valeur de 13,77 Å qui est plus petite que celle du paramètre de maille d'une poudre NTO de structure IL. La valeur de 13,77 Å est comparable au paramètre IL en couche mince obtenu par Bellam *et al.* [147]

Ainsi, l'unique présence des pics de diffraction dus aux plans 00L avec L=3n sur le diagramme DRX indique que ces couches sont orientées hors plan avec l'axe *c* de la maille hexagonale perpendiculaire à la surface du substrat de Si. De ce fait, ils sont texturés suivant la direction [00W].

En se basant sur les conditions de diffraction des différentes structures, il apparait que la couche déposée 650°C est de structure IL car elle présente des pics 00L avec L pair et impair. Les autres dépôts qui ne présentent qu'un pic de diffraction 006 satisfont à la condition de diffraction systématique des structures CR et LN (*00L avec L = 2n*). Ils sont de structure CR ou LN. Nous nommerons la structure ne donnant que des pics 006 structure *LN* (noté en italique) car c'est la plus probable au vu des contraintes induites par la structuration en couches minces. La structure CR n'a été observée qu'à très haute température (> 1565°C). [13] Pour confirmer cette structure *LN*, d'autres techniques de caractérisations (ex. MET-HR) seront utilisées par la suite.

La structure IL est formée à haute température (650°C) et la structure *LN* apparait à basses températures (entre 500°C et 600°C). L'apparition de la structure *LN* est accompagnée d'une expansion du paramètre hors plan *c* de la maille hexagonale de la structure. Les valeurs du paramètre *c* sont comparables à celles obtenues dans la littérature. [146]

En comparant ces résultats avec les dépôts à froid (*cf.* chapitre 3), Il apparait que la température de formation *in situ* de la structure IL (650°C) est plus basse que celle nécessaire pour un recuit *ex situ* (800°C). Les échantillons déposés à haute température, sont totalement texturés alors que ceux recuits après le dépôt présentent une orientation aléatoire avec une texture partielle pour certaines conditions.

Tableau 4-2: paramètres structuraux des dépôts à différentes températures. Ces paramètres sont extraits des ajustements des diagrammes de diffraction avec HighScore.

Ts (°C)	**Pic DRX**	***c* (Å)**	**$I_{(003)} \backslash I_{(006)}$**	**Modes Raman**	**$I_{*} \backslash I_{\#}$**	**Structure**
400	--	--	--	*	--	--
500	006	13,87	--	*	--	*LN*
550	006	13,85	--	# + *	2,3	*LN*
600	006	13,84	--	# + *	2,5	*LN*
650	003 + 006	13,77	0,33	o + # + *	0,52	IL

Dans le cas de la composition $FeTiO_3$ libre de contrainte, le passage de la structure IL vers la structure LN s'accompagne d'une réduction du volume de la maille et de la diminution du paramètre *c* de la structure. [96] Cependant dans le cas de NTO en couches minces déposées par ablation laser, Varga *et al*. observent un paramètre de maille hors plan *c* de 13,85 Å. [146] Cette valeur est supérieure à celle de la structure IL (13,79 Å) comme dans notre cas. Ceci peut s'expliquer par des contraintes compressives dans le plan qui étendent la structure hors du plan du substrat. [49]

Afin de confirmer la formation de la structure LN, il est nécessaire d'obtenir des informations complémentaires sur la symétrie des couches minces étudiées. Ces dernières sont caractérisées par spectroscopie Raman. L'intérêt de la spectroscopie Raman est qu'elle est non destructive. Et que, par cette technique, les trois structures (IL, LN et CR) sont discriminables (*cf*. chapitre 1). En effet, le spectre Raman de NTO de structure IL est connu, Il présente 10 modes de vibrations. Le mode le plus intense se situe à 705 cm^{-1}. [62] La structure CR n'étant stable qu'à haute température, il n'existe pas de spectre Raman dans la littérature donnant les positions définies de ses modes de vibration. Cependant, la symétrie CR devrait présenter 7 modes Raman. La phase NTO de structure LN n'ayant été stabilisée que récemment, n'a pas été caractérisée par spectroscopie Raman mais devrait présenter 13 modes de vibration actifs en Raman.

La *Figure 4-3(a)* présente les spectres Raman de couches minces de NTO déposées à 400°C, 500°C, 600°C et 650°C. Sur la *Figure 4-3(b)* est représenté le spectre Raman du substrat de Si (100) sans dépôt pour la comparaison et l'indexation des modes de vibration du Si sur les spectres de la *Figure 4-3(a)*.

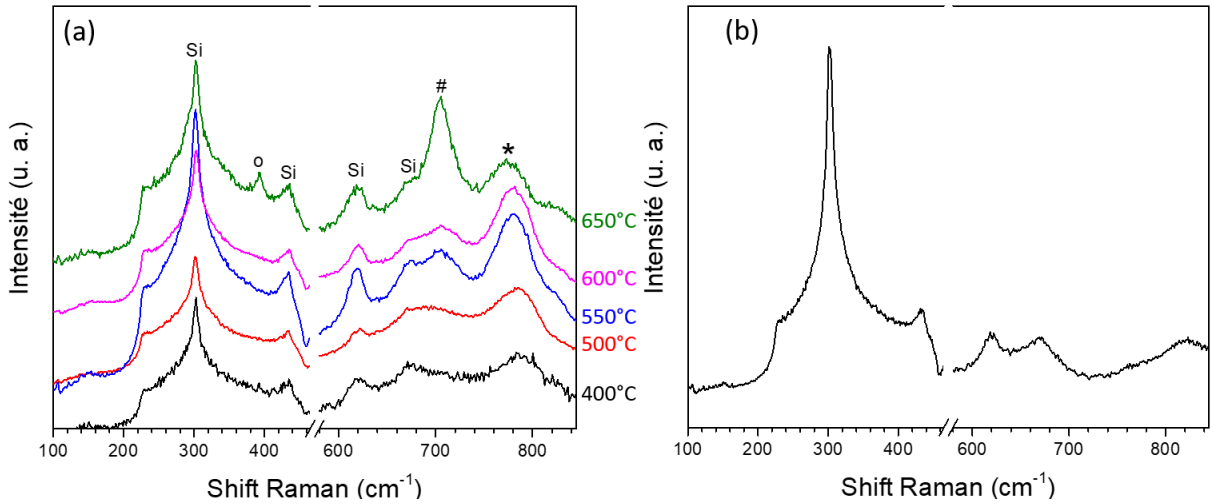

Figure 4-3: (a) Spectres Raman de couches minces de NTO déposées à différentes températures de substrat Ts (de 400°C à 650°C), (b) Spectre Raman du substrat de Si (100)

A 400°C, le spectre obtenu ne contient que les modes de vibrations du substrat de Si et un mode à 780 cm^{-1} noté *. En augmentant la température de dépôt à 500°C, le pic * augmente en intensité. A 550°C, un deuxième pic apparait, il est noté #. Le pic # se situe à 705 cm^{-1}. Sa position coïncide avec le mode de vibration le plus intense de la structure IL. [147] A 650°C, un autre mode de vibration est détecté à 393.6 cm^{-1}. [147] Ce mode est noté o et correspond à un deuxième mode de la structure IL.

L'intensité relative du pic * par rapport au pic # ($I_*/I_\#$) est calculée à partir de l'ajustement de ces pics par une distribution Lorentzienne. Les valeurs obtenues sont représentées dans le *Tableau* 4-2. L'intensité $I_*/I_\#$ est du même ordre de grandeur pour les dépôts à 550°C et 600°C (2,3 et 2,5 respectivement) tandis qu'elle diminue fortement à 650°C (0,52).

Le *Tableau* 4-2 récapitule les modes de vibration Raman ainsi que les pics de diffraction détectés en fonction de la température du substrat T_s lors du dépôt. A 650°C, les spectres Raman et la DRX indiquent la formation de structure IL. A 400°C et 500°C, les diagrammes DRX indiquent une cristallisation de NTO sous forme *LN* et le spectre Raman présente un mode de vibration non identifié noté * qui persiste jusqu'à 650°C. A 550°C et 600°C, les diagrammes DRX indiquent une structure *LN* avec, en parallèle, l'apparition du mode de vibration principal de la structure IL (#) sur le spectre Raman. L'intensité $I_*/I_\#$ est la plus importante quand le pic 003 n'est pas détecté en DRX. De ce fait, la présence du pic * peut être corrélée à la formation de la structure *LN*. La détection de ce pic simultanément à celle du pic # caractéristique de l'ilménite indique une transition graduelle de la cristallisation des couches minces de NTO d'une structure *LN* à la structure IL.

En conclusion de cette étude structurale en fonction de la température de dépôt (DRX et Spectroscopie Raman), la structure *LN* est formée à 500°C tandis que la structure IL est formée 650°C. Aux températures intermédiaires (550°C et 600°C), un mélange de structures *LN* et IL est détecté en spectroscopie Raman alors que les diagrammes DRX indiquent une structure *LN*. Ceci s'explique par un changement structural graduel en température et un seuil de sensibilité plus élevé en Raman.

4.3 Influence de la pression de dépôt

La pression de dépôt influence fortement la qualité cristalline des dépôts. Nous allons investiguer cette influence sur la formation de la phase NTO et sa structure cristalline. Sur la *Figure 4-4* sont représentés les diagrammes DRX des couches minces déposées à différentes pressions. Les dépôts sont effectués à 550°C pendant 2h aux conditions de puissance et de flux de gaz exprimées dans le *Tableau 4-1*. La température de 550°C est choisie pour s'éloigner au maximum des conditions donnant la structure IL sans altérer la qualité cristalline des dépôts.

A 0,5 Pa et 1,5 Pa (*Figure 4-4(a)*), les diagrammes DRX ne présentent que des pics attribués à la phase NTO et indexés 006. Ces couches minces sont texturées suivant la direction [00W] avec l'axe *c* de la structure perpendiculaire au substrat. L'absence de pic 00L avec L impair indique la cristallisation en structure *LN*. A 5 Pa *Figure 4-4(b)*, la couche mince n'est pas bien cristallisée et ne présente qu'un pic de diffraction large qui se distingue à peine du bruit de fond à 43,38°. Ce pic est attribué à NiO.

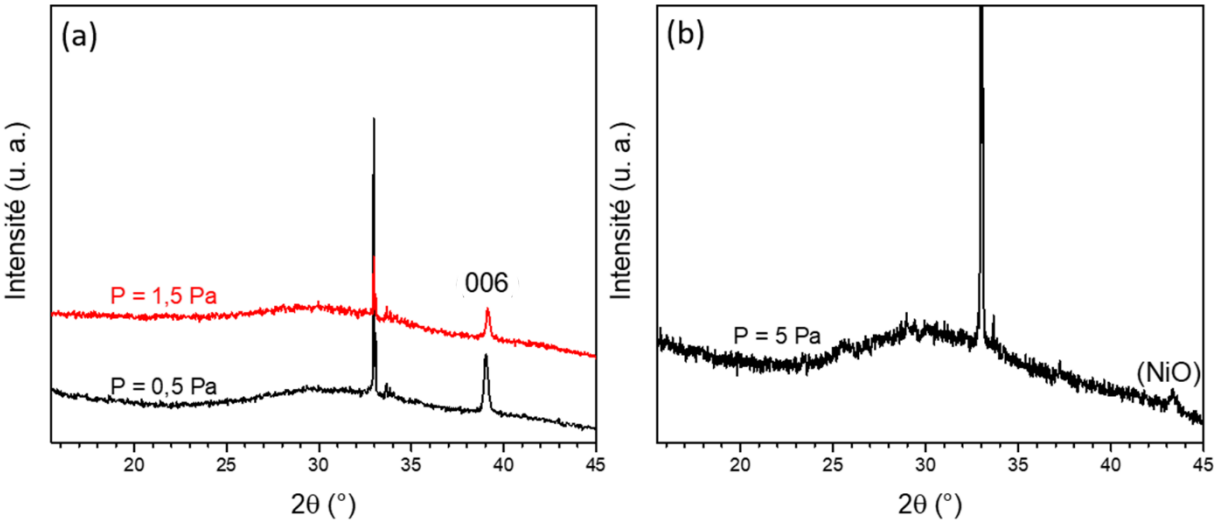

Figure 4-4 : Figures de diffraction de films minces déposés à différentes pressions. (a) Dépôts à 0,5 Pa et 1,5 Pa, (b) Dépôt à 5 Pa. Le temps de dépôt est fixé à 2 h.

Les paramètres de maille hors plan *c* des couches minces déposées à 0,5 Pa et 1,5 Pa ont été extraits des diagrammes DRX de la *Figure 4-4(a)* à l'aide du logiciel *HighScore*. Ces valeurs sont reportées dans le *Tableau 4-3*. Pour le dépôt à 1,5 Pa, le paramètre *c* = 13,85 Å. Cette valeur est identique à celle reportée dans le *Tableau* 4-2 pour la couche déposée aux mêmes conditions de température et de pression et avec une épaisseur plus élevée.

En comparant les couches de mêmes épaisseurs (du *Tableau 4-3*), nous constatons qu'en baissant la pression de dépôt, le paramètre hors plan *c* ne varie pas de manière significative, il reste plus proche de celui de la structure LN (13,85 Å) [146] que de celui de la structure IL (13,79 Å). [10]

Tableau 4-3 : paramètres structuraux des dépôts à différentes pressions. Ces paramètres sont extraits des ajustements de diagramme de diffraction avec HighScore et modes Raman apparaissant pour les couches minces de NTO en fonction de la pression de dépôt.

Pression (Pa)	**Pic DRX**	**c (Å)**	**Modes Raman**	**$I_* \backslash I_\#$**	**Structure**
0,5	(006)	13,84	# + *	0,74	*LN*
1,5	(006)	13,85	# + *	0,45	*LN*
5	NiO	--	TiO_2	--	NiO

La *Figure 4-5* représente les spectres Raman des dépôts à différentes pressions. Pour l'échantillon à 5 Pa (*Figure 4-5*(b)), seuls les modes de vibration de TiO_2 et du substrat de Si sont détectés. La phase NiO détectée en DRX n'a pas de modes de vibrations actifs en Raman. Cet échantillon est composé d'un mélange de TiO_2 et de NiO.

Pour les échantillons déposés à 0,5 Pa et 1,5 Pa (*Figure 4-5(a)*), le spectre Raman est composé de modes de vibration du silicium et des modes # et *. L'intensité relative $I_* \backslash I_\#$ des modes de vibration * et # est présentée dans le *Tableau 4-3*. $I_* \backslash I_\#$ est plus importante à 0,5 Pa comparé à 1,5 Pa de la même série. Cependant les valeurs obtenues pour cette série sont plus faibles que pour les dépôts du *Tableau* 4-2.

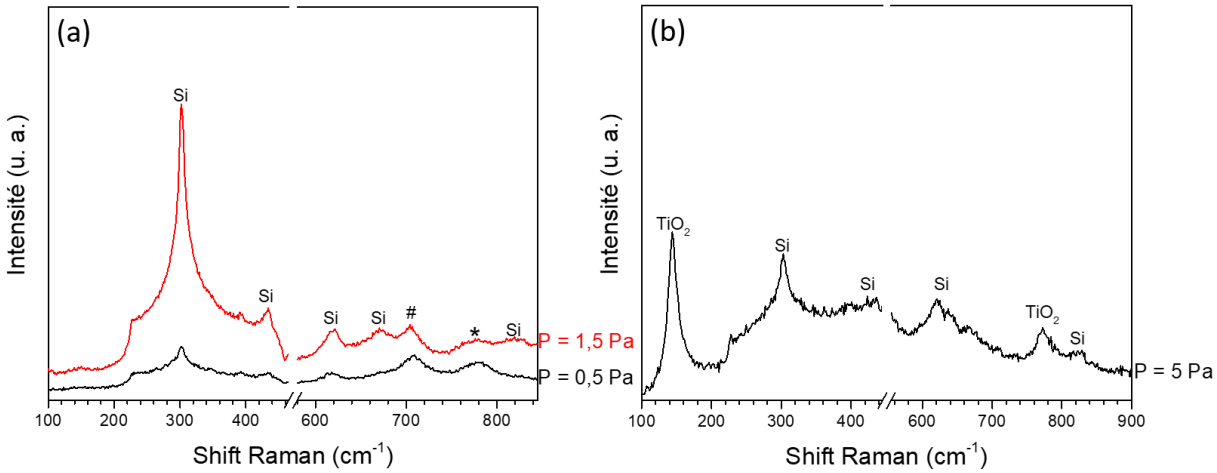

Figure 4-5 : Spectres Raman des couches minces déposées à différentes pressions totales (a) 0,5 Pa et 1,5 Pa et (b) 5 Pa, pendant 2 h à 600°C.

Le *Tableau 4-3* récapitule les pics DRX ainsi que les modes de vibration Raman pour la série de dépôt en fonction de la pression ainsi que les paramètres hors plan *c* et les intensités relatives Raman $I_* \backslash I_\#$. Aucune différence notable n'est observée en changeant la pression de 1,5 Pa à 0,5 Pa.

En conclusion, baisser la pression de dépôt conserve la cristallisation en structure *LN* ainsi que la texture suivant la direction [00W]. Le paramètre de maille hors plan *c* est plus important à 0,5 Pa et 1,5 Pa par rapport à celui de la structure IL libre de contraintes.

A 5 Pa, la DRX indique la formation de NiO et le Raman montre des modes de vibration de TiO_2. La couche déposée à 5 Pa est un mélange de NiO et TiO_2. Augmenter la pression baisse l'énergie des particules incidentes sur le substrat résultant ainsi en la formation d'un mélange d'oxydes de nickel NiO et de titane TiO_2 qui nécessitent une énergie de formation moindre. Le composé NiO est détecté en DRX et le TiO_2 est détecté en spectroscopie Raman. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus pour une cristallisation avec recuit post-dépôt du chapitre 3. [144]

Dans une couche mince, un paramètre de maille hors plan plus élevé par rapport aux paramètres du matériau massif, peut-être dû, outre le basculement vers un autre type structural, à des contraintes compressives dans le plan ou bien à des lacunes en oxygène. Afin de vérifier l'origine de la valeur élevée de *c* dans ces couches minces par rapport à la structure IL en poudre que nous prenons pour référence, nous allons effectuer deux séries d'analyses. Des recuits sous oxygène post-dépôts seront étudiés afin de combler les lacunes d'oxygène et relaxer les contraintes. Par ailleurs, les durées de dépôt des couches minces seront variées pour évaluer l'impact de l'épaisseur sur la relaxation de la contrainte.

4.4 Recuit post-dépôt

Nous allons étudier l'effet du recuit sur la structure des couches minces de NTO. Dans un dépôt simultané, 3 couches minces de NTO sont déposées à 550°C pendant deux heures à une pression totale de 1,5 Pa suivant les conditions de dépôt reportées dans le *Tableau 4-1*. Un autre dépôt de 3 couches minces est effectué à 650°C. Sur chaque lot de 3 dépôts, un échantillon est gardé comme témoin tandis que les 2 autres subissent des recuits sous flux de O_2 à deux températures (600°C et 800°C). La *Figure 4-6* présente les diagrammes DRX de ces échantillons.

Sur la *Figure 4-6(a)* sont représentés les diagrammes DRX des couches issues du dépôt à 550°C. L'échantillon non-recuit (As-deposited) ne contient qu'un seul pic de diffraction attribué aux plans (006) de la phase NTO comme observé pour les dépôts en fonction de la température (page 100). La couche est orientée hors plan suivant la direction [00W]. Pour un recuit à 600°C, la texture de la couche et la symétrie *LN* sont conservées et aucun pic supplémentaire n'est détecté. Le recuit à 800°C s'accompagne de l'apparition d'un pic de diffraction supplémentaire correspondant aux plans (003) de la structure IL ($\frac{I_{003}}{I_{006}} = 27{,}1\%$). Le recuit à 800°C provoque donc une transition structurale de la couche mince de la structure *LN* vers la structure IL.

La *Figure 4-6(b)* représente les recuits *ex situ* sous O_2 de couches minces déposées à une température de 650°C. Le dépôt non-recuit présente les deux pics DRX 003 et 006 d'intensité relative $\frac{I_{003}}{I_{006}} = 8{,}4\%$. Le recuit à 600°C n'affecte pas cette intensité relative tandis que celui à 800°C donne $\frac{I_{003}}{I_{006}} = 19{,}9\%$. Rappelons que $\frac{I_{003}}{I_{006}} = 30\%$ pour NTO de structure IL en poudre. [10]

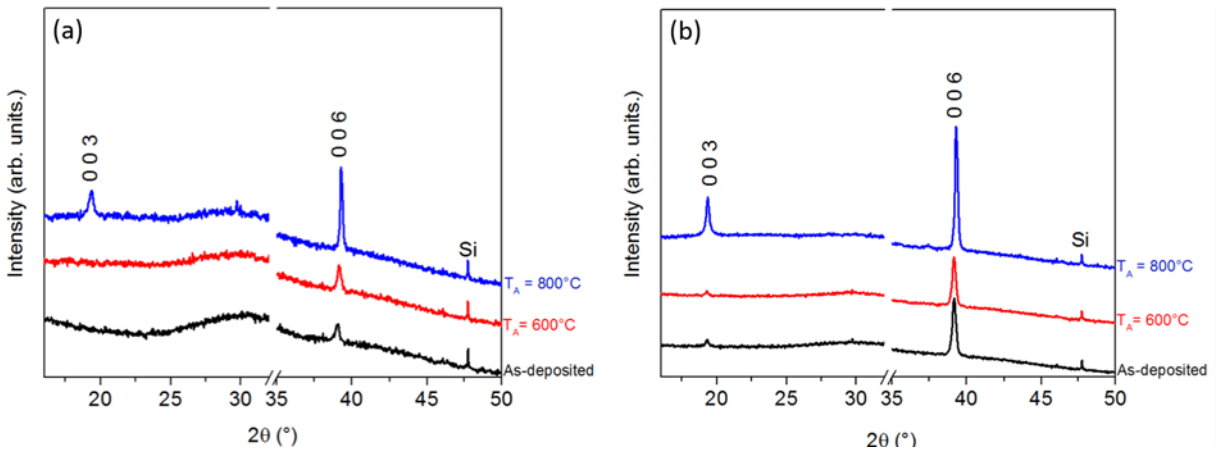

Figure 4-6 : Figures de diffraction de films minces déposés simultanément pendant 2 h à 1,5 Pa et recuits sous flux d'oxygène à 600°C et 800°C. Un des échantillons est non-recuit. La température de dépôt T_s est de : (a) 550°C et (b) 650°C

Dans le *Tableau 4-4* sont reportées les valeurs des paramètres de maille hors plan *c* ainsi que les intensités relatives $\frac{I_{003}}{I_{006}}$ extraites des ajustements des diagrammes DRX à l'aide du logiciel *HighScore*.

Le paramètre *c* de la couche déposée à 550°C vaut 13,85 Å. Ce paramètre décroit en augmentant la température de recuit. Après le recuit à 800°C, *c* atteint la valeur de la structure IL libre de contraintes (13,79 Å) simultanément avec l'apparition du pic 003 dont l'intensité relative est similaire à celle attendue pour la structure IL (30%).[10] Pour les dépôts à 650°C, *c* décroit en augmentant la température de recuit. A 800°C, sa valeur descend en dessous de celle attendue pour la structure IL libre de contrainte et $\frac{I_{003}}{I_{006}}$ atteint 19,9%.

Sur les couches déposées à 650°C, sans recuit et recuite à 600°C, l'intensité relative du pic 003 est faible (~8,4% pour 30% attendue en IL). Cette faible intensité peut être liée à la présence des deux phases dans les couches minces (*LN* et IL). Le recuit sous flux d'oxygène préserve la texture des couche minces suivant la direction [00W]. A 800°C, les échantillons sont de structure IL. Le paramètre de maille chute en dessous de celui de NTO IL en poudre. Cette chute de paramètre de maille est accompagnée par l'augmentation de $\frac{I_{003}}{I_{006}}$ à des valeurs de même ordre de grandeur que celle du NTO IL en poudre.

Tableau 4-4 : Paramètres structuraux des dépôts recuits ex situ. Ces paramètres sont extraits des ajustements des diagrammes de diffraction avec HighScore.

Echantillon	Ts = 550°C			Ts = 650°C		
	2θ (°)	*c* (Å)	$\frac{I_{003}}{I_{006}}$ (%)	2θ (°)	*c* (Å)	$\frac{I_{003}}{I_{006}}$ (%)
As deposited	38,98	13,85	-	39,12	13,80	8,4
600°C	39,12	13,81	-	39,12	13,81	8,2
800°C	39,25	13,76	27,1	39,27	13,75	19,9

La *Figure 4-7(a)* représente les spectres Raman des couches déposées à 550°C et la *Figure 4-7(b)* représente les spectres Raman des couches déposées à 650°C. Pour les deux températures de dépôt, avec et sans recuit, les spectres présentent les modes de vibration * attribué à la structure *LN*. L'intensité relative de ce mode est plus faible à 650°C qu'à 550°C comme indiqué sur le *Tableau 4-5*.

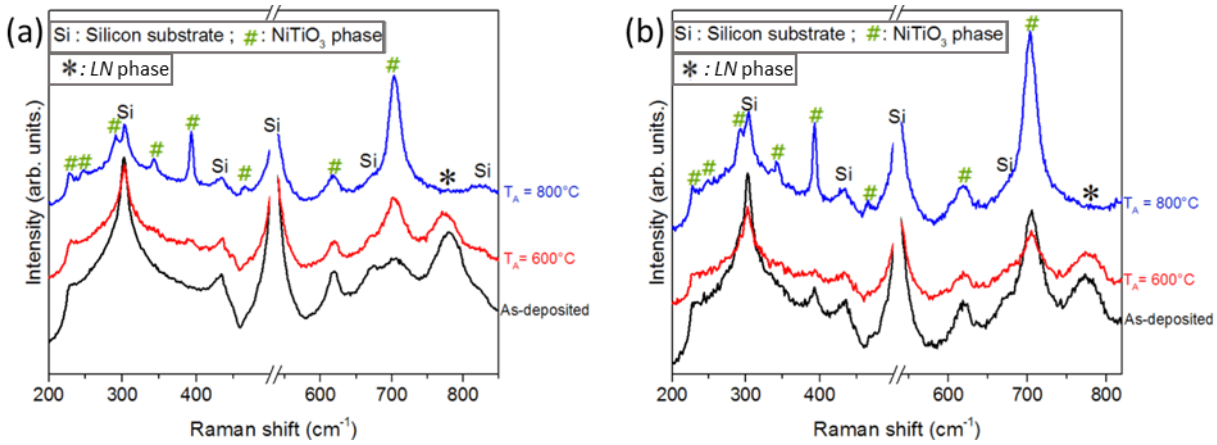

Figure 4-7 : Spectres Raman de films minces déposés simultanément pendant 2 h à 1,5 Pa et recuits sous flux d'oxygène à 600°C et 800°C. Un des échantillons est non-recuit. La température de dépôt Ts est de : (a) 550°C et (b) 650°C.

Pour le dépôt à 550°C (*Figure 4-7(a)*), l'échantillon as-deposited présente le mode Raman * ainsi que #. Après recuit à 600°C, l'intensité du mode * diminue et devient nulle à 800°C. A cette température, tous les modes Raman de NTO IL sont détectés. Pour les dépôts à 650°C (*Figure 4-7(b)*), la tendance est la même. Cependant les échantillons déposés à 650°C ont des valeurs de $I_* \backslash I_\#$ plus faibles que ceux obtenus pour les dépôts à 550°C. Ces valeurs sont résumées dans le *Tableau 4-5*.

*Tableau 4-5 : Tableau présentant les intensités relatives du mode Raman * par rapport au mode Raman de la phase IL à 705 cm^{-1} ($I_* / I_\#$) pour chacun des spectres de la Figure 4-7.*

T_s (°C)	**550**	**650**
As deposited	3,36	0,96
600°C	1,06	0,50
800°C	0	0

Les spectres Raman confirment les résultats de la DRX. Le dépôt à 550°C ne présente que le pic DRX 006 et un paramètre de maille de 13,85 Å indiquant une structure *LN* avec la présence du mode Raman * corrélé à l'absence de pic DRX 003. Après le recuit à 600°C, la paramètre *c* et l'intensité du mode * diminuent. Ce mode disparait avec l'apparition du pic 003 indiquant une structure IL. Le recuit à 800°C réorganise la couche en structure IL.

La *Figure 4-8* représente les images MEB des dépôts recuits. La colonne de gauche représente les recuits des couches déposées à 550°C et la colonne de droite les recuits des dépôts à 650°C.

La surface du dépôt à 550°C (*Figure 4-8(a)*) est granulaire et homogène. La morphologie de cette couche n'évolue pas après un recuit à 600°C (*Figure 4-8(b)*) tandis qu'on observe un grossissement des grains à 800°C (*Figure 4-8(c)*).

La surface du dépôt à 650°C (*Figure 4-8(d)*) est aussi granulaire. La distribution de la taille des grains est bimodale. Ceci laisse supposer la présence de deux phases dans la couche mince. Cet aspect persiste après le recuit à 600°C (*Figure 4-8(e)*). Le recuit à 800°C provoque le grossissement des grains à une taille homogène (*Figure 4-8(f)*) et est très similaire à l'échantillon déposé à 550°C et recuit à la même température. La taille homogène des grains laisse supposer que l'échantillon est monophasé.

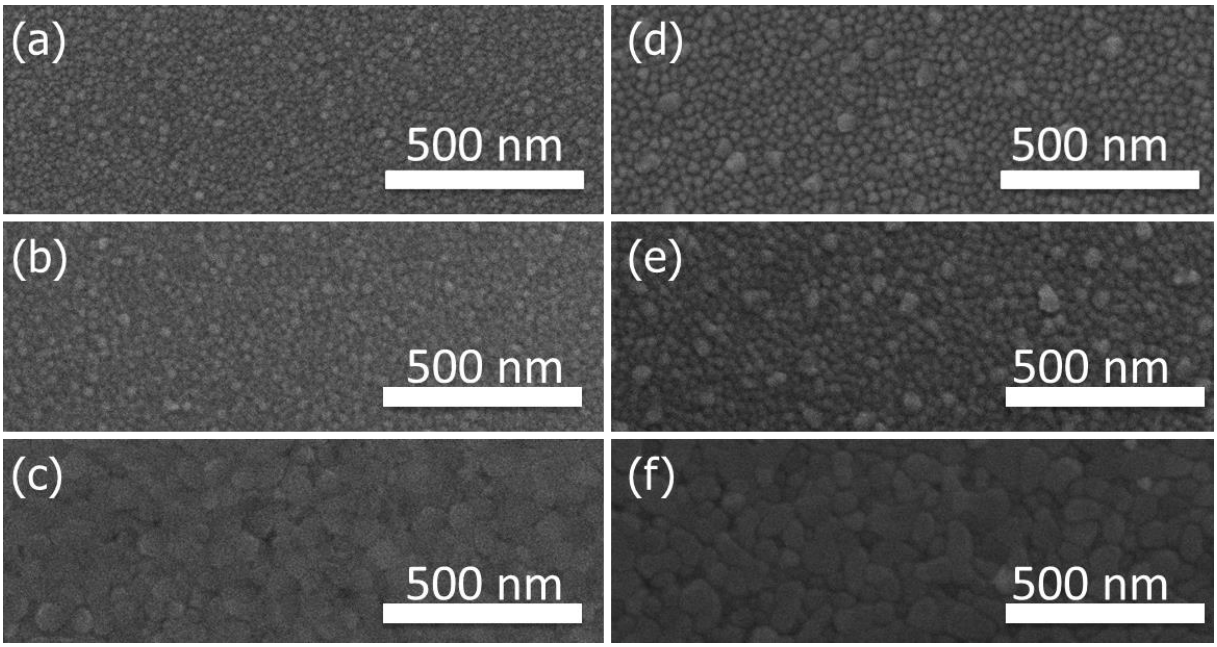

Figure 4-8 : Micrographies MEB des couches minces déposées simultanément pendant 2 h à 1,5 Pa et recuites sous air à 600°C et 800°C : (a) Dépôt à 550°C et recuit à (b) 600°C et (c) 800°C.(d) Dépôt à 650°C et recuit à (e) 600°C et (f) 800°C.

Les résultats MEB sont en bon accord avec la spectroscopie Raman et la DRX. L'échantillon déposé à 550°C est monophasé de structure *LN*. Le recuit à 600°C n'affecte que le paramètre de maille *c* tandis que le recuit à 800°C réorganise le film en structure IL. L'échantillon déposé à 650°C apparait biphasé (*LN* + IL). En le recuisant à 800°C, il se réorganise en structure IL.

Générer des lacunes d'oxygène dans une structure fait expanser son volume comme observé sur YBaCuO. [148] L'oxygène dans la structure permet de diminuer l'effet de répulsion entre cations qui sont de même charge et donc raccourcir les longueurs de liaisons résultant en un volume de maille plus petite. Il est difficile d'évaluer directement le taux d'oxygène dans une couche mince, néanmoins la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) permet d'évaluer la valence des cations. Cette dernière est corrélée à la position des pics pour chaque élément. Comparer les spectres XPS des échantillons recuits et non recuits permet d'obtenir une appréciation qualitative de l'introduction ou non d'oxygène après recuit. Les spectres XPS ont été enregistrés en collaboration avec Jules GALIPAUD au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS, Ecole Centrale de Lyon).

Sur la *Figure 4-9* sont représentés les spectres XPS des pics 2p du Ni, 1s du O et 2p du Ti pour les couches minces déposées à 550°C et recuites sous flux d'oxygène à 800°C. Les spectres sont déconvolués à l'aide du logiciel « *XPSPeak* » en s'appuyant sur la littérature. [149–151] Pour tous les spectres, les positions des pics sont similaires et ne dégagent aucune tendance. Ceci

indique que le degré d'oxydation des atomes est le même pour un dépôt et ses recuits. Par conséquent le taux d'oxygène apparaît similaire dans tous les échantillons. Ces résultats restent cependant à prendre avec prudence, car l'XPS est une technique d'analyse de surface et est très sensible à l'état et aux contaminations de surface du matériau. Il peut ainsi exister des écarts de composition entre l'épaisseur sondée par XPS en surface (< 5 nm) et le cœur de la couche mince.

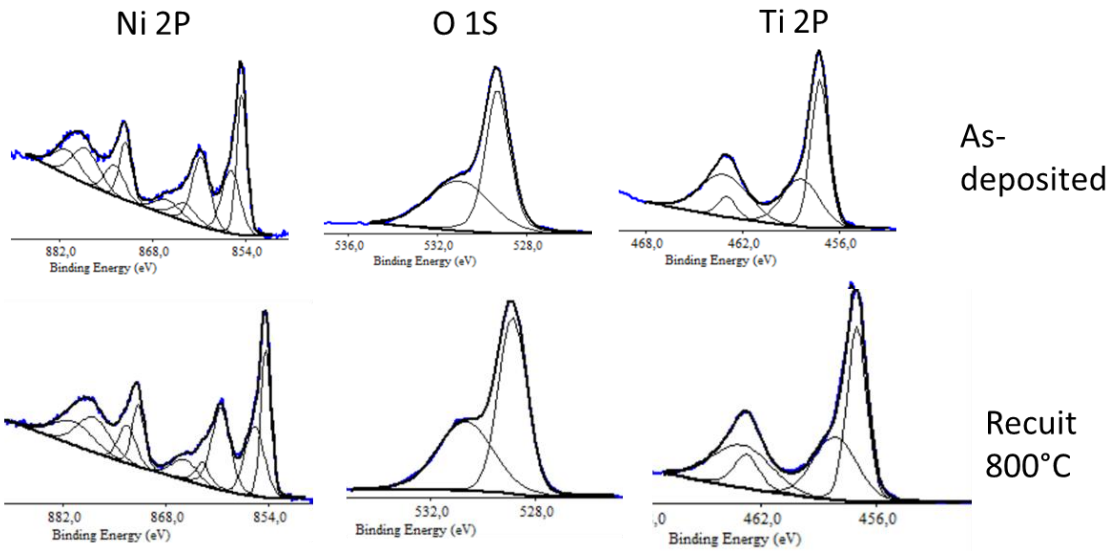

Figure 4-9 : Spectres XPS des échantillons déposés à 550°C et recuits sous flux d'oxygène à 800°C.

En conclusion de cette partie, les recuits combinés à l'XPS montrent que le paramètre *c* ne peut pas être attribué à une forte variation du taux de lacunes en oxygène. Cependant le recuit à 800°C réorganise la structure *LN* en structure IL. Cette température pourrait être la température de relaxation des contraintes qui stabilisent la structures LN. Pour démontrer que cette phase *LN* peut être due à la contrainte nous allons voir l'effet de la relaxation de contrainte en examinant l'effet de l'épaisseur sur la structure des couches minces.

4.5 Influence de l'épaisseur de la couche

Dans les échantillons précédents, tous les dépôts sont orientés hors du plan du substrat suivant la direction [00W]. Les couches déposées à une température en dessous de 600°C ne présentent que les plans (006) sur leurs diagrammes DRX. Dans la suite, l'effet de l'épaisseur sur la phase NTO est investigué. Des dépôts effectués à 1,5 Pa suivant les conditions du *Tableau 4-1* sont effectués à une température de 550°C pour des durées de dépôt variables (0,5h, 1h, 2h, 3h et 5h). Les diagrammes de ces couches sont représentés sur la *Figure 4-10(a)*.

Pour une épaisseur de 20 nm (T_{dep}=0,5 h) et 40 nm (T_{dep}=1 h), aucun pic de diffraction n'est détecté. Les couches sont soit trop minces soit pas assez bien cristallisées pour engendrer une intensité de diffraction qui se distingue du bruit de fond des rayons X. Au-delà de 80 nm (T_{dep}=2 h) d'épaisseur, les pics caractéristiques de la phase NTO sont détectés. Les échantillons de 80 nm et 120 nm sont caractérisés par un paramètre de maille hors plan *c* de 13,85 Å (*Tableau 4-6*) et par l'absence de diffraction des plans (003).

Augmenter l'épaisseur de la couche à 200 nm s'accompagne de la relaxation du paramètre *c* à une valeur avoisinant celle de la structure IL en matériau massif (13,80 Å pour cette couche mince contre 13,79 Å dans la littérature). Une faible intensité (003) est aussi détectée à cette épaisseur. L'apparition de la raie (003) peut être due à une relaxation structurale indiquant une épaisseur critique de relaxation de la structure *LN* vers la structure IL entre 120 et 200 nm.

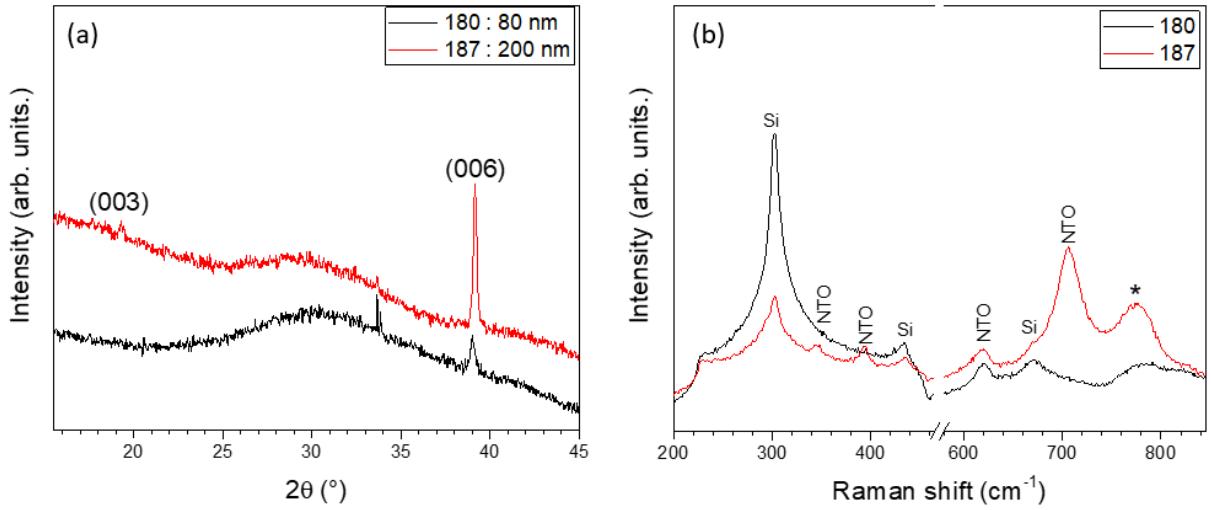

Figure 4-10: Figures de diffraction de films minces déposés à 550°C pendant 2 h, 3 h et 5 h (à gauche). Spectres Raman correspondant aux couches déposées pendant 2 h et 5 h.

La *Figure 4-10(b)* représente les spectres Raman des couches minces de 80 nm et 200 nm d'épaisseur. A 80 nm, on ne détecte que le mode * tandis qu'à 200 nm plusieurs pics de la structure IL apparaissent. Ceci confirme qu'en augmentant l'épaisseur des couches minces, la cristallisation à tendance a basculer vers une structure IL.

Tableau 4-6: Paramètres structuraux des dépôts à 550°C et 1,5 Pa en fonction de l'épaisseur. Ces paramètres sont extraits des ajustements des diagrammes de diffraction avec HighScore

Epaisseur (nm)	***c*** **(Å)**	**Modes Raman**	**Structure**
80	13,85	*	*LN*
200	13,80	# + *	IL

4.6 Caractérisations par microscopie électronique en transmission

Deux échantillons ont été sélectionnés pour des observations par MET. L'échantillon déposé à 650°C ayant une structure IL et l'échantillon déposé à 550°C et présentant un mélange de *LN* et IL. Pour alléger la discussion, ces échantillons seront nommés échantillon 1 et échantillon 2 respectivement. Ces deux échantillons sont déposés à 1,5 Pa et ont une épaisseur de 80 nm. La MET nécessite la préparation de lames minces pour l'observation. Les lames minces ont été préparées par faisceau d'ions focalisé (FIB) au GREMAN sur le pôle du CERTEM en collaboration avec Damien VALENTE. Les lames minces ont été ensuite analysées par Oleg LEBEDEV et Richard RETOUX au CRISMAT.

La *Figure 4-11* présente les différentes intensités simulées sur une image METHR pour les axes de zone [100] et [210] ainsi que les simulations de diffraction électronique correspondant aux mêmes axes de zone. Les images sont calculées en utilisant le logiciel MacTempas.

Ces deux directions sont choisies car les contrastes dans ces plans permettent de discriminer les groupes d'espaces des structures IL ($R\bar{3}$) et LN (R3C). Le calcul de simulation des images MET-HR tient compte entre autres de la nature des atomes, de l'orientation cristallographique de la zone d'observation, de l'épaisseur de la lame, de la tension d'accélération des électrons, du groupe d'espace et des positions atomiques, ainsi que des paramètres liés au microscope (défocalisation, astigmatisme, etc).

Les images calculées montrent une distribution de points brillants et de points gris. Les points brillants représentent les atomes de Ni et les point gris les atomes de Ti. La structure IL se distingue de la structure de type LN par un doublement de la périodicité dans la direction [001] pour les axes de zone [100] et [210]. Si nous disposons d'échantillons de bonne qualité, suffisamment amincis, nous pouvons espérer distinguer les deux structures à l'aide de la microscopie électronique haute résolution.

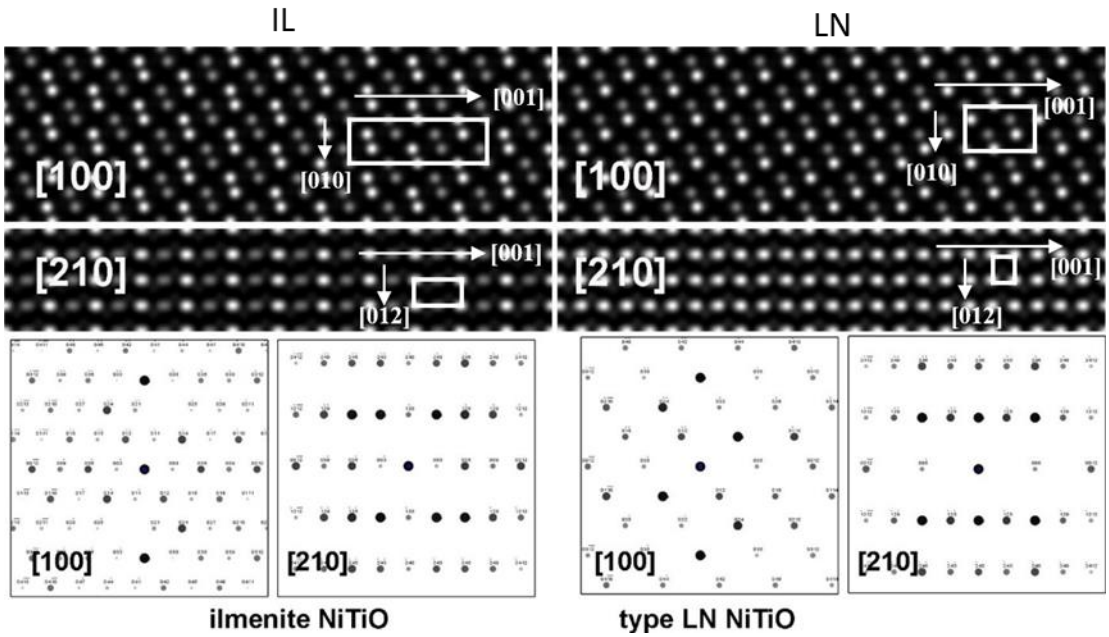

Figure 4-11 : Simulation des images METHR des structures IL et LN de NTO.

La *Figure 4-12* représente les micrographies MET-HR de l'échantillon 1. La micrographie à faible grossissement sur l'image *Figure 4-12(a)* montre une croissance colonnaire de la couche mince et confirme l'épaisseur de 80 nm estimée précédemment par RRX. Les colonnes exposent des surfaces planes faisant un angle de 38° avec l'horizontale et représenté par des lignes bleues. Cet angle correspond à l'angle que font les plans {104} avec les plans {006}. Les plans {006} étant parallèles au substrat dans cet échantillon laissent à penser que les surfaces exposées sont des plans atomiques {104}, ces derniers ayant l'énergie de surface la plus faible sont les plus stables. La *Figure 4-12(b)* montre une colonne isolée et bien définie. Les *Figure 4-12(c)* et *Figure 4-12(d)* représentent les micrographies HR et révèlent une bonne qualité cristalline. L'encart dans ces figures représente les simulations de contraste électronique suivant les directions de la prise d'image. Dans les deux cas le contraste simulé se superpose au contraste de la figure confirmant ainsi la structure IL de l'échantillon.

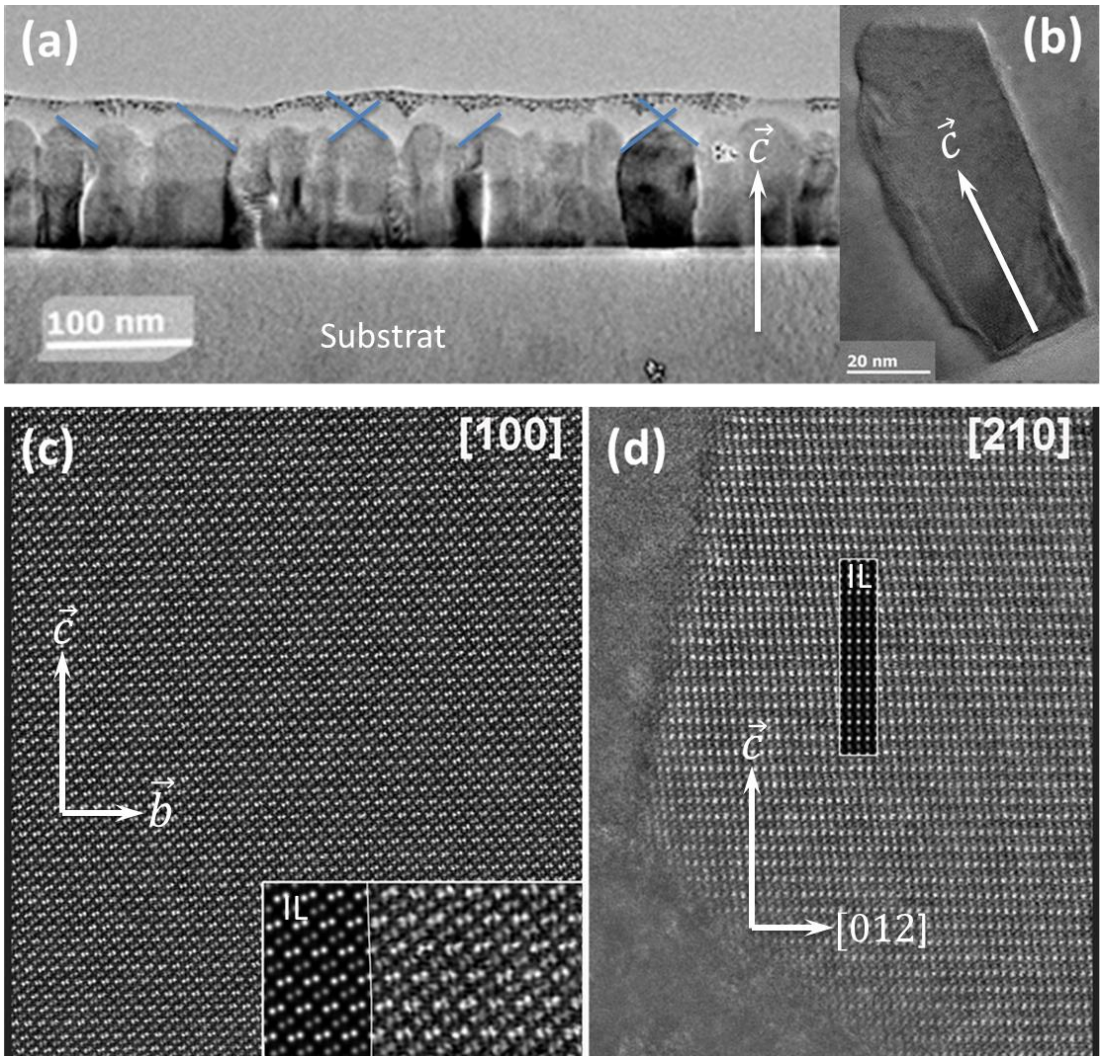

Figure 4-12 : Micrographie MET-HR à fort grossissement d'une couche mince de NTO déposée à une pression de 1,5 Pa et une température de substrat de 650°C sur substrat de Si : (a) Vue transversale de la couche mince, (b) Image haute résolution suivant la direction [100] (c) Image haute résolution suivant la direction [210]

La *Figure 4-13* représente les micrographies MET-HT de l'échantillon 2. Sur la *Figure 4-13(a)* est représentée la micrographie de cet échantillon suivant la direction [100]. L'encart représente la simulation de l'intensité du contraste dû à la distribution des cations. La figure expérimentale présente un contraste similaire pour tous les cations, cependant la distribution des atomes semble correspondre à celle attendue de la simulation indiquant une structure LN de la zone caractérisée. La *Figure* 4-13*(b)* représente la vue de l'échantillon 2 suivant la direction [210]. Suivant cette direction différentes zones peuvent être distinguées. Vers le centre de la figure apparait une zone peu résolue. Elle pourrait indiquer soit une zone plus épaisse de lame mince soit une mauvaise cristallisation. Deux autres types de zones sont observées. Des zones présentant un contraste alternatif brillant/sombre entre les lignes de points horizontaux représentant les plans de cations. Un exemple de ces zones est encadré en bleu et correspond

au contraste attendu pour la structure IL dans cette direction. Il existe aussi des zones ou tous les points ont la même brillance comme ce qui est attendu pour la structure LN. Un exemple de ces zones est encadré en rouge et est identifié en tant que structure LN. Cet échantillon est donc un mélange des deux structures LN et IL.

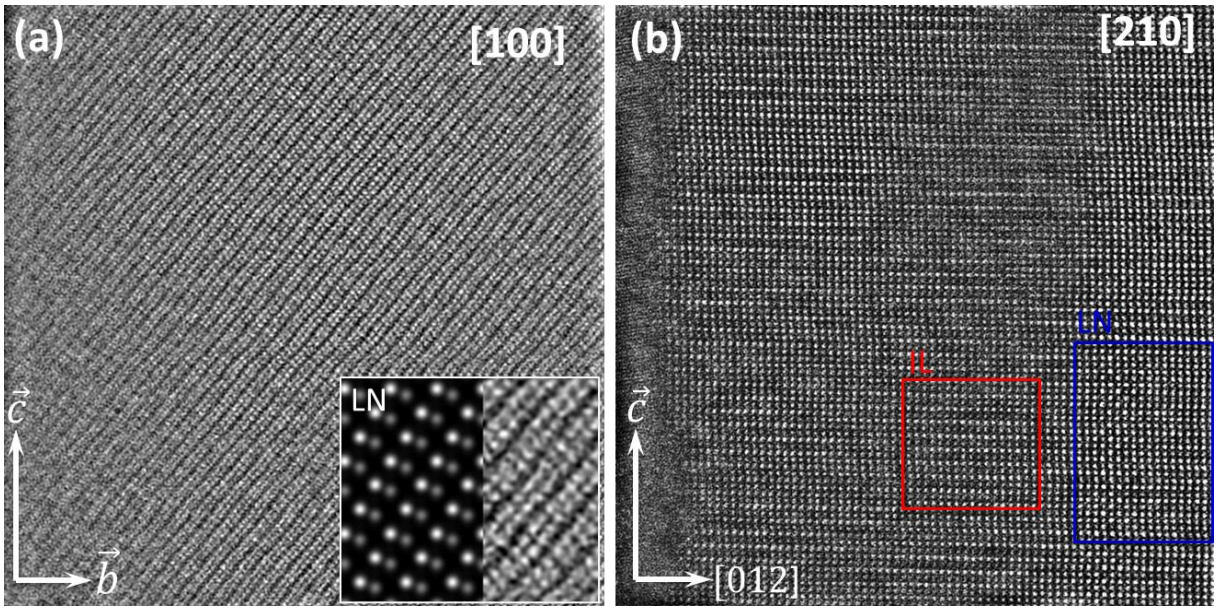

Figure 4-13 : Micrographie MET-HR à fort grossissement d'une couche mince de NTO déposée à une pression de 1,5 Pa et une température de substrat de 550°C sur substrat de Si.

La MET-HR confirme les résultats obtenus par DRX et spectroscopie Raman. Les dépôts à 650°C sont de structure IL tandis que les dépôts à 550°C présentent un mélange de structure LN et IL.

4.7 Caractérisations diélectriques

Nous avons ensuite réalisé des premières mesures des propriétés diélectriques sur un échantillon déposé à 1,5 Pa et 550°C. Afin d'effectuer des mesures en spectroscopie d'impédance, il faut intégrer la couche mince dans un dispositif permettant de la polariser. Pour ce faire nous avons déposé une couche mince de 80 nm d'épaisseur sur un substrat de Si revêtu de platine Pt jouant le rôle d'électrode inférieure. Apres dépôt de la couche de NTO, des électrodes supérieures en Au sont déposées sur la couche mince par pulvérisation cathodique au travers d'un masque. Ce dispositif est représenté dans la *Figure 4-14*.

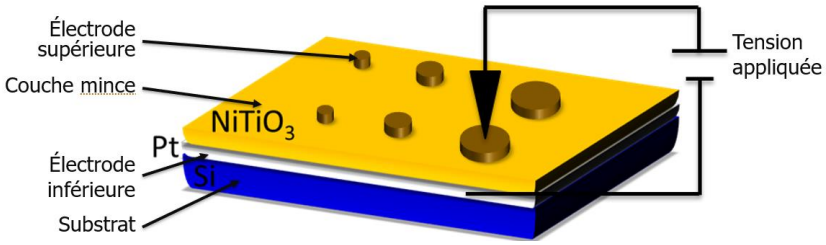

Figure 4-14 : Schéma du dispositif pour la mesure des coefficients diélectriques hors du plan du substrat avec électrodes inférieure et supérieure.

La structure de la couche mince de NTO a été contrôlée par DRX en configuration Bragg Brentano symétrique. Sur les diagrammes obtenus aucun pic DRX de NTO n'a été détecté.Ceci peut indiquer une mauvaise cristallisation due à la présence de l'électrode de platine. La couche mince a été caractérisée en incidence rasante (GIXRD) pour amplifier le signal provenant de la couche mince. La GIXRD se fait en fixant la cathode à un faible angle (θ = 0,3° dans notre cas) et en balayant le détecteur sur une plage angulaire donnant les valeurs en 2θ souhaitées. L'intérêt de placer la cathode à bas angle est que le faisceau de rayons X pénètre peu dans le substrat et le volume de la couche mince caractérisée est plus important. Il est utile de rappeler que si une couche mince est texturée ou épitaxiée, ses pics de diffraction ne seront pas détectés en GIXRD.

La *Figure 4-15* représente le diagramme GIXRD obtenu sur l'échantillon étudié. Ce diagramme est composé des pics de la structure IL ou LN (ceux détectés sont communs entre les deux). La détection de plusieurs plans de diffraction indique que la couche n'est pas totalement texturée. Ceci indique que la croissance sur Pt est différente que celle sur Si. De plus, cette caractérisation ne permet pas à ce stade de savoir si la couche présente le même état de contrainte que celui observé sur substrat de Si.

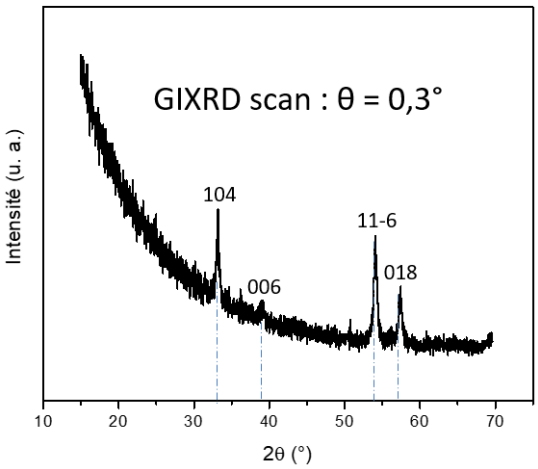

Figure 4-15 : Diagramme en incidence rasante (GIXRD) d'une couche mince de NTO/Pt/Si.

Cette couche a été caractérisée par spectroscopie d'impédance au GREMAN sur le pôle du CERTEM en collaboration avec Kevin NADAUD. Les résultats obtenus sont représentés sur la *Figure 4-16*. La permittivité relative ε_r de cet échantillon est autour de 10,5 comparé à 20 pour NTO en structure IL non structurée en couche mince (*Figure 4-16(a)*). [89] La différence de permittivité peut s'expliquer par la structuration en couche mince. Les pertes diélectriques sont estimées à 2%.

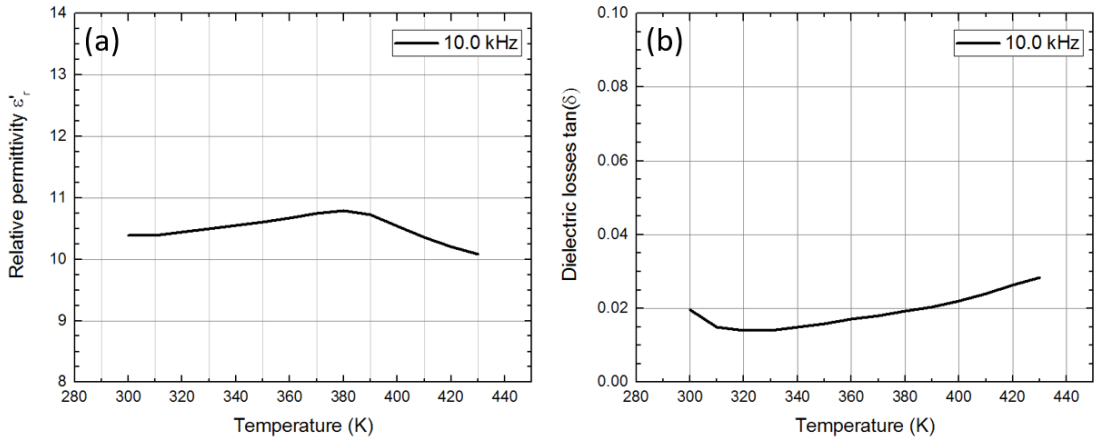

Figure 4-16 : Caractéristiques diélectriques en fonction de la température d'une couche mince de NTO de 80 nm : (a) permittivité relative et (b) pertes diélectriques. Les valeurs ont été extraites de mesures par spectroscopie d'impédance.

En conclusion, même s'il n'a pas pu être établi si ces couches sur silicium platiné présentent la structure LN ou IL, ces résultats constituent les premières mesures diélectriques réalisées sur des couches minces dans le système $NiTiO_3$. Les couches minces de NTO ont un comportement diélectrique à 10 kHz avec une permittivité légèrement plus basse que celles référencées dans la littérature pour des échantillons massifs de NTO ilménite situées entre 15 et 20. [89] Les plus faibles valeurs de permittivité sur couches minces comparativement aux valeurs obtenues sur échantillons massifs peuvent provenir de plusieurs effets tels que la taille des grains ou l'introduction de couches mortes aux interfaces avec les électrodes. En outre, l'introduction d'une électrode de Pt perturbe la croissance texturée de la couche mince de NTO et dégrade sa qualité cristalline, ce qui peut expliquer cette baisse de la permittivité diélectrique. Notons que des mesures similaires ont été réalisées sur un échantillon déposé à 650°C. Cependant, des courants de fuites trop importants n'ont pas permis de réaliser les mesures diélectriques. Ce résultat suggère une interaction délétère entre le film et le Pt à plus haute température pouvant conduire à la génération de chemin de conduction entre les électrodes supérieures et inférieures.

4.8 Conclusions :

Des couches minces de NTO ont été réalisées par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence réactive (atmosphère Ar + O_2) sur des substrats de Si(100) chauffés durant le dépôt. Pour des dépôts effectués à 0,5 Pa à 1,5 Pa, les couches de $NiTiO_3$ cristallisent pour une température de substrat allant de 500°C à 650°C tandis que pour une pression de 5 Pa un mélange de NiO et TiO_2 est obtenu. Les échantillons de $NiTiO_3$ obtenus à 0,5 Pa à 1,5 Pa sont orientés avec l'axe *c* de la maille hors du plan du substrat.

Des couches de $NiTiO_3$ de 80 nm déposées aux plus basses températures (500°C-600°C) ne présentent que les pics de diffraction des plans (006) tandis que la couche déposée à 650°C contient les diffractions des plans (003) et (006), signature de la structure ilménite. Le paramètre de maille *c* décroit en augmentant la température. A 550°C, l'augmentation de l'épaisseur conduit également à une réduction du paramètre *c* accompagnée de l'apparition de pics de diffractions associés aux plans (003). Cette différence dans les diagrammes pourrait être due au passage d'une structure de type *LN* à basse température pour des couches fines et contraintes en compression dans le plan vers la structure IL à haute température pour des couches relaxées. Les caractéristiques de ces couches diffèrent de celles obtenues lors du chapitre précédent pour une synthèse en deux étapes (dépôt métallique de Ni-Ti à température ambiante suivi d'un recuit *ex-situ* sous air de cristallisation) où les couches minces de $NiTiO_3$ ne cristallisaient qu'à partir de recuits à 800°C pendant 5h, essentiellement en structure ilménite non orientée.

Les spectres Raman réalisés sur les couches déposées à haute température confirment la formation de la phase NTO de structure IL à 650°C. Pour des températures de substrat plus basses, un mode de vibration différent de l'ilménite est détecté à 780 cm^{-1}. Ceci pourrait être dû à la formation d'une structure différente de IL, à un début de cristallisation avec un ordre à courte de distance [152] ou à des lacunes d'oxygène[153]. Les caractérisations XPS sur des échantillons recuits sous oxygène et le MET-HR ont permis de confirmer l'absence de variations significatives de concentrations en lacunes d'oxygène et la bonne qualité cristalline des dépôts. Ces résultats soutiennent l'hypothèse de l'obtention d'une structure *LN* à basse température différente de la structure IL obtenue à hautes températures.

Des premières caractérisations diélectriques ont été réalisées dans des structures de type condensateur à plaques parallèles, où des couches minces de $NiTiO_3$ déposées sur substrat de silicium platiné étaient recouvertes d'électrodes supérieures en or. Il n'a pas été possible lors de ces expériences préliminaires d'identifier la structure de $NiTiO_3$ déposée sur ces électrodes

inférieures de platine. Les mesures ont néanmoins révélé des valeurs de permittivité diélectrique de l'ordre de 10,5 à 10 kHz légèrement inférieures aux valeurs répertoriées pour du $NiTiO_3$ de structure ilménite sous forme massive.

Dans le chapitre suivant nous allons tenter d'améliorer la qualité cristalline des dépôts en utilisant des substrats de saphir. Ce substrat monocristallin, de structure cristallographique proche de $NiTiO_3$, peut permettre de favoriser une croissance épitaxiale des couches minces et d'induire des contraintes supplémentaires sur la structure du film. Un nouveau dispositif pour la mesure des propriétés diélectriques dans le plan du substrat sera présenté. Ceci permet de s'affranchir de l'électrode inférieure et préserver la qualité cristalline des couches minces.

Chapitre 5 : Croissance de $NiTiO_3$ sur substrats de saphir

Nous avons présenté dans le chapitre précédent la croissance de couches minces de $NiTiO_3$ sur substrat de silicium Si (100). Ces derniers possèdent en surface une couche d'oxyde natif de SiO_2 amorphe. La croissance de $NiTiO_3$ sur Si (100) produit des couches texturées (001), *i.e.* des couches polycristallines possédant une direction de croissance préférentielle [001] hors du plan du substrat sans aucune orientation préférentielle dans son plan. L'utilisation de substrat possédant des structures cristallographiques en surface proches de celles de la couche peut conduire à une croissance épitaxiale, *i.e.* des couches polycristallines pour lesquelles les cristallites sont orientées par rapport au substrat suivant les trois directions de l'espace. En effet, la couche déposée peut adopter une configuration de position atomique similaire à celle de la surface du substrat pour minimiser son énergie d'interface. Ce type de croissance permet de contrôler l'orientation des couches minces par un choix judicieux du substrat et ainsi pour des matériaux anisotropes de maximiser ses propriétés selon certaines directions.

En raison d'une différence de paramètre de maille entre la couche et le substrat (mismach), ce type de croissance peut conduire à des contraintes épitaxiales qui peuvent être mises à profit pour distordre la structure de la couche et en moduler ses propriétés. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la croissance de $NiTiO_3$ sur des substrats de saphir (Al_2O_3 monocristallin). Le saphir présente plusieurs intérêts : il possède une structure cristallographique proche de celle de $NiTiO_3$, il est disponible en tant que substrat commercial avec des orientations différentes permettant de contrôler l'orientation des couches minces, il est diamagnétique et non ferroélectrique et par conséquent sa réponse ne viendra pas perturber celle de la couche de $NiTiO_3$ lors des mesures des propriétés physiques.

Chapitre 5 : Croissance de $NiTiO_3$ sur substrats de saphir 122

5.1 Description des substrats utilisés 124

5.2 Croissance de couches minces de $NiTiO_3$ sur substrats de saphir C 126

5.2.1 Dépôt sur substrat de saphir C à 1,5 Pa et 550°C 126

5.2.2 Caractérisations morphologiques et structurale par METHR 139

5.3 Influence de l'orientation du substrat sur l'orientation de $NiTiO_3$ 141

5.3.1 Dépôts à 550°C et 1,5 Pa : 141

5.3.2 Dépôts à 550°C et 0,5 Pa **:** 143

5.4 Caractérisations diélectriques 144

5.5 Conclusion 150

5.1 Description des substrats utilisés

Le saphir est un cristal de structure corindon (α-Al_2O_3). C'est un système rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}c$ (n°167). Pour un souci de simplicité de représentation, la maille du saphir est définie dans un système hexagonal dont les paramètres cristallins valent : a = 4,7587 Å et c = 12,9929 Å. [130] Les atomes de Al occupent les positions de Wyckoff 12c dans cette maille tandis que les atomes O occupent les sites 18e. Cet arrangement atomique donne un empilement d'octaèdres d'oxygènes partageant les faces dont les sites octaédriques sont remplis aux 2/3 par les cations de Al. [154] La pseudo-maille, correspondant à 1/3 de la maille hexagonale, est présentée en *Figure 5-1*.

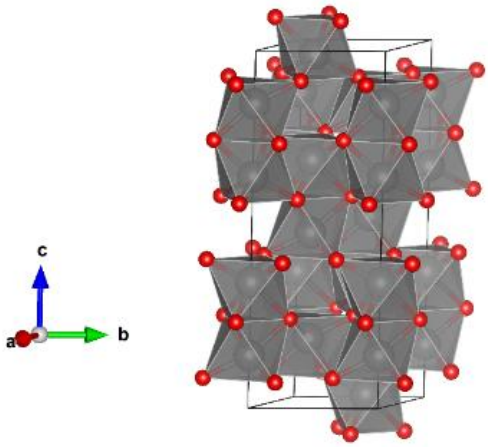

Figure 5-1: représentation de la pseudo-maille hexagonale (1/3 de la maille hexagonale) du saphir α-Al_2O_3. Sphères rouges : atomes d'O, Sphères grises : atomes d'Al et octaèdres d'oxygène en gris. [61]

Il existe des substrats de saphir avec différents plans de coupe (*Figure 5-2*) repérés avec les indices de Miller (*hkl*) exprimés dans le système hexagonal. Notons toutefois qu'en raison de la symétrie de la structure hexagonale, avec trois axes $\vec{a}$ équivalents dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$), on utilise parfois un quatrième indice i pour désigner des plans (*hkil*) avec $i = -h - k$. De cette manière, il est possible de retrouver les plans équivalents par permutation circulaire des indices *h*, *k*, et *i*. Dans ce qui suit nous utiliserons une notation à trois indices. Le saphir C expose des plans (001) en surface, le M expose des

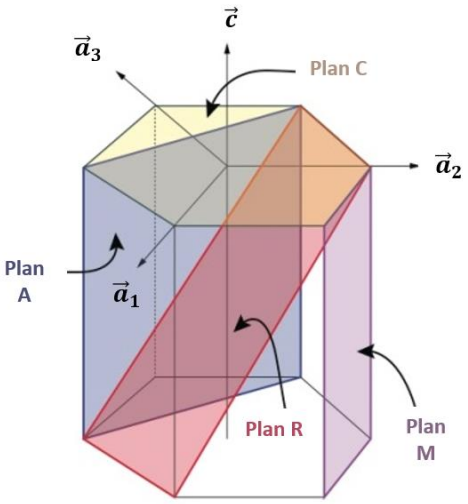

Figure 5-2 : Schéma des différents plans du saphir et leurs nomenclatures.

plans (100) en surface, le R expose des plans (102) en surface et le A expose des plans (110) en surface. La *Figure 5-3* représente les plans atomiques de surface des substrats de ces différentes orientations. La *Figure 5-3(a)* présente l'arrangement atomique des plans (001) du saphir C qui présente un motif hexagonal dans le plan (ou losange si l'on considère la pseudo-maille). La *Figure 5-3(b)* donne l'arrangement atomique du saphir M qui présente un motif rectangulaire dans le plan (100). La *Figure 5-3(c)* donne l'arrangement atomique du saphir R présentant un motif de type pseudo carré dans le plan (102). Enfin, la *Figure 5-3(d)* donne l'arrangement atomique du saphir A qui possède un motif rectangulaire dans le plan (110). [155]

Sur la *Figure 5-4* sont représentés les diagrammes DRX θ-2θ de substrats de saphir avec différentes orientations. Les pics intenses indexés sur les diagrammes représentent les pics de diffraction dus aux longueurs d'ondes $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ des plans cristallins pour chaque orientation. Tous les autres pics qui ne sont pas indexés sont la conséquence de longueurs d'ondes parasites présentes dans le faisceau de rayon X du fait de l'absence de monochromateur sur l'appareillage utilisé. Tous les substrats de saphir ont été recuits à 1400°C pendant 1 h sous air afin d'améliorer leur qualité de surface avant le dépôt (*cf.* chapitre 2).

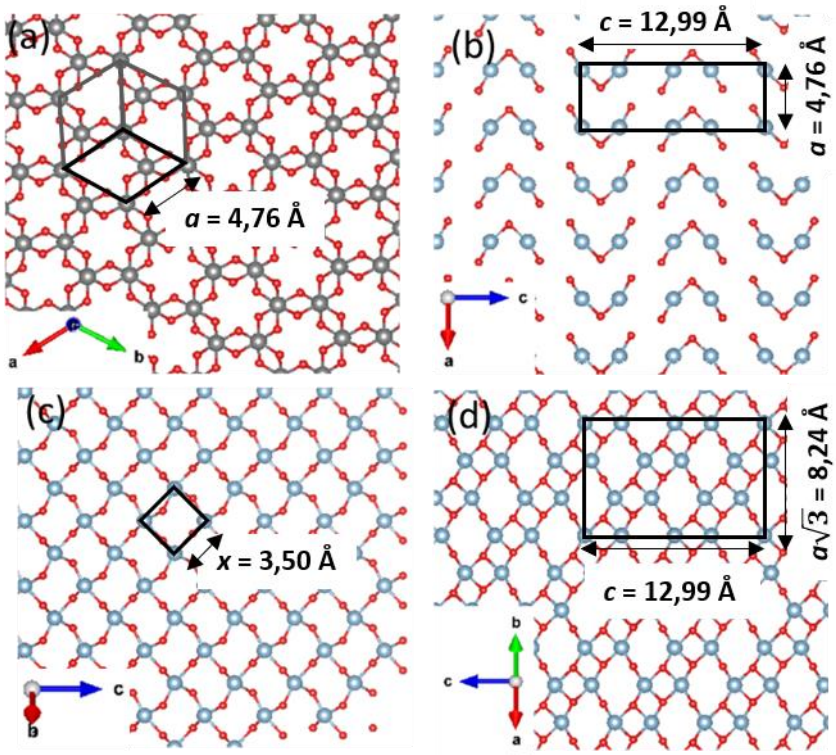

Figure 5-3 : Arrangements atomiques des plans de surface des différents substrats de saphir utilisés : (a) C- (001), (b) M- (100), (c) R- (102) et (d) A- (110). [61]

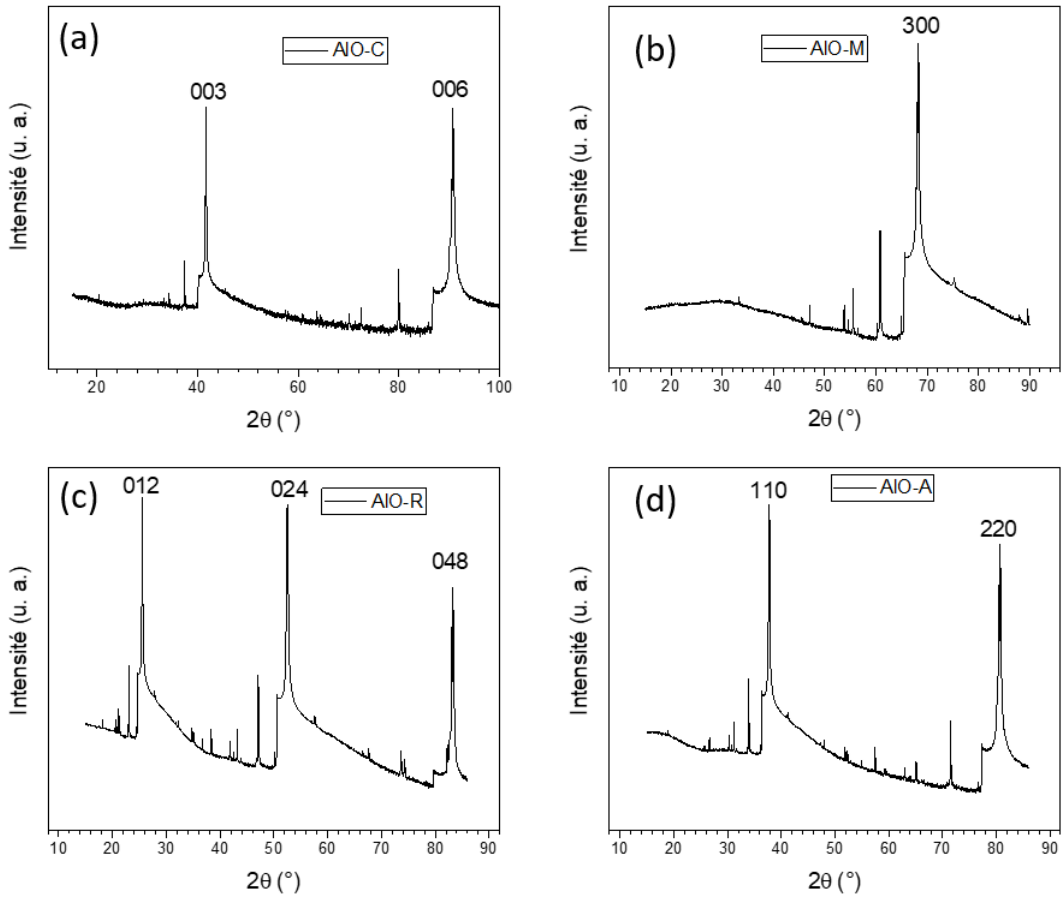

Figure 5-4 : Diagrammes de DRX en mode θ-2θ des substrats de saphir utilisés avec différentes orientations : (a) C- (001), (b) M- (100), (c) R- (102) et (d) A- (110)

5.2 Croissance de couches minces de $NiTiO_3$ sur substrats de saphir C

5.2.1 Dépôt sur substrat de saphir C à 1,5 Pa et 550°C

Dans un premier temps nous allons nous concentrer sur les dépôts de $NiTiO_3$ (NTO) sur substrats de saphir C. Le saphir C a été choisi pour prolonger les travaux du chapitre 4 sur l'orientation du film selon la direction de croissance [001]. Le saphir C est favorable à l'apparition d'une orientation dans le plan (épitaxie) de couches minces de NTO et une croissance hors plan selon l'axe *c* de la maille. Ceci a été démontré dans la littérature pour des dépôts par ablation laser (PLD) [156] et par atomic layer deposition (ALD). [20]

Les conditions de dépôt sont résumées dans le *Tableau 5-1*. Les dépôts se font à partir de cibles métalliques de Ni et de Ti en milieu réactif (plasma Ar/O_2). La température de substrat de 550°C a été sélectionnée au regard des résultats du chapitre précédent. Cette température correspond à une température pour laquelle les films de NTO sur Si (100) ne présentent pas la structure ilménite. Le chauffage du substrat avant le dépôt et son refroidissement une fois le

dépôt terminé sont régulés à 10°C/min. La vitesse de dépôt dans ces conditions est de 40 nm/h (mesurée par RRX). En utilisant les conditions de dépôt du *Tableau 5-1*, des couches de NTO ont été déposées sur substrats de saphir C pendant 1 h, 2 h, 3 h et 5 h afin d'atteindre les épaisseurs de 40 nm, 80 nm, 120 nm et 200 nm, respectivement. Les diagrammes de DRX de ces couches sont représentés sur la *Figure 5-5(a)*.

Tableau 5-1: Condition de dépôt pour atteindre 80 nm de $NiTiO_3$ sur substrat de saphir C.

P_{tot} (Pa)	ϕ_{Ar} (sccm)	ϕ_{O2} (sccm)	T_{sub} (°C)	$P_{rf\ (Ti)}$ (W)	$P_{rf\ (Ni)}$ (W)
1,5	25	1	550	96	20

Sur la *Figure 5-5* sont représentés les diagrammes de DRX des couches de différentes épaisseurs. Le pic à 2θ = 41,67° marqué avec une étoile (*) provient du substrat et correspond aux plans (006). Les pics indexés correspondent à la diffraction des plans (*hkl)* des couches minces de NTO. Sur la *Figure 5-5*, l'ensemble des films possède une orientation (00*l*) majoritaire (pics 006 et 0012) et une seconde orientation (104) minoritaire (pic 104) est détectée pour les films les plus épais.

Concernant l'orientation (00*l*) majoritaire, il est à noter que, quelle que soit l'épaisseur, les diffractions des plans (003) et (009) de la couche ne sont pas détectés indiquant une structure différente de l'ilménite (IL), pouvant probablement être de type $LiNbO_3$ qu'on notera *LN* comme au chapitre précédent. Ce résultat diffère de celui obtenu sur Si (100), substrat sur lequel les pics 003 apparaissaient pour des couches de 200 nm déposées dans les mêmes conditions. Lorsque l'épaisseur de dépôt augmente, les pics de diffraction des plans (006)/(0012) sont plus intenses et plus fins en relation avec une diminution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics 006 reportés dans le *Tableau 5-1*. A partir des pics de diffraction 006 et de la loi de Bragg, nous avons extrait le paramètre de maille hors plan *c* des cristallites orientées (006) de la couche mince. Ce paramètre *c* est représenté en fonction de l'épaisseur de la couche sur la *Figure 5-5(b)*. Deux lignes horizontales sont représentées en pointillés et correspondent aux paramètres de maille massifs de NTO en structure IL et aux paramètres de maille de couches minces de NTO de structure type-$LiNbO_3$ (LN) déposées sur substrats de saphir C par ablation laser pulsé (PLD). [146] Pour le dépôt le plus fin, le paramètre de maille *c* est le plus élevé (13,89 Å). En augmentant l'épaisseur des couches le paramètre *c* diminue en passant par une valeur très proche de la structure LN [146] (13,86 Å et 13,85 Å) à 80 nm et 120 nm pour atteindre 13,82 Å à 200 nm d'épaisseur. Ceci correspond à un état de contrainte compressive maximale à faible

épaisseur. Cette contrainte peut être induite par le substrat dont le mismatch avec la couche est de $\varepsilon_s = -5{,}9$ %. En augmentant l'épaisseur de la couche, la contrainte se relaxe et le paramètre de maille hors plan de la couche se rapproche de celui d'une structure IL libre de contraintes (13,79 Å) sans pour autant l'atteindre. Notons que les paramètres *c* sont significativement plus élevés que ceux obtenus sur Si (100) pour des épaisseurs et conditions de dépôt équivalentes et restent systématiquement plus élevés que ceux attendus pour de l'ilménite (c = 13,79 Å) [10] révélant des structures plus contraintes sur saphir que sur Si. Des caractérisations à l'aide d'un diffractomètre de rayon X 5 cercles à l'ISCR ont permis d'extraire le paramètre de maille *a* dans le plan du substrat. Ce paramètre *a* vaut 5,01 Å pour la couche de 40 nm et augmente légèrement à 5,02 Å pour les couches les plus épaisses. Ceci peut être corrélé avec l'apparition de l'orientation 104 dans les couches minces épaisses (> 80 nm). L'apparition de l'orientation 104 dans les scans en mode *θ-2θ* serait due à une relaxation de la contrainte avec l'épaisseur en accord avec la diminution des contraintes compressives imposées par le substrat, la maille du substrat étant plus petite que celle du film relaxé (*Tableau 5-2*). Le volume de la pseudo-maille a été calculé à partir des paramètres *a* et *c* et présente une évolution non monotone avec l'épaisseur. Il présente une valeur maximale pour la couche de 80 nm d'épaisseur. Les paramètres de maille obtenus sont comparables à ceux qu'annoncent Varga et *al*. pour des couches minces de NTO déposées par PLD (a = 5,02 Å et c = 13,84 Å). [157]

Une orientation (104) minoritaire apparaît lorsque l'épaisseur de la couche augmente (> 80 nm). Ce résultat diffère de ceux obtenus sur substrat de Si (100) pour des épaisseurs et conditions de dépôts équivalentes pour lesquels aucune orientation (104) n'était observée. Sur saphir C, le rapport d'intensité entre les pics 104 et 006 reste faible à faible épaisseur (entre 0,11 et 0,18), cependant il présente la valeur la plus importante pour la couche de 200 nm (*Tableau 5-2*). Ce résultat laisse supposer qu'il existe une compétition entre une croissance (00*l*) de la couche mince fortement contrainte qui suivrait l'orientation cristalline imposée par le substrat et une croissance (104) suggérant une relaxation de la couche pour minimiser l'énergie de NTO en présentant le plan terminal de plus faible densité énergétique.

Tableau 5-2 : Tableau de valeurs qui résume les paramètres cristallins des couches minces de NTO en fonction de l'épaisseur.

Epaisseur (nm)	**Δω (°)$_{006}$**	***c* (Å)**	***a* (Å)**	**V (Å^3)**	**I_{104}/I_{006}**	**FWHM$_{006}$ (°)**
40	1,3	13,89	5,01	302,43	0	0,33
80	1,0	13,86	5,02	302,79	0.11	0,38
120	1,0	13,85	5,02	302,16	0.07	0,35
200	0,9	13,82	5,02	302,16	0.18	0,23

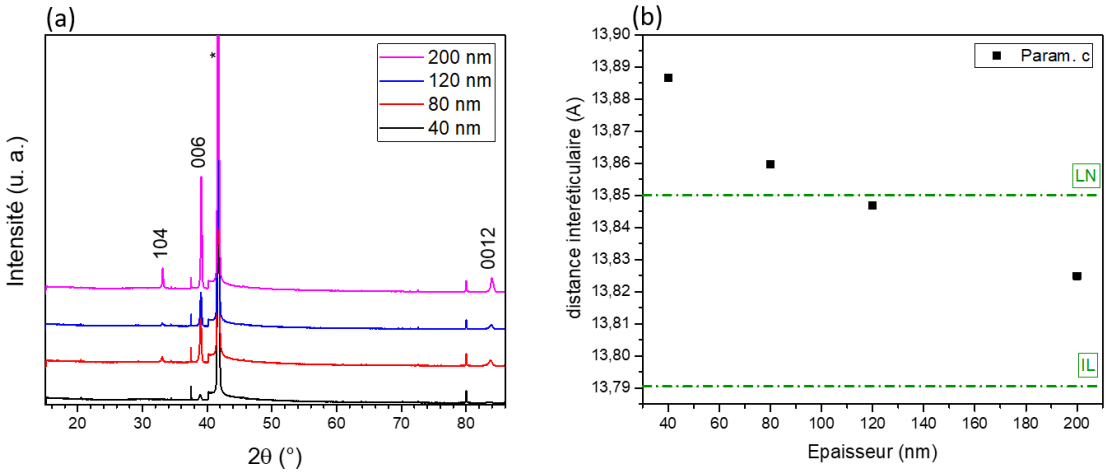

Figure 5-5 : (a) Diagrammes de diffraction θ-2θ de couches minces de NTO d'épaisseurs différentes déposées sur saphir C (b) Paramètre de maille hors plan c des couches minces de $NiTiO_3$ en fonction de l'épaisseur de la couche.

La qualité de l'orientation cristalline des cristallites principales orientées (00*l*) des couches a été évaluée hors du plan et dans le plan par la réalisation de rocking-curve (ω-scan) des plans (006) et par la réalisation de scans φ des plans {1 0 10}, respectivement (*cf.* chapitre 2).

La mosaïcité des couches minces, traduisant la qualité de l'orientation de la croissance hors plan est évaluée par la largeur à mi-hauteur des rocking curves (FWHM). Les FWHM valent Δω = 1,4° pour des couches de 40 nm et Δω = 0,9-1,0° pour des couches d'épaisseurs supérieures. Ces résultats sont comparables aux valeurs obtenues par Varga et *al.* par PLD (Δω ~ 1,4°) [156] et Bratvold et *al.* par ALD (Δω = 0,7-1,0°). [20]

Des φ scans des plans {1 0 10} sont réalisés pour un tilt de l'échantillon d'un angle χ = 47° par rapport à la normale au plan du substrat (cette valeur correspond à l'angle entre un plan (006) et (1 0 10)). Cette famille de plans est couramment utilisée dans la littérature. [20] Les φ scans des plans {1 0 10} des couches minces de NTO d'épaisseurs différentes (40 nm, 80 nm,

120 nm et 200 nm) sont représentés en *Figure 5-6(a)* tandis qu'un φ scan des plans {1 0 10} représentatif de tous les substrats est présenté en *Figure 5-6(b)*, ces derniers ont été orientés de la même manière pour chaque échantillon. En *Figure 5-6(b)*, le φ scan présente 3 pics de diffraction espacés de 120° ce qui est caractéristique d'une symétrie d'ordre 3 autour de l'axe [001] des substrats monocristallins de saphir C. Le détail de la démarche expérimentale est expliqué dans l'annexe à la fin de ce document. Examinons les scans φ en fonction de l'épaisseur de la couche mince de NTO représentés sur la *Figure 5-6(a)*. Pour la couche la plus fine (40 nm), le signal n'est pas très intense. On détecte néanmoins 6 pics de diffraction espacés de 60°. Les diagrammes des couches de 80 nm et 120 nm présentent 6 pics de diffraction plus intenses. L'intensité provient d'un volume diffractant plus grand en augmentant l'épaisseur. La couche à 200 nm d'épaisseur donne un diagramme différent des trois autres couches plus fines avec 12 pics de diffraction espacés de 30° (*Figure 5-6(a)*). Les pics obtenus se divisent en deux groupes : 6 pics de diffraction intenses et 6 autres de faible intensité avec une alternance entre pic intense et pic faible. Les pics intenses se situent aux mêmes positions angulaires que les pics des couches plus fines.

Selon des critères de symétrie, une cristallite orientée (00*l*) doit produire 3 pics de diffraction des plans {1 0 10} espacés de 120° en φ. L'obtention de 6 pics séparés de 60° pour une épaisseur allant de 40 à 120 nm et de 12 pics séparés de 30° pour une épaisseur de 200 nm suggère que les couches se composent de 2 et 4 variants, respectivement.

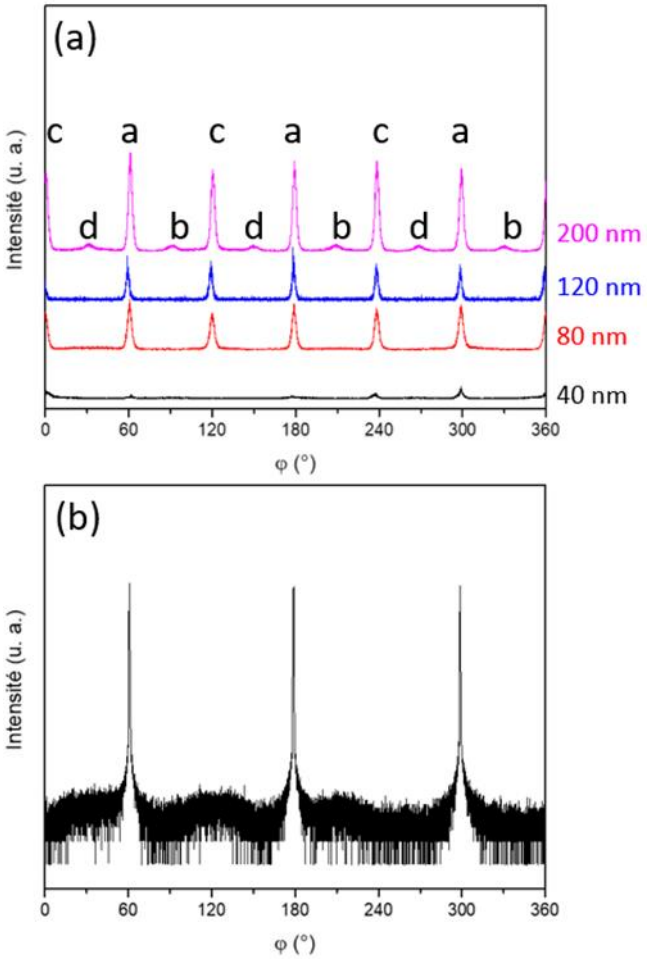

Figure 5-6 : (a) ϕ scan des plans {1 0 10} pour les couches minces de $NiTiO_3$ d'épaisseur 40 nm, 80 nm, 120 nm et 200 nm, (b) ϕ scan pour les plans {1 0 10} d'un substrat de saphir c, ($2\theta = 52{,}903°$, $\chi = 17{,}6°$).

Afin d'interpréter ces φ scans, des simulations de figures de pôles sont réalisées à l'aide du logiciel CaRine. Ce logiciel permet de simuler une figure de pôle pour une famille de plan {hkl} et pour une orientation de cristal donnée. Une figure de pôle correspond à une projection stéréographique de φ scans pour un type de plans {hkl} observés à différents χ. Un cercle sur la figure de pôle représente un φ scan à une valeur de χ constante (χ varie de 0 à 90° lorsque le rayon varie de 0 à sa valeur maximale). Grâce aux simulations, il est possible de superposer plusieurs figures de pôle qui seraient issues de plusieurs cristallites (chacune pouvant être tournée par rapport à l'autre d'un angle Δχ hors du plan ou Δφ dans le plan). Le φ scan théorique d'une famille de plans est ensuite obtenu en traçant dans la figure de pôle un cercle dont le rayon correspond à une certaine valeur de χ constante. Sur la *Figure 5-7* est représenté le plan (00*1*) du saphir tel qu'orienté dans le scan φ de la *Figure 5-6(b)*, ainsi que les pseudo-mailles de quatre variants de NTO tournés de 30° les uns des autres autour de l'axe [001] et notés variants a, b, c et d. Les figures de pôle correspondantes simulées avec le logiciel CaRine sont

représentées dans la *Figure 5-8*. La *Figure 5-8(a)* présente une simulation de figure de pôle pour le variant a. Cette figure génère les taches de diffraction aux positions angulaires φ = 60°, 180° et 300°. Les variants b, c et d présentent également chacun trois taches décalées respectivement de 30°, 60° et 90° par rapport aux taches du variant a. La *Figure 5-7* montre que les mailles des variants a et c épousent le motif du plan du substrat tandis que les mailles des variants b et d ne semblent pas trouver des positions cationiques correspondantes. Cette observation permet d'expliquer pourquoi les variants a et c sont majoritaires (pics de forte intensité dans le φ scan de la figure *Figure 5-6*) et que les variants b et d sont minoritaires (pics de faible intensité dans le φ scan de la figure *Figure 5-6*).

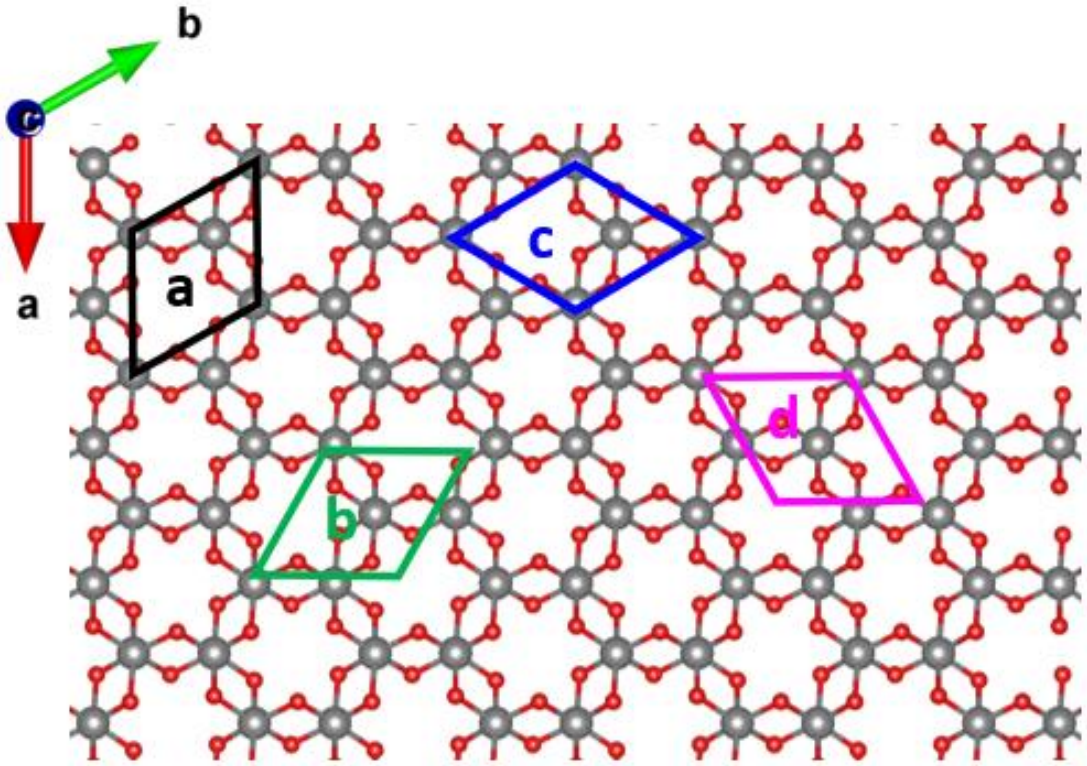

Figure 5-7 : Représentation du plans (001) du substrat de saphir C des échantillons de la Figure 5-6. Les losanges représentent la maille des variants a en noir, b en vert, c en bleu et d en magenta. Sphères grises : atomes d'Al et sphères rouges : atomes d'O. [61]

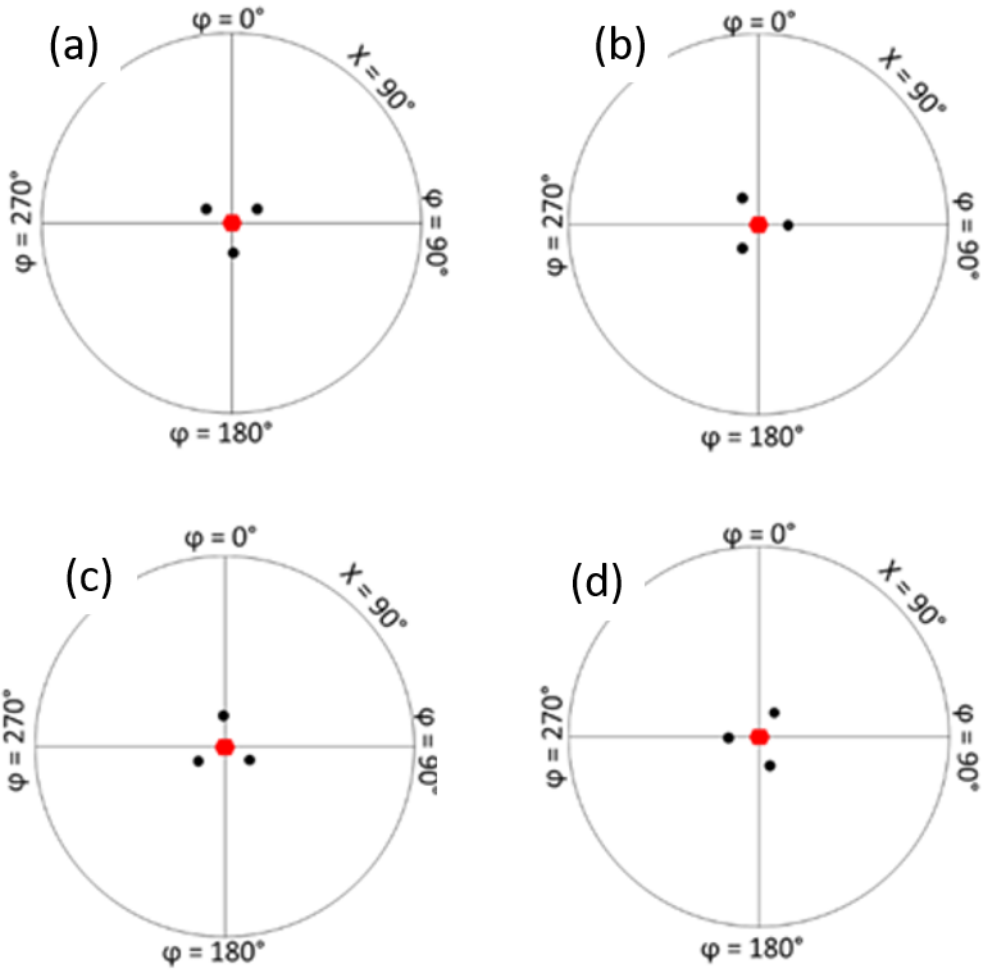

Figure 5-8 : Simulations de figure de pôles pour un cristal de NTO orienté hors du plan suivant la direction [001] et dans le plan (a) similaire à son substrat de saphir C puis tourné dans le sens horaire de : (b) 30°, (c) 60° et (d) 90°. Le spot rouge représente le plan (001) et les spots noirs les plans {1 0 10}. χ = 17,6°

Si l'on se focalise sur la couche de 200 nm, des orientations minoritaires dans le plan (variant b et c) apparaissent pour cet échantillon alors qu'il présente la contribution la plus forte de l'orientation secondaire hors plan (104). Nous avons cherché à comprendre s'il existait un lien entre les apparitions de ces désorientations secondaires hors et dans le plan du substrat. En effet, comme décrit ci-dessous, les pics observés sur les φ-scans des plans {1 0 10} peuvent provenir à la fois des cristallites orientées (001) et (104). Sur la Figure 5-9(a) sont représentés les plans cristallins (001), (104) et (1 0 10) ainsi que les angles entre ces plans obtenus par calcul (CaRIne) à partir d'une structure IL. Le plan (1 0 10) forme avec les plans (001) et (104) des angles de 17,60° et 20,79° respectivement (*Figure 5-9*(a)). Compte tenu de la proximité de ces angles en χ (Δχ = 3,19), de la difficulté d'aligner la position angulaire en χ de l'appareil et de la contribution des différents plans équivalents {1 0 10}, cette configuration pourrait engendrer la diffraction simultanée des plans {1 0 10} appartenant aux cristallites (001) et (104)

et rend donc impossible la discrimination de leurs contributions dans l'étude de l'ordre dans le plan du substrat. Nous nous sommes donc intéressés à la famille des plans {012}. La Figure 5-9(b) représente les angles entre le plan $(10\bar{2})$ et les plans (001) et (104) qui valent 57,71° et 47,06° respectivement. Cette différence de $\Delta\chi$ =10,65° semble donc plus avantageuse pour discerner les cristallites d'orientation (001) de celles orientées (104).

L'inconvénient du choix du plan (1 0 10) est qu'il se situe entres les plans (104) et (001) (voir *Figure 5-9*) et ne permet pas de distinguer ces deux orientations car la résolution en χ n'est pas suffisante. Comme on a ces deux orientations dans la couche mince et qu'on veut les distinguer, on préfère travailler sur les plans (012).

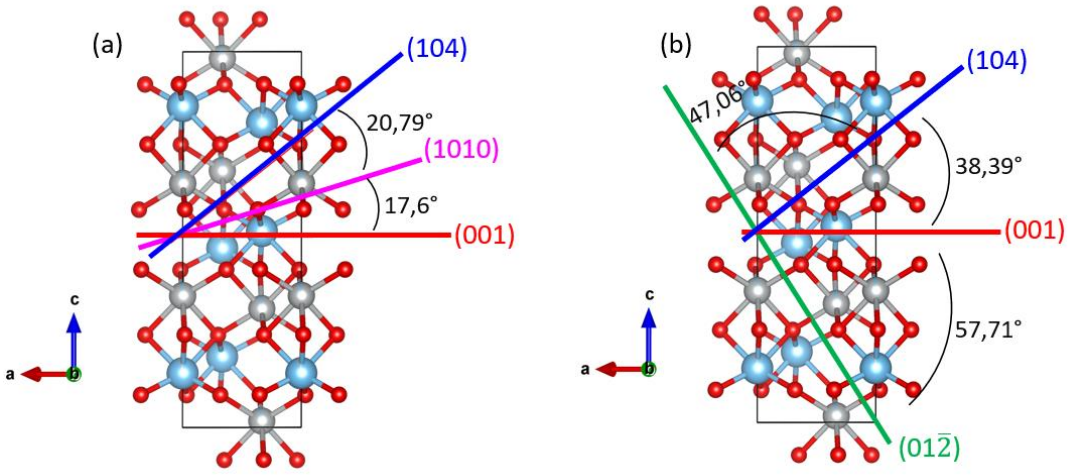

Figure 5-9 : Représentation des plans cristallins (001), (104), (1 0 10) et $(10\bar{2})$ ainsi que les angles entre eux sur une maille de NTO pour les plans : (a) (1 0 10) et (b) $(10\bar{2})$.[61]

En effet, les plans {012} semblent plus adaptés pour discriminer en χ les contributions des plans (104) et (001), nous effectuons le χ scan sur la couche de 200 nm à la position de 2θ = 24,1° (cette valeur est extraite des positions théoriques des pics 012 de la structure NTO) et à une valeur de φ correspondant à un pic d'intensité faible du φ scan de la *Figure 5-6*. Ce diagramme est représenté sur la *Figure 5-10*. Il présente deux pics larges mais bien distincts à 47° et 58°. Le pic centré à 47° est engendré par les plans (012) contenus dans les cristallites orientées (104) et celui à 58° vient des cristallites orientées (001). C'est donc sur cette famille de plans {012} que nous travaillerons pour caractériser la couche mince de NTO de 200 nm d'épaisseur.

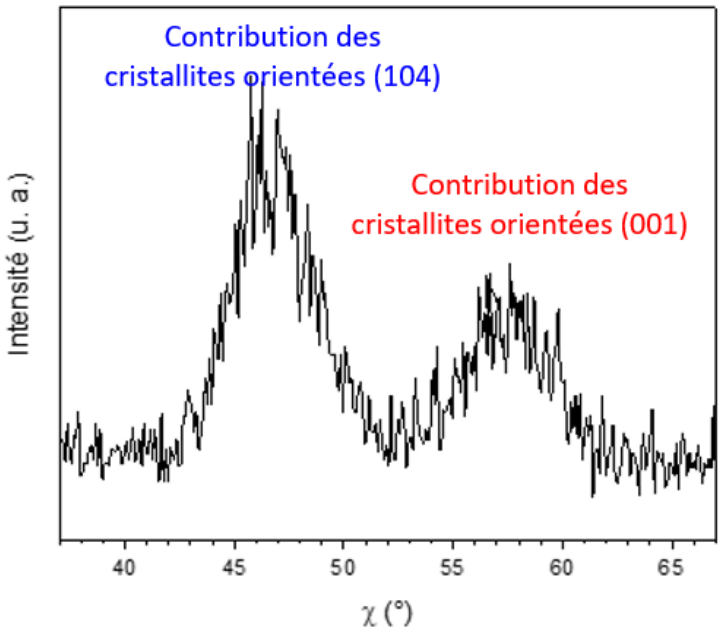

Figure 5-10 : χ-scan à 2θ = 24,1° afin d'identifier les valeurs de χ générant les contributions des plans {012} issues des cristallites orientées (001) à χ ~58° et (104) à χ ~47°.

Une fois les positions en χ déterminées, nous allons étudier l'orientation dans le plan des deux familles de cristallites (001) et (104). A cet effet, des φ scans sur les plans {012} du substrat et de la couche sont enregistrés et tracés en *Figure 5-11*. Le substrat présente 3 pics espacés de 120° en accord d'ordre 3 autour de l'axe [001] des substrats monocristallins de saphir C (*Figure 5-11(b)*).

La couche de NTO de 200 nm d'épaisseur présente 12 pics de diffraction espacés de 30° (*Figure 5-11(a)*). Les pics obtenus se divisent en deux groupes : 6 pics de diffraction intenses et 6 autres de faibles intensités avec une alternance entre pics intenses et pics faibles. Ce diagramme est similaire à celui obtenu sur les plans {1 0 10} représenté sur la *Figure 5-6(a)*. Ces résultats confirment la présence de 4 variants orientés [001] hors du plan et tiltés de 30° dans le plan. Notons qu'en raison de la symétrie des mailles hexagonales et des conditions d'extinction, les pics de diffractions des plans {012} sont décalés de 60° en φ par rapport aux pics de diffraction des plans {1 0 10} [Annexe]. Ainsi le variant a possède des pics de diffractions à φ = 0, 120 et 240° dans le scan φ sur les plans {012} et à φ = 60, 180 et 300° dans le scan φ des plans {1 0 10}.

Le diagramme du bas dans la *Figure 5-11(a)* est représentatif de l'ordre dans le plan des cristallites orientées (104). Il présente 6 pics de diffraction d'intensités équivalentes et séparés de 60° en φ. Afin de comprendre l'orientation dans le plan de ces cristallites, des simulations de figure de pôles sont réalisées [Annexe, *Figure 1*].

Un cristal orienté (104) produit, à $\chi = 47°$, 2 taches de diffraction séparées de 180° en φ. L'obtention de 6 pics dans le scan φ (*Figure 5-11(a)*) suggère donc la présence de 3 variants tournés l'un par rapport à l'autre dans le plan de 60°. Afin de vérifier cette hypothèse, une figure des pôles {012} est enregistrée expérimentalement pour avoir une vision d'ensemble de l'orientation des plans {012}.

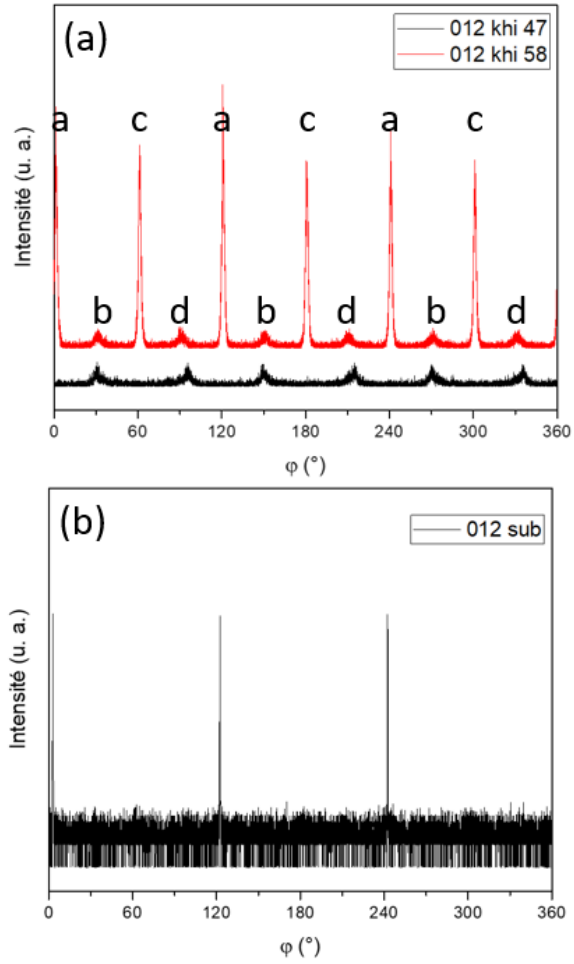

Figure 5-11 : (a) ϕ can pour les plans {012} d'un substrat de saphir c, (b) ϕ scan des plans (012) pour la couche mince de $NiTiO_3$ d'épaisseur 200 nm à 2 valeurs d'inclinaison angulaire $\chi = 47°$: pour les cristallites orientées (104) et $\chi = 58°$ pour les cristallites orientées (001). Axiotaxie des couches de NTO de 200 nm d'épaisseur

Une figure de pôle expérimentale est enregistrée sur la couche mince de NTO de 200 nm d'épaisseur. Le 2θ est fixé à 24,1° pour détecter les diffractions des plans {012}. La figure obtenue est représentée sur la *Figure 5-12(a)*. Cette figure peut être interprétée comme la combinaison de deux contributions. D'une part des taches de diffraction se situant sur un cercle centré sur la figure (cercle rouge centré sur la *Figure 5-12(b)*). D'autre part des taches de diffraction se situant sur trois cercles décentrés sur la figure (cercles blancs décentrés sur la *Figure 5-12(b)*).

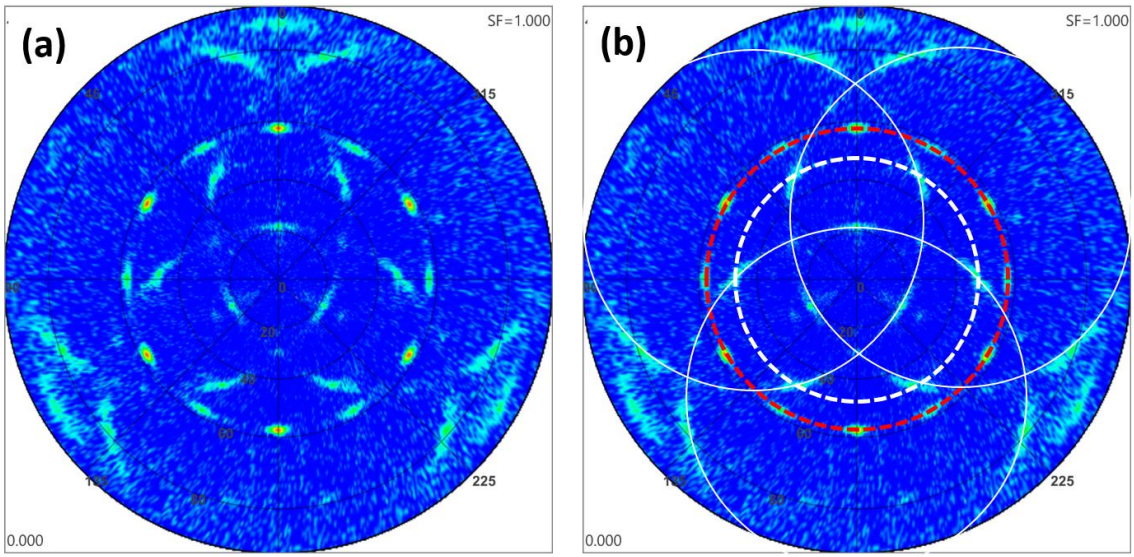

Figure 5-12 : Figure de pôle expérimentale réalisée sur la couche mince de $NiTiO_3$ de 200 nm d'épaisseur. Les diffractions se font sur les plans (012) pour une inclinaison angulaire χ allant de 0° à 90°.

Pour le premier cercle centré avec une valeur de χ = 58°, on retrouve 12 taches de diffraction séparées de 30° en φ. Les pics obtenus se divisent en deux groupes : 6 taches de diffraction intenses et 6 autres de faible intensité avec une alternance entre tache intense et tache faible. Ces taches correspondent aux pics du φ scan de la *Figure 5-11(a)* réalisé à χ = 58°. Nous avons reproduit ces taches par simulation de figure de pôle représentée sur la *Figure 5-13*. Ces diffractions ont pour origine les plans {012} des cristallites orientées (001) hors du plan du substrat et tournées dans le plan du substrat de 30°, dans le sens horaire l'une par rapport à l'autre. Les 6 spots intenses correspondent aux deux variants majoritaires (variants a et c), le premier aligné au substrat et le deuxième tourné de 60° dans le plan par rapport au substrat. Les spots de faibles intensités représentent les deux orientations secondaires (variants b et d) tournées de 30° et de 90° dans le sens horaire par rapport au substrat (*cf.* p. 132).

Intéressons-nous aux cercles décentrés sur la figure de pôle expérimentale (*Figure 5-12(b)*). Ces cercles proviennent d'un axe de texture incliné par rapport à la normale au plan du substrat, il est nommé axe d'axiotaxie. Plus précisément, ces axes d'axiotaxie correspondent à des croissances de cristallites selon trois directions [001] tiltées de 38° par rapport à la normale au substrat. La *Figure 5-14* représente les anneaux simulés par la rotation des 3 axes d'axiotaxie sur eux-mêmes. Il est à noter que chaque axe donne un grand arc de cercle et un autre plus petit sur le bord opposé de la figure de pôle. La superposition de ces trois simulations avec la figure de pôle expérimentale est représentée sur la *Figure 5-14*. Cette superposition montre la coïncidence des spots de diffraction simulés avec l'enregistrement expérimental confirmant la

présence de ces trois axes d'axiotaxie dans l'échantillon de NTO épais de 200 nm. Notons également que les spots de diffraction issus de la croissance axiotaxiale sont à l'origine des pics séparés de 60° observés sur le scan φ de la Figure 5-11*(a)* pour une valeur de $\chi = 47°$. Ceci est illustré par un cercle blanc en pointillé centré sur la *Figure 5-12(b)*.

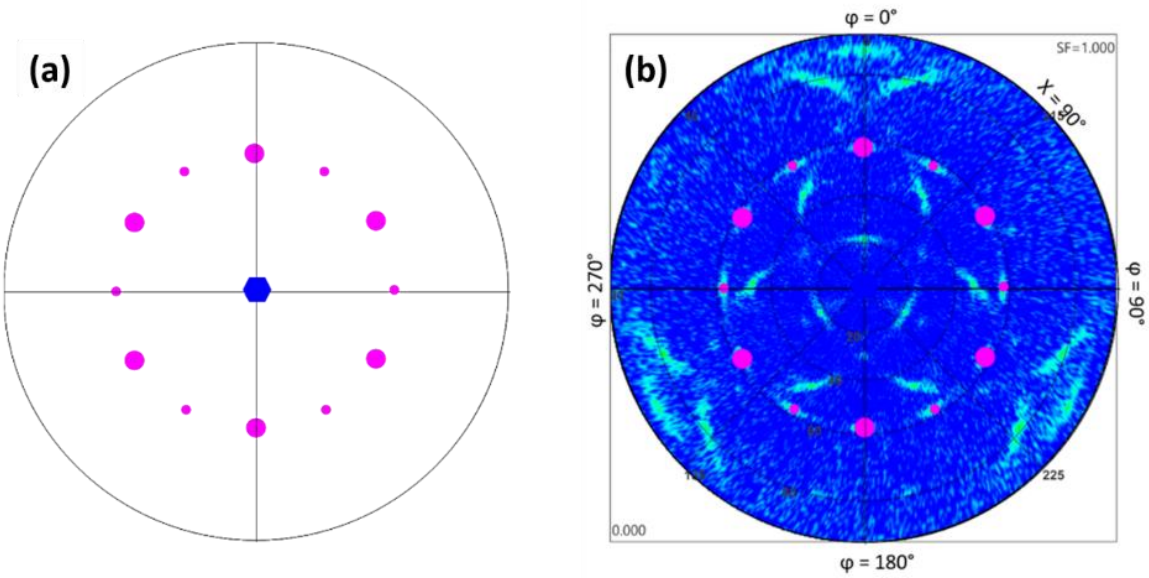

Figure 5-13 : (a) simulation de la figure de pôle des plans (012) provenant de cristallites orientées 001. Les disques magenta représentent les spots de diffraction des plans (012), l'hexagone bleu au centre représente l'axe [001] des cristallites épitaxiées. (b) superposition de la figure de pôle expérimentale et celle simulée des plans (012) pour χ =57° (b) Scan ϕ expérimental correspondant aux spots de la figure simulée

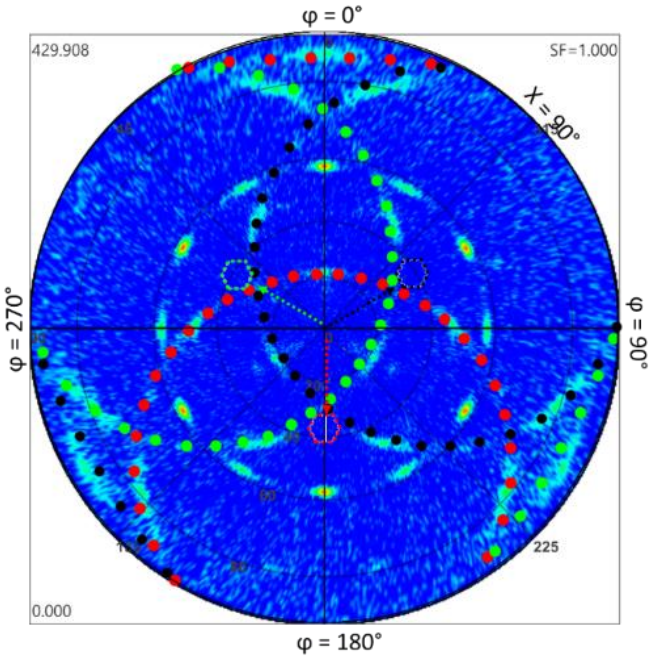

Figure 5-14 : Superposition de la figure de pôle expérimentale et des simulations de figures de pôles pour les trois axes d'axiotaxie.

Cette croissance axiotaxiale provient d'une re-croissance de cristallites orientées (00*l*) sur les plans {104} des cristallites principales orientées (001), dont la croissance se fait directement sur les plans terminaux (00*l*) du substrat de saphir C (*Figure 5-15*). Les axes d'axiotaxie expliquent l'orientation secondaire (104) qui apparait hors plan dans la couche mince. En effet, tilter l'axe [00*l*] de 38° ramène les plans {104} des cristallites en positions parallèles à la surface du substrat et sont ainsi détectés en configuration θ-2θ (*Figure 5-4(a)*). L'angle théorique entre les plans (001) et (104) est de 38,39° (*Figure 5-9*). [10,61] La croissance axiotaxiale est expliquée plus en détail dans l'annexe à la fin de ce document. En conclusion, la croissance des couches minces de NTO sur saphir C se fait selon deux modes : une croissance épitaxiale et une croissance axiotaxiale.

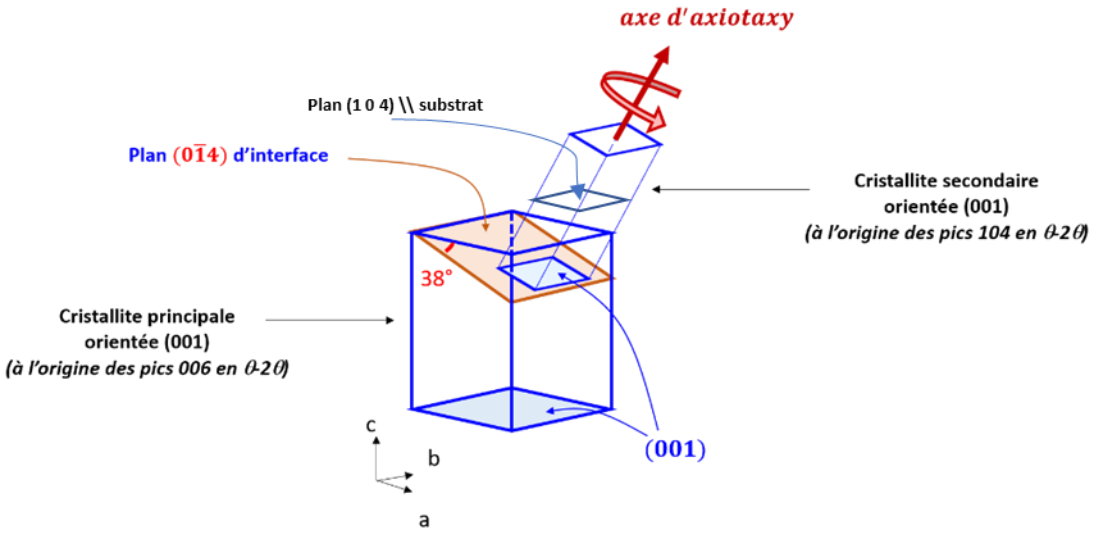

Figure 5-15 : Schéma de la croissance de cristallites secondaires orientées (001) sur les plans {104} des cristallites principales orientées (001).

5.2.2 Caractérisations morphologiques et structurale par METHR

La *Figure 5-16* montre l'interface d'une couche de 80 nm de NTO déposée sur saphir C à 550°C et 1,5 Pa pendant 2 heures en section transverse (cross section). L'observation révèle une croissance colonnaire avec des largeurs de colonnes inférieures à 10 nm. L'épaisseur observée (80 nm) est reliée aux vitesses de dépôt estimées au chapitre 4. Par ailleurs l'observation révèle également la présence d'une couche d'adaptation sur seulement quelques nanomètres (< 3 nm) entre le substrat et le film indiquant une bonne qualité de croissance et suggérant une croissance épitaxiale.

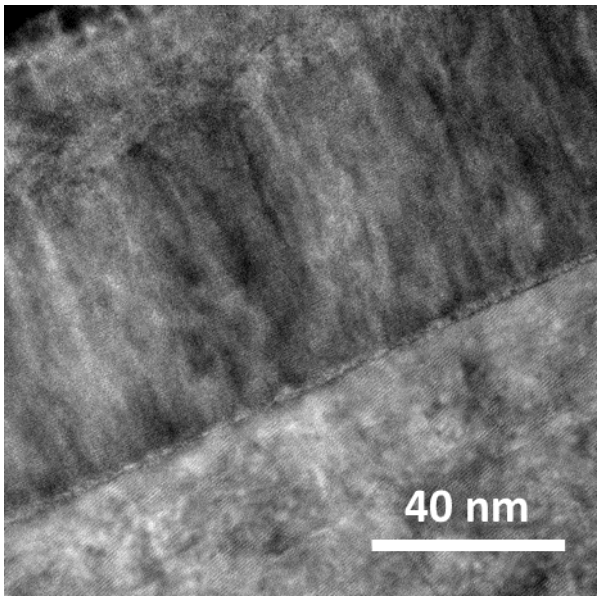

Figure 5-16 : Micrographie MET d'une couche mince de NTO sur substrat de saphir C

L'utilisation de la microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR) permet d'une part d'étudier la structure fine des interfaces et d'autre part d'essayer de résoudre la structure locale en comparant les intensités observées à un modèle structural. Dans le cas présent, l'objectif est de tenter de discriminer la structure ilménite (IL) d'une structure induite par la contrainte épitaxiale de type $LiNbO_3$ (LN) non centrosymétrique.

La *Figure 5-17* présente une observation METHR montrant l'interface avec le substrat. Nous y observons trois points caractéristiques. D'une part à l'interface entre le plan du substrat et la couche, bien que la résolution ne soit pas optimal, nous n'observons pas de zone amorphe ou d'inter-diffusion, confirmant l'observation de la *Figure 5-16* et indiquant une croissance de type épitaxiale comme observé dans les φ scans (*Figure 5-11*).

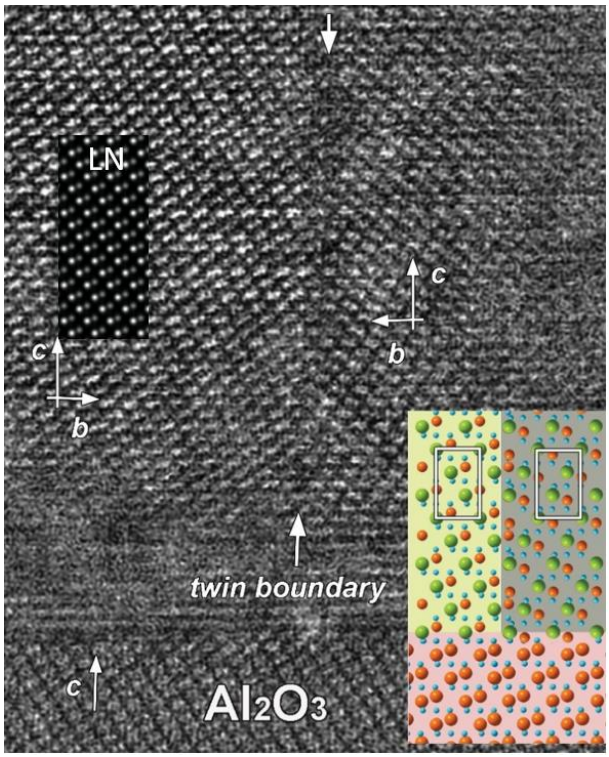

Figure 5-17 : Micrographie METHR d'une couche mince de NTO déposée à 550°C et 1,5 Pa sur substrat de saphir C selon l'axe de zone [100]. En insert en haut à gauche, superposition avec l'image simulée de structure LN, En bas à droite modèle structural LN (points bleus = oxygène, points verts = nickel, points oranges = titane)

D'autre part, la comparaison des contrastes de l'image MET-HR avec l'image simulée (*Figure 4-11*, page 116) de la structure LN permet de conforter l'existence dans cet échantillon de la structure non-centrosymétrique de type LN. On retrouve en effet une répartition des atomes de Ni (points brillants) et de Ti (points gris) conforme à la simulation de la *Figure 5-16* et rappelée en insert des *Figure 5-17.*

Enfin, une observation d'une jonction entre deux cristallites de structure LN montre deux variants d'orientation, tournés dans le plan du substrat. Ceci est en bon accord avec les résultats DRX du paragraphe précédent, indiquant une croissance épitaxiale de la structure LN avec deux variants observés selon une rotation de 60° de l'angle φ.

5.3 Influence de l'orientation du substrat sur l'orientation de $NiTiO_3$

5.3.1 Dépôts à 550°C et 1,5 Pa :

Nous avons investigué l'influence de l'orientation du substrat de saphir sur l'orientation des couches minces de $NiTiO_3$ afin de vérifier la possibilité de manipuler l'orientation de la maille cristalline dans le plan et hors du plan du substrat. Les dépôts sont effectués avec les conditions résumées dans le *Tableau 5-1* et pour un temps de dépôt de 2 h pour obtenir 80 nm d'épaisseur.

Les diagrammes θ-2θ de ces couches minces sont représentés dans la *Figure 5-18*. Les pics indexés avec * ainsi que les pics de faible intensité proviennent du substrat tandis que les pics des couches minces sont indexés avec *hkl*. Sur saphir-M (*Figure 5-18(a)*), le substrat est orienté (100) et la couche ne présente que les pics 300. Ceci indique que le substrat de saphir-M permet d'orienter la couche suivant la direction [210]. Sur saphir-C (*Figure 5-18(b)*) l'orientation est discutée dans les paragraphes précédents. La couche présente deux orientations (001) et (104). Cette figure est présentée une seconde fois à cet emplacement à titre de comparaison avec les autres orientations de saphir. Sur le substrat de saphir-R (*Figure 5-18(c)*) on ne détecte que les plans (012) indiquant une orientation hors plan suivant la direction [122]. Finalement sur substrat de saphir-A (*Figure 5-18(d)*), l'orientation de la couche ne suit pas celle du substrat. La couche est orientée suivant la direction [001] comme sur substrat de saphir-C et silicium.

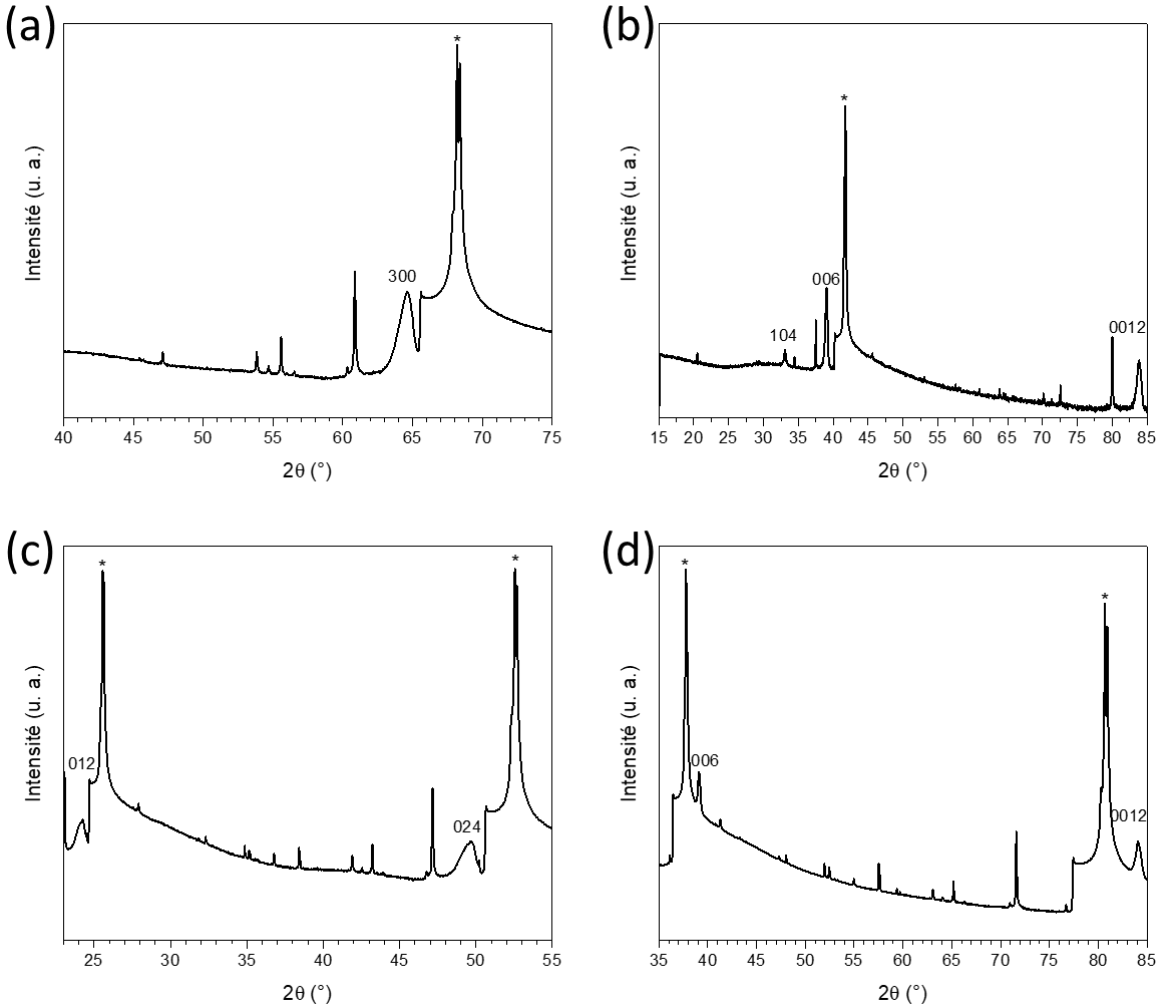

Figure 5-18 : Diagramme θ-2θ de couches minces de $NiTiO_3$ de 80 nm d'épaisseur déposées sur substrat de (a) saphir-M, (b) saphir-C, (c) saphir-R et (d) saphir-A

5.3.2 Dépôts à 550°C et 0,5 Pa : Optimisation de l'épitaxie

Parmi les orientations de substrats précédents, nous en avons sélectionné deux (saphir C et M). Ces derniers présentent l'avantage de donner des couches minces de NTO avec la possibilité d'orienter l'axe de polarisation hors du plan et l'axe d'aimantation dans le plan (saphir C) ou inversement (saphir M) (*Figure 5-19*). Cette anisotropie nous permet d'effectuer des mesures diélectriques comme expliqué dans la partie suivante. Afin d'améliorer la croissance cristalline, on ajuste deux paramètres de dépôt dans le *Tableau 5-1* : la pression de dépôt a été abaissée à 0,5 Pa et la température de dépôt a été élevée à 650°C afin d'augmenter l'énergie et la mobilité des ad-atomes. La *Figure 5-19* présente les diagrammes DRX de ces couches. Sur saphir C (*Figure 5-19(a)*) on ne détecte que les pics 006 et 0012 de NTO. Les cristallites 104 ne sont plus détectées et la couche est orientée hors plan suivant l'axe *c*. L'absence de pics 003 et 009 indique que nous conservons la structure LN de l'échantillon.

La *Figure 5-20(a)* présente les φ-scans des plans {012} de cet échantillon. Le diagramme donne 3 pics intenses alignés sur les pics du substrat et 3 autres pics de faible intensité. Ceci signifie qu'il existe deux variants dans le plan, un majoritaire aligné sur le substrat et le deuxième minoritaire tourné de 60° par rapport au substrat. Le variant majoritaire possède les relations d épitaxie suivantes avec le substrat : $(001)_{NTO}$ // $(001)_{ALO}$, $[001]_{NTO}$ // $[001]_{ALO}$ et $[100]_{NTO}$ // $[100]_{ALO}$.

La *Figure 5-20(b)* présente le diagramme DRX du dépôt sur saphir M. Ce dépôt est orienté suivant la direction [100]. Sur la *Figure 5-20(b)* sont représentés les φ-scans des plans {2 0 14} de cet échantillon. On ne détecte qu'un seul pic aligné sur celui du substrat. Ceci indique une croissance épitaxiale de la couche sur le substrat de saphir M. La couche possède les relations d'épitaxie suivantes avec le substrat : $(100)_{NTO}$ // $(100)_{ALO}$, $[210]_{NTO}$ // $[210]_{ALO}$ et $[001]_{NTO}$ // $[001]_{ALO}$.

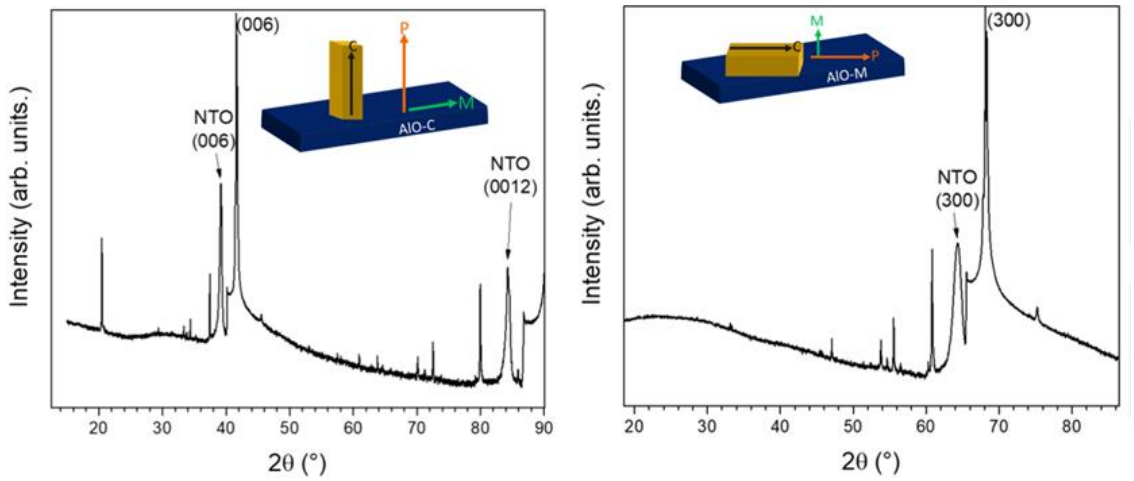

Figure 5-19 : Diagramme θ-2θ de couches minces de $NiTiO_3$ de 80 nm d'épaisseur déposées sur substrat de (a) saphir-M, (b) saphir-C

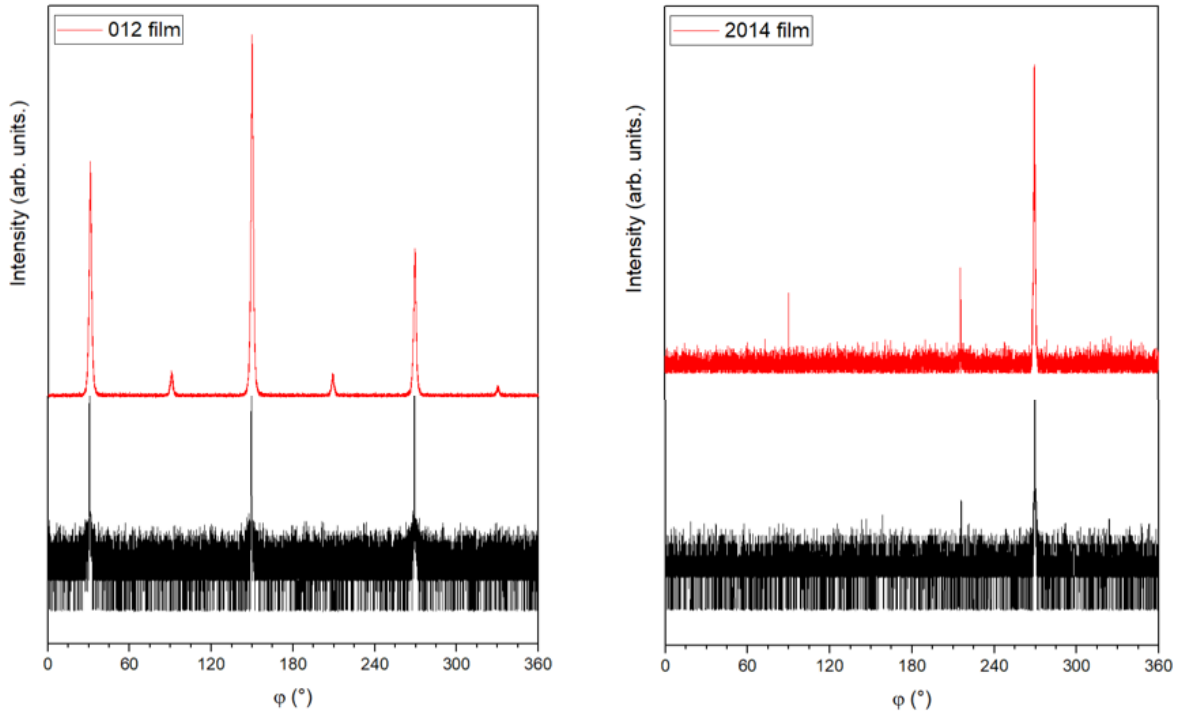

Figure 5-20 : (a) φ scan des les plans {012} d'une couche de NTO sur substrat de saphir C, (b) ϕ scan des plans (2 0 14) pour la couche mince de $NiTiO_3$ d'épaisseur de 80 nm.

5.4 Caractérisations diélectriques

Les couches minces de meilleure qualité cristalline (dépôts 650°C et 0,5 Pa) sont sélectionnées pour des caractérisations diélectriques. La *Figure 5-21(a)* représente $NiTiO_3$ en structure LN avec les directions de la polarisation spontanée et de l'aimantation rémanente (résultant d'un effet de spin-canting) issues des travaux de modélisations effectués par Varga et *al.* [19]. Un repère hexagonal est également indiqué dans cette figure pour permettre de faire le

lien entre les directions de polarisation et d'aimantation et les données structurales des couches minces décrites précédemment dans ce repère. La polarisation spontanée est parallèle aux directions <001> dans le repère hexagonal (*i.e* selon l'axe $\vec{c}$ de la maille). D'après les études théoriques de Fennie et *al.* [5], l'aimantation rémanente provient d'un effet de spin-canting entre deux moments magnétiques couplés anti-ferromagnétiquement. Cette aimantation peut s'établir selon certaines directions du plan $(\vec{a}, \vec{b})$ de la maille hexagonale. Nous avons vu que l'utilisation de substrats de saphir de différentes orientations permet de contrôler la direction de croissance des couches minces de $NiTiO_3$ mais aussi leur ordre dans le plan. Afin d'étudier les propriétés diélectriques et magnétiques des couches de $NiTiO_3$, l'utilisation de différents substrats peut permettre de sonder des effets d'anisotropie et de maximiser ces propriétés selon certaines directions. L'intérêt s'est porté sur deux orientations du saphir : les orientations C et M (*Figure* 5-21*(b)*).

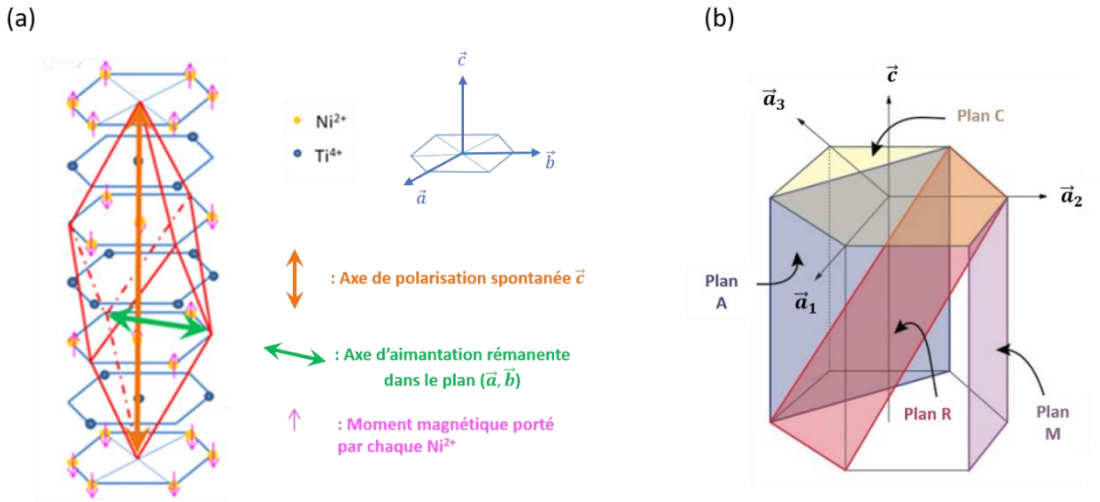

Figure 5-21 : (a) Représentation de $NiTiO_3$ en structure LN avec les axes de polarisation spontanée et d'aimantation rémanente (adaptée de Varga et al.) et (b) représentation des différents plans C, A, R et M des substrats de saphir.[155]

Sur saphir C (*Figure 5-20(a)*), les analyses DRX ont révélé que les couches de $NiTiO_3$ possèdent une orientation [001] hors plan avec deux variants tilté de 60° l'un par rapport à l'autre dans le plan. L'axe de polarisation doit donc s'orienter hors du plan du substrat et les axes d'aimantation dans le plan.

Sur saphir M (Figure 5-20*(b)*), les analyses DRX montrent que les couches de $NiTiO_3$ croissent hors du plan selon l'orientation [210] avec les axes [001] de la couche et du substrat alignés dans le plan. La polarisation doit donc s'établir selon l'axe $\vec{c}$ bien déterminé dans le plan des substrats de saphir M, *i.e.* les substrats sont découpés de telle sorte que cet axe $\vec{c}$ soit

parallèle à un bord. Les directions d'aimantation se situent dans un plan $(\vec{a}, \vec{b})$ perpendiculaire à cet axe $\vec{c}$.

Ces deux substrats offrent ainsi la possibilité d'exacerber les réponses diélectriques et magnétiques en fonction de la direction du plan selon laquelle on applique les champs électriques et magnétiques (par exemple à 0 et 90° dans le plan de ces substrats comme indiqué sur la *Figure 5-22*). Pour des champs de commande appliqués dans le plan, les couches déposés sur saphir C ne devraient pas présenter d'effet d'anisotropie, tandis sur saphir M, les polarisation et aimantation rémanentes devraient être obtenues à 0° et 90°, respectivement.

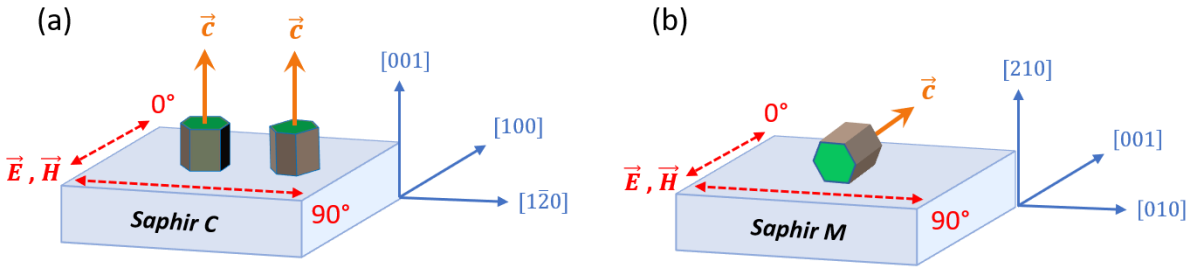

Figure 5-22 : Représentations des différentes orientations de la maille de $NiTiO_3$ sur les substrats de saphir C (a) et M (b). Les bords des substrats sont repérés par les axes cristallographiques correspondants. Les flèches rouges en pointillé indiquent les directions dans le plan (à 0 ou 90°) selon lesquelles les champs électriques et magnétiques peuvent être appliqués lors de mesures.

Nous nous sommes intéressés aux propriétés diélectriques des couches minces. Des capacités de type peignes interdigités ont été réalisées permettant d'appliquer un champ de commande dans le plan du substrat. Les dimensions des capacités ont été établies en s'appuyant sur le modèle développé par Reader et *al.* [158] pour obtenir des valeurs de capacités supérieures à 1 pF. Le schéma d'une capacité, composée de 50 doigts par électrode, est présenté en Figure 5-23.

Des capacités ont été réalisées sur des couches de $NiTiO_3$ sur saphir C et M, ainsi que sur ces substrats nus, afin de mettre en évidence l'influence de la couche de titanate de nickel sur les propriétés de la capacité. Des dispositifs ont été réalisés à 0 et 90° dans le plan, de manière à appliquer le champ électrique selon ces deux directions (Figure 5-22). Chaque échantillon est recouvert d'un total de 30 capacités (15 à 0° et 15 à 90°). Les dispositifs ont été fabriqués en collaboration avec Béatrice NEGULESCU (GREMAN) par un procédé de type *lift off* comprenant une lithographie électronique suivie d'une métallisation d'or par évaporation

(épaisseur = 120 nm). Le contrôle des dimensions des capacités interdigitées a révélé une bonne reproduction des dimensions visées avec des écarts inférieurs à 10% (*Figure 5-24*).

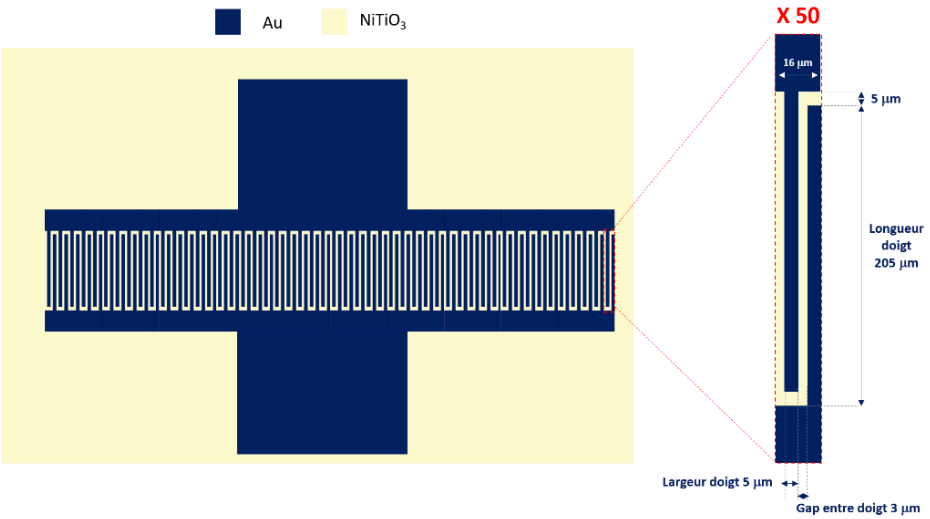

Figure 5-23 : Schéma des capacités de type peignes interdigités composé de 50 paires de doigts de 205 µm de longueur, 5 µm de largeur et séparés par des gaps de 3 µm.

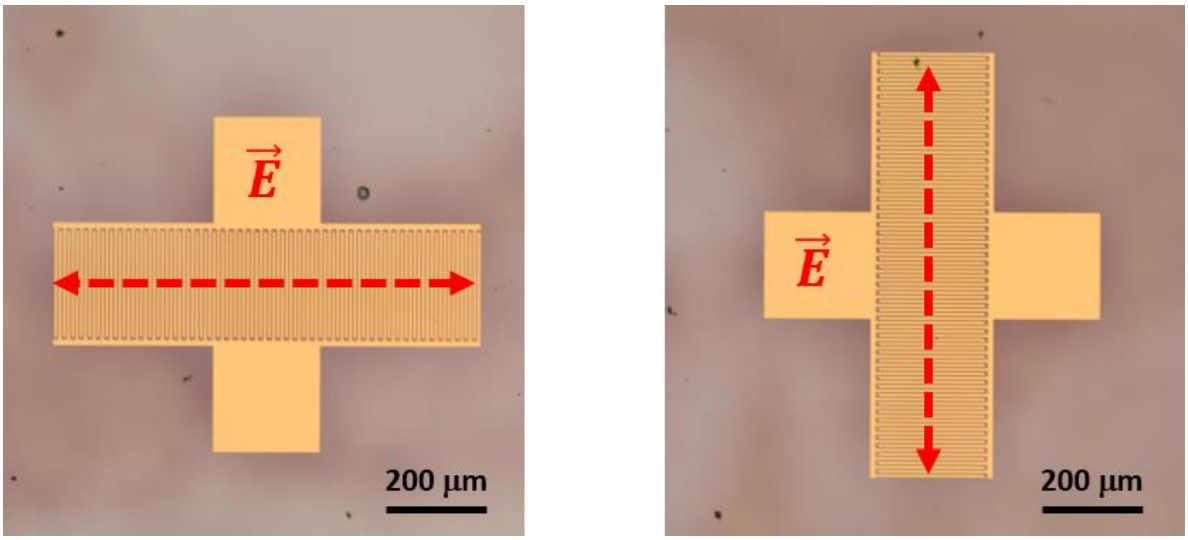

Figure 5-24 : Photographies prises au microscope optique de deux capacités tournées l'une de l'autre de 90°. La direction du champ électrique appliqué est indiquée sur chaque image.

Les mesures diélectriques ont été effectuées en collaboration avec Kévin NADAUD (GREMAN) à l'aide d'un pont d'impédance HP4294A couplé avec une station sous pointe pour des fréquences de 100 kHz avec des champs alternatifs allant jusqu'à 85 $kV.cm^{-1}$. Les *Figure 5-25(a-d)* présentent, pour les quatre échantillons, les évolutions des capacités en fonction de la valeur du champ alternatif (l'indication 0 et 90 fait référence à la direction du champ électrique selon les schémas de la Figure 5-23). Les valeurs des capacités moyennes sont regroupées dans le Tableau 5-3.

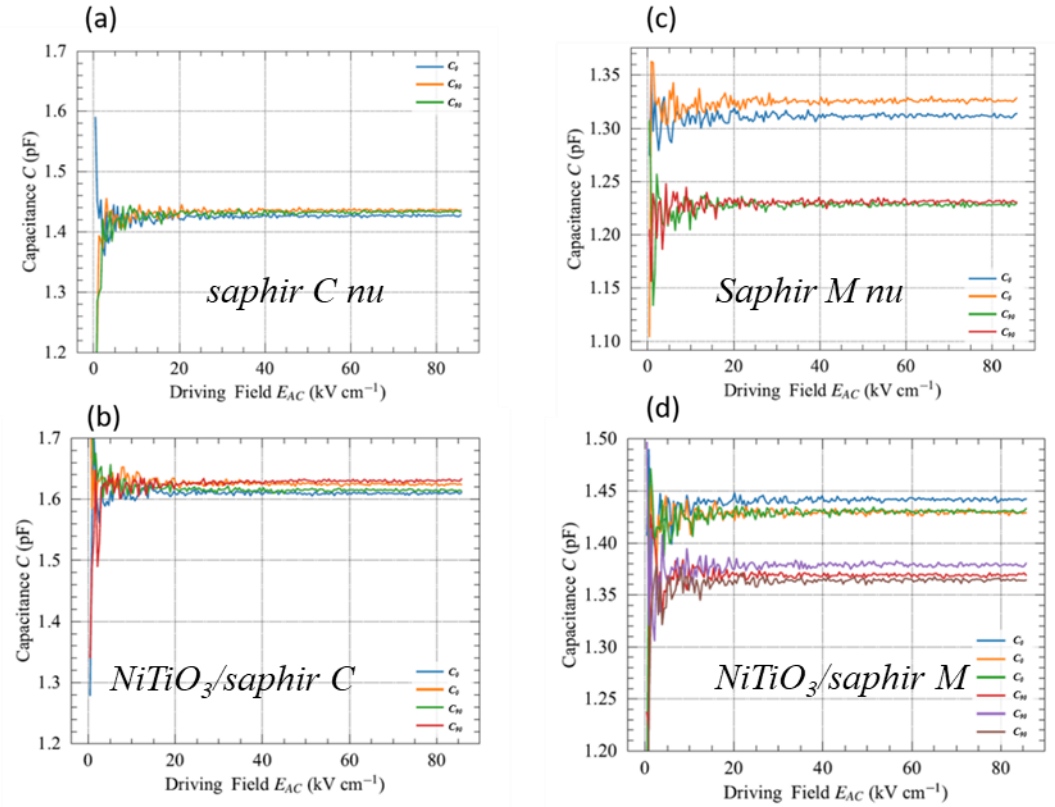

Figure 5-25 : Evolutions des capacités réalisées à 0 et 90° en fonction de la valeur du champ de commande pour les quatre échantillons : saphir C nu (a), $NiTiO_3$/saphir C (b), Saphir M nu (c) et $NiTiO_3$/saphir M (d).

Tableau 5-3 : Valeurs moyennes des capacités mesurées sur les échantillons pour des champs électriques appliqués à 0 et 90° dans le plan (voir Figure 5-23) : saphir C nu, $NiTiO_3$/saphir C, saphir M nu et $NiTiO_3$/saphir M. Les valeurs de capacités sont obtenues avec une précision de ± 0,01 pF.

Saphir C nu		**Saphir M nu**	
C_0 = 1,43 pF	C_{90} = 1,43 pF	C_0 = 1,31 pF	C_{90} = 1,22 pF
$NiTiO_3$/saphir C		**$NiTiO_3$/saphir M**	
C_0 = 1,62 pF	C_{90} = 1,62 pF	C_0 = 1,43 pF	C_{90} = 1,36 pF

Sur saphir C nu (Figure 5-25(a)), les valeurs de capacités sont de C = 1,43 ± 0,01 pF quelle que soit l'orientation du dispositif. Ceci est en accord avec une valeur de permittivité constante dans le plan du substrat (ε_r = 9,3). En présence d'une couche de $NiTiO_3$, les capacités ne présentent pas d'anisotropie mais leur valeur est augmentée à C = 1,62 ± 0,01 pF. Cette augmentation indique le fait que la permittivité de la couche doit être supérieure à celle du substrat.

Sur saphir M nu, les valeurs de capacité sont de C_0 = 1,31 ± 0,01 pF et C_{90} = 1,22 ± 0,01 pF lorsque le champ est appliqué selon l'axe [001] ou l'axe [010],

respectivement. Cette différence s'explique par les propriétés diélectriques du substrat qui présente lui aussi une anisotropie, avec ε_r = 9,3 perpendiculairement à $\vec{c}$ et ε_r = 11,5 parallèlement à $\vec{c}$. Lorsque le substrat de saphir M est recouvert d'une couche de $NiTiO_3$, les valeurs des capacités obtenues sont de C_0 = 1,43 ± 0,01 pF et C_{90} = 1,36 ± 0,01 pF lorsque le champ est appliqué selon l'axe [001] ou l'axe [010], respectivement. Comme précédemment, les augmentations observées par rapport au saphir nu traduisent une valeur de permittivité de la couche supérieure à celle du substrat.

Les valeurs de capacités $NiTiO_3$ / saphir C sont supérieures à celles obtenues sur $NiTiO_3$ / saphir M. Ce résultat semble étonnant au regard de l'orientation des films décrite plus haut. Cette différence pourrait être liée à des différences lors du calibrage du pont d'impédance (les mesures sur chacun des substrats ont été effectuées sur deux campagnes différentes) ou à des différences de qualités cristallines (qualité de l'orientation, état de contraintes…). Des expériences complémentaires pourraient permettre de répondre à ces questions.

Afin de tenter de mettre en évidence des effets liés aux parois de domaines ferroélectriques, les mesures ont été réalisées avec différentes amplitudes du champ alternatif. Cette approche vise à interpréter une variation de la permittivité en fonction de l'amplitude du champ électrique selon une loi hyperbolique, traduisant la contribution d'une part de la polarisation du réseau (permittivité constante à faible champ) et d'autre part du basculement des parois de domaines (évolution linéaire à fort champ)[159]. Dans tous les cas, aucune dépendance en amplitude de champ électrique n'est observée, conformément à un diélectrique classique sans contribution de parois de domaine. Ceci suggère que pour ces échantillons, il n'existe pas d'ordre ferroélectrique structuré en domaine. Cependant, les analyses MET ayant révélé de très faibles tailles de grain (croissance de type colonnaire avec des largeurs de colonne de l'ordre de 10 nm) ce qui pourrait expliquer que ces grains soient mono-domaine, comme observé sur des couches de $LiNbO_3$ de très faible granulométrie. [160] Ceci pourrait expliquer en partie les résultats obtenus. Enfin, des analyses de cycles de polarisation P(E) ont était effectué sur ces capacités. Les signaux trop faibles ne permettent pas d'être exploités.

5.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié la croissance de couches minces de $NiTiO_3$ sur des substrats monocristallins de saphir ayant différentes orientations (C, M, RE et A). Les films ont été élaborés par un procédé de pulvérisation cathodique radiofréquence réactive (atmosphère Ar + O_2) en chauffant le substrat afin de permettre une cristallisation *in situ* des dépôts.

Dans un premier temps, les études se sont portées sur le substrat de saphir C (001). Des couches de différentes épaisseurs (de 40 à 200 nm) ont été déposées à 550°C et 1,5 Pa. Les analyses DRX montrent que l'ensemble des films possèdent une orientation (00*l*) majoritaire et seuls les pics de diffraction des plans (006) et (0012) sont détectés, indiquant une structure différente de l'ilménite (IL), pouvant probablement être de type $LiNbO_3$ (LN). En augmentant l'épaisseur de 40 nm à 120 nm, le paramètre *c* diminue en passant par une valeur très proche de la structure LN rapportée dans la littérature [146] (13,86 Å et 13,85 Å) pour atteindre à 200 nm une valeur qui reste supérieure à celle rapportée pour IL (13,82 Å). Les paramètres *c* des couches sur saphir C sont significativement plus élevés que ceux obtenus sur Si (100) au chapitre précédent pour des épaisseurs et conditions de dépôt équivalentes. Ceci résulte d'un état de contrainte supérieur sur saphir, qui peut être lié à des contraintes épitaxiales sur ce substrat de paramètres de mailles inférieurs à ceux de $NiTiO_3$.

Pour les échantillons de 40 à 120 nm, les analyses des ω et φ scans révèlent en effet une croissance de type épitaxiale, avec une croissance hors plan (001) fortement orientée traduite par une mosaïcité $\Delta\omega$ = 0,7-1,0° ainsi que 2 variants orientés dans le plan. La qualité cristalline se dégrade pour l'échantillon de 200 nm, une orientation (104) secondaire significative est détectée hors plan et 2 variants supplémentaires sont détectés dans le plan. Uns re-croissance axiotaxiale de cristallites orientées (00*l*) sur les plans {104} des cristallites principales orientées (001) a été mise en évidence.

Des analyses METHR ont confirmé une croissance épitaxiale sur saphir C de colonne de $NiTiO_3$ de faible largeur (< 10 nm) avec une bonne qualité d'interface. Les intensités des atomes observées ont été comparées à des intensités simulées à l'aide d'un modèle structural. Cette comparaison permet de soutenir l'obtention localement d'une phase de type LN.

Dans un second temps, l'influence de l'orientation du substrat saphir (plans C, M, R et A) sur l'orientation de la couche mince a été étudiée. En particulier, des films de $NiTiO_3$ ont été déposés sur substrats de saphir C et M avec des conditions de dépôts permettant une

amélioration de la qualité cristalline (650°C et 0,5 Pa). Ces substrats permettent de manipuler l'orientation de la maille cristalline par rapport au plan du substrat ce qui est intéressant pour la mesure de propriétés physiques et l'intégration dans des dispositifs. L'axe de polarisation se situe hors du plan et l'axe d'aimantation dans le plan pour le saphir C et inversement pour le saphir M. Des capacités de type peignes interdigités ont été réalisées permettant d'appliquer un champ électrique de commande dans le plan du substrat. Les mesures de propriétés diélectriques de ces dispositifs révèlent des valeurs de capacités supérieures en présence de film de $NiTiO_3$ que celles obtenues pour des dispositifs réalisés directement sur saphirs nus. Cette augmentation indique le fait que la permittivité diélectrique de la couche doit être supérieure à celle du substrat (soit $\varepsilon_r > 9{,}3$ $\vec{c}$ ou $\varepsilon_r > 11{,}5$ selon que le champ électrique soit appliqué perpendiculairement ou parallèlement à l'axe $\vec{c}$, respectivement). Des mesures de cycles de polarisation n'ont cependant pas permis de mettre en évidence un caractère ferroélectrique macroscopique.

Conclusions générales

Cette thèse visait à stabiliser la structure type-$LiNbO_3$ (LN) pour le composé $NiTiO_3$ sous forme de couches minces déposées par co-pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence. La stratégie pour stabiliser cette structure a été identifiée grâce à l'étude bibliographique : mettre à profit des contraintes afin de générer une distorsion structurale qui stabilise la structure LN. Le dépôt en couches minces offre la possibilité d'utiliser des substrats de structures ou d'orientations cristallines diverses en vue d'induire de la contrainte épitaxiale.

Dans une première partie nous avons obtenu des couches minces de $NiTiO_3$ de structure Ilménite (IL) en deux étapes : un dépôt amorphe de (Ni-Ti) sur substrat de silicium effectué à température ambiante, suivi d'un recuit à haute température et à pression atmosphérique sous air. La DRX *in situ* a permis de déterminer un intervalle de températures de formation de la structure IL avec un résidu de TiO_2 (700°C-900°C). Des recuits *ex situ* ont permis d'identifier 800°C comme température minimale pour obtenir des couches minces de $NiTiO_3$ avec une phase secondaire de TiO_2 qui persiste après 1 h de recuit. Cette phase secondaire est éliminée au bout de 5 h de recuit à 800°C. Augmenter d'avantage le temps de recuit permet l'apparition de l'orientation préférentielle (006), tandis que l'augmentation de la température provoque la croissance des grains. Pour un recuit de 5 h à 800°C, l'augmentation de la pression de travail à produit l'orientation préférentielle (104) des cristallites dans la couche mince. Ceci expose à la surface les plans atomiques les plus denses et dont l'énergie est minimale.

L'utilisation de la diffraction X et du Raman a permis de montrer que cette synthèse en deux étapes permet de former $NiTiO_3$ en structure ilménite et de contrôler son orientation structurale et/ou la taille des grains, en modifiant les paramètres de synthèses tels que la pression de travail, la température ou le temps de recuit. L'orientation préférentielle (006) ou (104) est observée selon le choix des paramètres précédents. L'étude systématique que nous avons réalisée a permis de baisser la température de recuit de 200°C par rapport à ce qui était rapporté dans la littérature [143].

La synthèse en deux étapes n'étant pas propice à l'obtention de la structure LN car les recuits *ex situ* relaxent les contraintes, nous avons tenté une autre approche ; d'une part en chauffant le substrat pendant la croissance sous atmosphère réactive et d'autre part en introduisant des substrats dont la surface est cristallisée. Ceci afin de tendre vers une croissance texturée ou épitaxiale afin de stabiliser des couches non-centrosymétriques.

Des couches minces de NTO ont été réalisées sous atmosphère réactive (Ar + O_2) sur des substrats de Si(100) chauffés durant le dépôt. Pour des dépôts effectués à 0,5 Pa et1,5 Pa, les couches de $NiTiO_3$ cristallisent entre 500°C et 650°C tandis que pour une pression de 5 Pa un mélange de NiO et TiO_2 est obtenu. Les échantillons de $NiTiO_3$ à basse pression sont orientés avec l'axe *c* de la maille hors du plan du substrat qui peut être plus ou moins étiré ou comprimé selon les conditions de dépôt ou l'épaisseur de la couche.

Les couches de $NiTiO_3$ de 80 nm déposées aux plus basses températures (500°C-600°C) ne présentent que les pics de diffraction des plans (006) suggérant une phase non centrosymétrique (*LN*) texturée. Pour ces températures de substrat, un mode de vibration différent de l'ilménite est détecté à 780 cm^{-1}. Les caractérisations XPS sur des échantillons recuits sous oxygène et le MET-HR soutiennent l'hypothèse de l'obtention d'une structure *LN* à basse température.

Les couches déposées à 650°C sont également texturées et montrent les diffractions des plans (003) et (006), signature de la structure ilménite. Les spectres Raman réalisés sur ces couches confirment la formation de la phase NTO de structure IL à 650°C.

Le paramètre de maille *c* décroit en augmentant la température. A 550°C, l'augmentation de l'épaisseur conduit également à une réduction du paramètre *c* accompagnée de l'apparition de pics de diffractions associés aux plans (003). La diminution du paramètre *c* suggère une diminution des contraintes dans le plan du substrat. Cette différence dans les diagrammes est interprétée comme étant due au passage d'une structure de type *LN* pour des couches contraintes en compression dans le plan vers la structure IL pour les couches relaxées. La relaxation des contraintes est associée à l'augmentation de la température de dépôt, ou à l'augmentation de l'épaisseur du film.

Des premières caractérisations diélectriques ont été réalisées sur les couches déposées sur Si (100) dans des structures de type condensateur à plaques parallèles, où des couches minces de $NiTiO_3$ déposées sur substrat de silicium platiné étaient recouvertes d'électrodes supérieures en or. Il n'a pas été possible lors de ces expériences préliminaires d'identifier la structure de $NiTiO_3$ déposée sur ces électrodes inférieures de platine. Les mesures ont néanmoins révélé des valeurs de permittivité diélectrique de l'ordre de 10,5 à 10 kHz

Dans une dernière approche nous avons choisi d'aborder la croissance épitaxiale sur substrats de saphir. Ce substrat monocristallin, de structure cristallographique proche de $NiTiO_3$, peut permettre d'induire des contraintes supplémentaires sur le film.

Ces films ont été élaborés sous atmosphère réactive (atmosphère Ar + O_2) en chauffant le substrat saphir afin de permettre une cristallisation *in-situ* des dépôts. Dans un premier temps, les études se sont portées sur le substrat de saphir C (001). Des couches de différentes épaisseur (de 40 à 200 nm) ont été déposées à 550°C et 1,5 Pa. Les analyses DRX montrent que l'ensemble des films possède une orientation (00*l*) majoritaire et seuls les pics de diffraction des plans (006) et (0012) sont détectés, indiquant une structure de type $LiNbO_3$ (LN). En augmentant l'épaisseur de 40 nm à 120 nm, le paramètre *c* diminue en passant par une valeur très proche de la structure LN rapporté dans la littérature [146] (13,86 Å et 13,85 Å) pour atteindre à 200 nm une valeur qui reste supérieure à celle rapportée pour IL (13,82 Å). Les paramètres *c* des couches sur saphir C sont significativement plus élevés que ceux obtenus sur Si (100).

Pour les échantillons de 40 à 120 nm, les analyses des ω et φ scans révèlent une croissance de type épitaxiale, avec une croissance hors plan (001) fortement orientée, ainsi que 2 variants orientés dans le plan. Des analyses MET-HR ont confirmé une croissance épitaxiale sur saphir C de colonne de $NiTiO_3$ de largeur < 10 nm avec une bonne qualité d'interface

Pour l'échantillon de 200 nm, une orientation (104) secondaire significative est détectée hors plan et 2 variants supplémentaires sont détectés dans le plan. Une re-croissance axiotaxiale de cristallites orientées (00*1*) sur les plans {104} des cristallites principales orientées (001) a été mise en évidence.

Dans un second temps, l'influence de l'orientation du substrat saphir (plans C, M, R et A) sur l'orientation de la couche mince a été étudiée. En particulier, des films de $NiTiO_3$ ont été déposés sur substrats de saphir C et M avec des conditions de dépôts permettant une amélioration de la qualité cristalline (650°C et 0,5 Pa). L'axe de polarisation se situe hors du plan et l'axe d'aimantation dans le plan pour le saphir C et inversement pour le saphir M.

Des capacités de type peignes interdigités ont été réalisées permettant d'appliquer un champ de commande dans le plan du substrat. Les mesures de propriétés diélectriques de ces dispositifs révèlent des valeurs de capacités supérieures en présence de film de $NiTiO_3$ que celles obtenues pour des dispositifs réalisés directement sur saphirs nus. Cette augmentation indique le fait que la permittivité diélectrique de la couche est supérieure à celle du substrat (soit $\varepsilon_r > 9,3$ ou $\varepsilon_r > 11,5$ selon que le champ électrique est appliqué perpendiculairement ou parallèlement à l'axe $\vec{c}$). Des mesures de cycles de polarisation n'ont cependant pas permis de mettre en évidence un caractère ferroélectrique.

Perspectives

L'ensemble des résultats obtenus suggère une stabilisation de la structure type-$LiNbO_3$ dans certains de nos échantillons. Afin de conforter cette hypothèse, la structure cristalline pourrait être résolu par diffusion élastique résonnante de rayons X (REXS). Cette technique permet de résoudre les positions cationiques des structures orientées dans le plan et lever le doute sur la distinction de la structure type-$LiNbO_3$ de la structure corindon.

Des caractérisations MET-HR sur les dépôts de saphir à 650°C et 0,5 Pa afin de caractériser les tailles de cristallites et vérifier l'organisation cationique dans ces couches minces dans le cas de l'amélioration de la qualité de croissance pour ces conditions de dépôt.

Optimiser la croissance avec un dépôt préalable d'électrode inférieure (Pt, TiN, AZO, ITO…) pour des mesures de type capacitif. En effet des couches de platine de meilleure qualité cristalline ainsi que l'optimisation du dépôt de l'électrode supérieure utilisée pourrait permettre de mesurer plus finement les propriétés diélectriques des couches minces et effectuer des mesures de polarisation sur ces dernières afin de conclure sur le comportement électrique de ces couches mince de $NiTiO_3$.

Des mesures de propriétés magnétiques (Squid ou PPMS) seraient intéressantes sur les structures *LN* afin de déterminer la température de transition de ces couches minces ainsi que leurs caractéristiques magnétiques.

Une fois toutes ces caractérisations réalisées et sous réserve de la manifestation de ferroélectricité simultanément à du faible ferromagnétisme, des mesures magnétiques sous champ électrique seraient intéressante pour vérifier le couplage entre l'ordre électrique et l'ordre magnétique dans ces matériaux.

Annexe

Simulations avec le logiciel CaRIne des figures des pôles {1 0 10}, {1 0 4} et {0 1 2} pour une structure hexagonale orientée selon la direction [001] avec les conditions diffractions suivantes communes aux structures Corindon, Ilménite et $LiNbO_3$ (les spots de diffractions marqués d'une croix ne satisfont pas les conditions de diffraction) :

$$-h + k + l = 3n$$

Le cercle rouge correspond à une valeur de χ = 17,50°, le bleu à χ = 38,25°, et le vert à χ = 57,62°. Ces valeurs correspondent respectivement, pour une structure Al_2O_3 corindon, aux angles entre le plan (0 0 1) et les plans {1 0 10}, {1 0 4} et {0 1 2}.

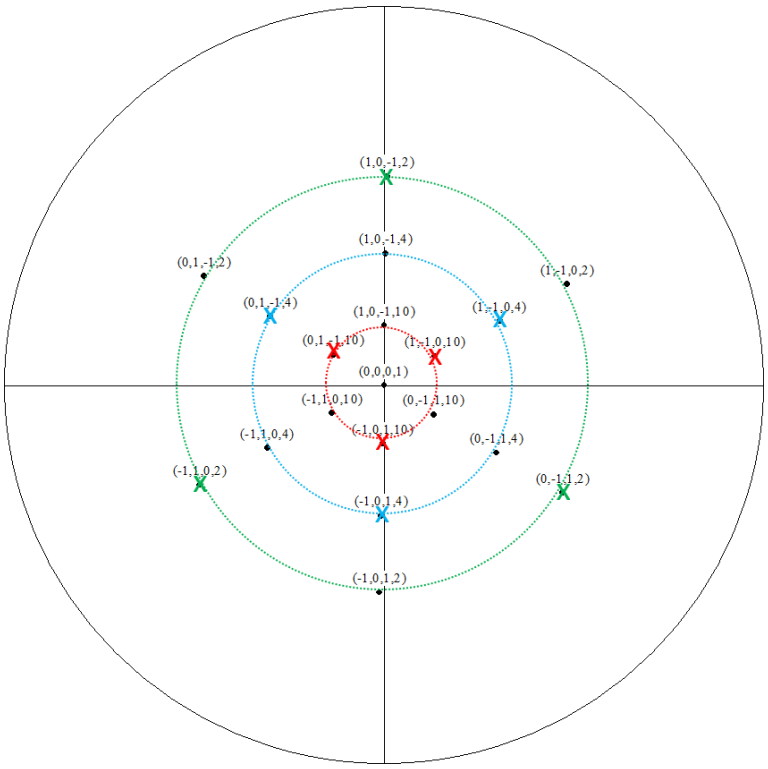

Figure 1 : Simulations avec le logiciel CaRIne des figures des pôles {1 0 10}, {1 0 4} et {0 1 2} pour une structure hexagonale orientée selon la direction [001]

Une figure de pôle expérimentale est enregistrée sur la couche mince de NTO de 200 nm d'épaisseur déposées à 550°C et 1,5 Pa sur substrat de saphir C. La valeur de 2θ est fixée à 24,1° pour détecter les diffractions des plans {012}. La figure obtenue est représentée sur la *Figure 2(a)*. A χ = 58°, on retrouve 12 taches de diffraction séparées de 30° en φ. Les pics obtenus se divisent en deux groupes : 6 taches de diffraction intenses et 6 autres de faible intensité avec une alternance entre tache intense et tache faible. Ceci est illustré par un cercle rouge en pointillé centré sur la *Figure 2(b)* et peut correspondre au scan φ des cristallites (001) de la phi *Figure 5-11(a)*. A χ = 47°, il semble apparaître 6 taches de diffraction séparées de 60° comme sur le scan φ de la *Figure 5-11(a)*. Ceci est illustré par un cercle blanc en pointillé centré sur la *Figure 2(b)*. Cependant, une observation plus attentive conduit à s'apercevoir que ces taches appartiennent à des symétries circulaires illustrées par les trois cercles blancs décentrés sur la *Figure 2(b)*. L'identification de l'origine de ces taches de diffraction brillantes sur la figure de pôle se fera par comparaison à des simulations de figures de pôles des plans étudié pour des orientations cristallines données.

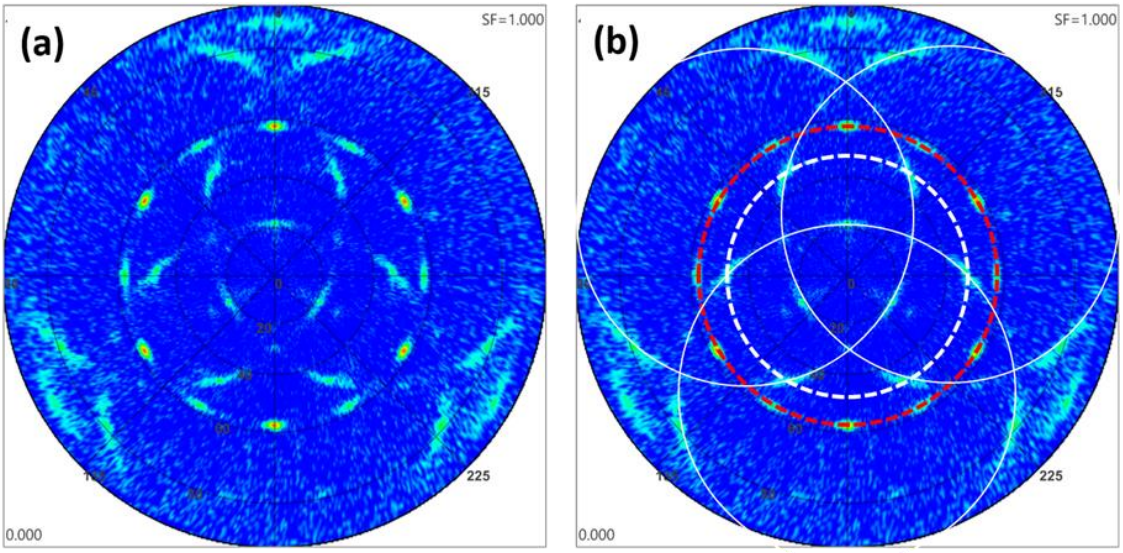

Figure 2 : Figure de pôle expérimentale réalisée sur la couche mince de NTO de 200 nm d'épaisseur. Les diffractions se font sur les plans (012) pour une inclinaison angulaire χ allant de 0° à 90°.

Nous nous intéressons dans un premier temps aux taches de diffractions présentes sur le cercle rouge en pointillé (χ = 58°). Nous distinguons deux types de spots sur la figure de pôle expérimentale : 6 spots intenses et 6 spots de faible intensité. Nous avons reproduit ces taches par simulation avec le logiciel CaRIne de figures de pôles représentée sur la *Figure 3(a)*. Ces diffractions ont pour origine les plans {012} des cristallites orientée (001) hors du plan du substrat et tournées dans le plan du substrat de 30°, dans le sens horaire l'une par rapport à

l'autre. Les 6 spots intenses correspondent aux deux variants majoritaires (variants a et c) identifiés en *Figure 5-7*, le premier aligné sur le substrat et le deuxième tourné de 60° dans le plan par rapport au substrat. Les spots de faibles intensités représentent les deux orientations secondaires (variants b et d) tournées de 30° et de 90° dans le sens horaire par rapport au substrat comme indiqué sur la *Figure 5-7*. La *Figure 5-7* montre que les mailles des variants a et c épousent le motif du plan du substrat tandis que les mailles des variants b et d ne semblent pas trouver des positions cationiques correspondantes. Cette observation permet d'expliquer pourquoi les variants a et c sont majoritaires (pics de forte intensité) et que les variants b et d sont minoritaires (pics de faible intensité) comme illustré dans la *Figure 3(b)*, superposant les simulations de figures de pôles à celle obtenue expérimentalement.

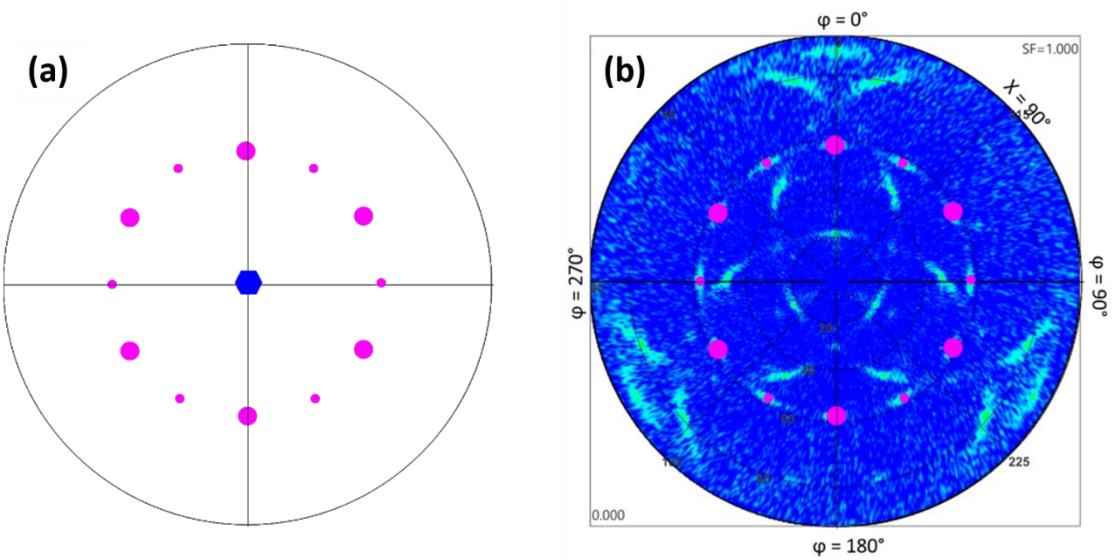

Figure 3 : simulation de la figure de pôle des plans (012) provenant de cristallites orientées 001. Les cercles magenta représentent les spots de diffraction des plans (012), l'hexagone bleu au centre représente l'axe [001] des cristallites épitaxiées. Figure 3 : (a) superposition de la figure de pôle expérimentale et celle simulée des plans (012) pour χ =57° (b) Scan φ expérimental correspondant aux spots de la figure simulée

Intéressons-nous aux cercles décentrés sur la figure de pôle expérimentale (*Figure 2(b)*). L'apparition de cercles sur une figure de pôle est liée soit à la texture si le cercle est centré sur la figure de pôle ou bien à l'axiotaxie si le cercle est décentré de la figure de pôle. La texture et l'orientation préférentielle des cristallites hors du plan du substrat sans aucune orientation préférentielle dans le plan du substrat, *i.e.* que la couche contient les rotations de la structure autour de l'axe préférentiel de texture qui est normal au plan du substrat. Les anneaux circulaires centrés liés à la texture sont illustrés dans la *Figure 4(a)*. Quand cet axe de texture est incliné par rapport à la normale du plan du substrat, il est nommé axe d'axiotaxie.

L'axiotaxie se produit lorsqu'il existe une direction de la couche donnant un mismatch nul ou très faible avec une direction du substrat. Les anneaux liés à l'axiotaxie sont illustrés dans la *Figure 4(b)* et ressemblent fortement aux symétries circulaires obtenues dans la figure de pôle expérimentale. [161]

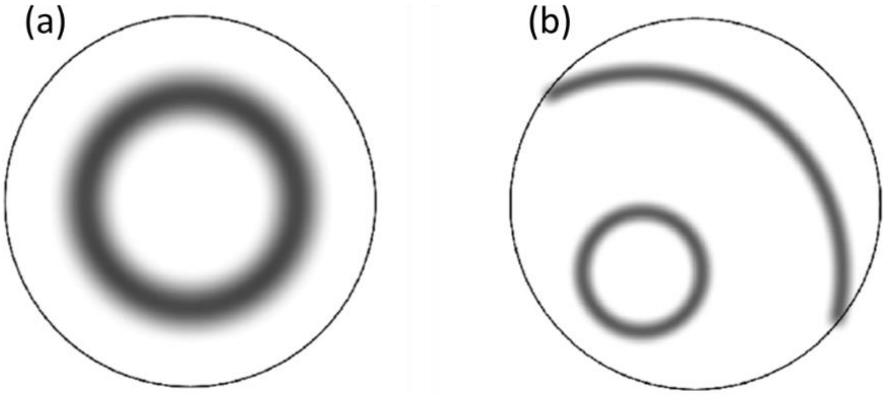

Figure 4 : Illustration de figure de pôle de couches minces ayant : (a) un axe de texture et (b) un axe d'axiotaxie. [162]

Les cercles d'axiotaxie de la figure de pôle expérimentale sont tous centrés en $\chi \sim 38°$ et situés en $\varphi = 60°$, 180° et 300° comme illustré dans la *Figure 5*. Ces centres correspondent aux directions [001] représentés avec des hexagones noir, rouge et vert respectivement. Une fois l'axe [001] incliné dans la bonne direction, il est tourné autour de lui-même de 10° en 10° et les spots de diffraction générés sont représentés sur *Figure 6* et ceci pour chacun des trois axes d'axiotaxie.

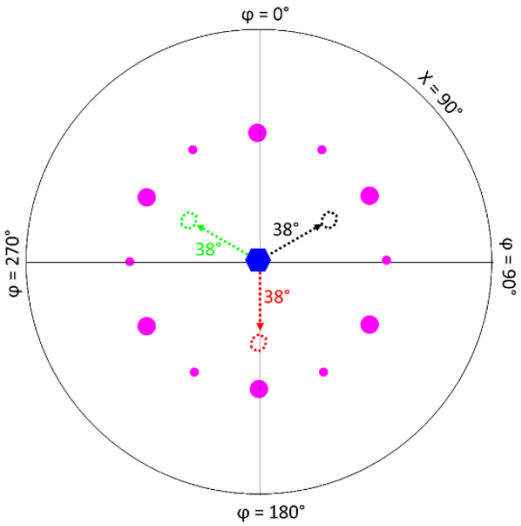

Figure 5 : Illustration de l'inclinaison angulaire des axes [001] pour l'obtention des 3 axes d'axiotaxie. Les cercles magenta représentent les spots de diffraction des plans (012), l'hexagone bleu au centre représente l'axe [001] des cristallites épitaxiées et les hexagones en pointillé représentent les trois axes d'axiotaxie.

Figure 6 représente les anneaux simulés par la rotation des 3 axes d'axiotaxie sur eux-mêmes. Il est à noter que chaque axe donne un grand arc de cercle et un autre plus petit sur le bord opposé de la figure de pôle. La superposition de ces trois simulations avec la figure de pôle expérimentale est représentée sur *Figure 7*. Cette superposition montre la coïncidence des spots de diffraction simulés avec l'enregistrement expérimental confirmant la présence de ces trois axes d'axiotaxie dans l'échantillon de NTO épais de 200 nm.

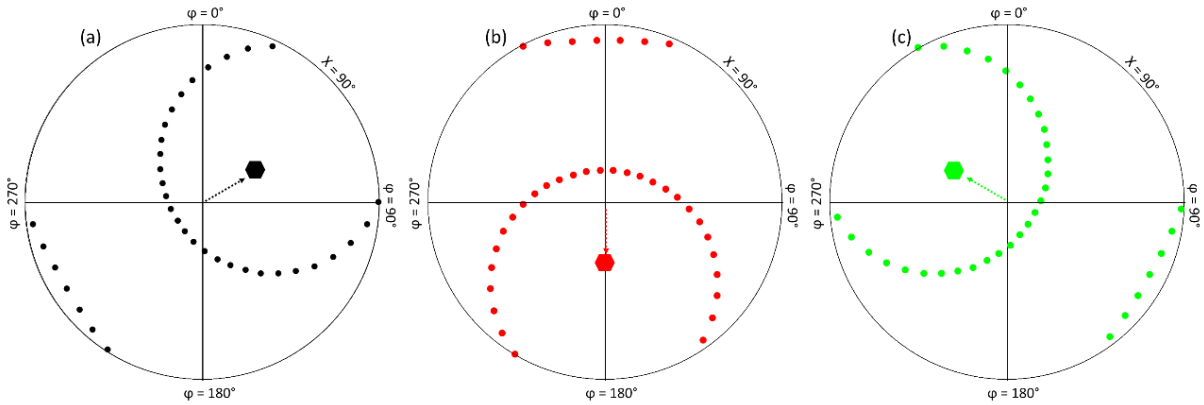

Figure 6 : Simulation des figures de pôles attribuées à chacun des axes d'axiotaxie tilté par rapport au centre de 38° en χ et de (a) 60°, (b) 180° et (c) 300° en φ

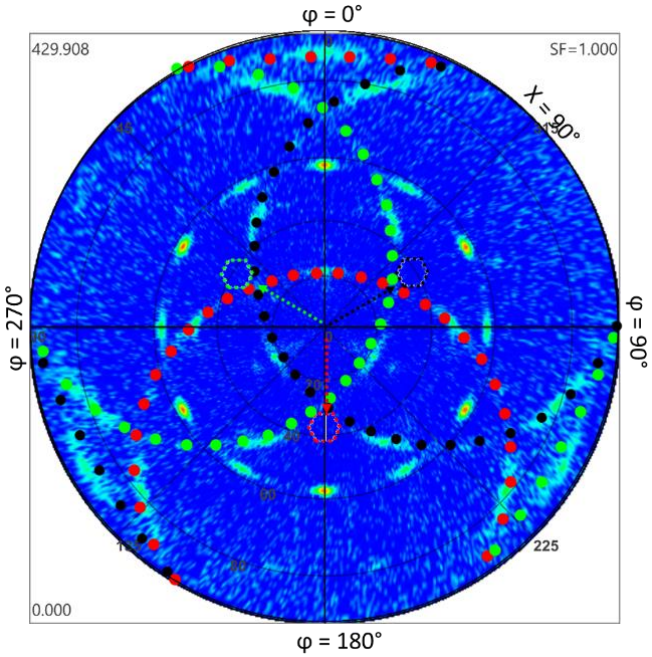

Figure 7 : Superposition de la figure de pôle expérimentale et des simulations de figures de pôles pour les trois axes d'axiotaxie

Les axes d'axiotaxie expliquent l'orientation secondaire (104) qui apparait hors plan dans la couche mince. En effet, tilter l'axe [001] de 38° ramène les plans (104) parallèles à la surface du substrat et sont ainsi détectés en configuration θ-2θ (*Figure 5-5*). L'angle théorique entre les

plans (001) et (104) est de 38,39° (*Figure 8*). Cette croissance axiotaxiale peut donc être provoquée par la superposition des plans (006) et (104) lors de la croissance. En d'autres termes, il existerait une re-croissance de cristallites orientées (001) sur les plans {104} des cristallites principales orientées (001) dont la croissance se fait directement sur les plans terminaux (001) du substrat de saphir C.

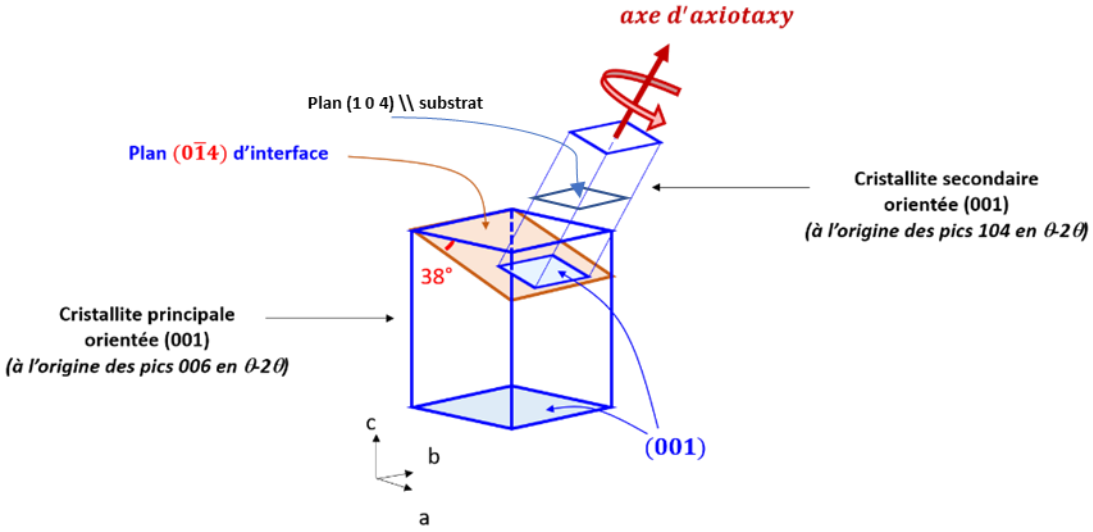

Figure 8 : Schéma de la croissance de cristallites secondaires orientées (001) sur les plans {104} des cristallites principales orientées (001).

La croissance par axiotaxie s'opère lorsque deux plans cristallographiques partagent une direction commune. Les plans {001} et {104} partagent la direction [100] sur laquelle le mismatch est nul. La *Figure 9* met ainsi en évidence des distances interatomiques de 5,02 Å commune aux deux familles de plans selon chaque direction [100]. Selon des critères de symétrie, la croissance des plans (001) ne peut se faire que selon 2 configurations distinctes dans des plans {104}, *i.e.* permettant d'aligner les axes <100> des plans (001) avec ceux des plans {104} (*Figure 10*). Ces deux configurations sont notées variant 1 et variant 2. Le variant 2 est tourné de 60° autour de l'axe [001] par rapport au variant 1. La symétrie d'ordre 3 autour de l'axe [001] donne lieu à trois positions équivalentes pour chaque variant lorsque l'on tourne de 120° autour de cet axe. Cette configuration permet d'expliquer pourquoi nous obtenons dans la figure de pôle expérimentale six taches larges de diffraction et non des cercles continues autours des axes d'axiotaxie (*Figure 2(a)*).

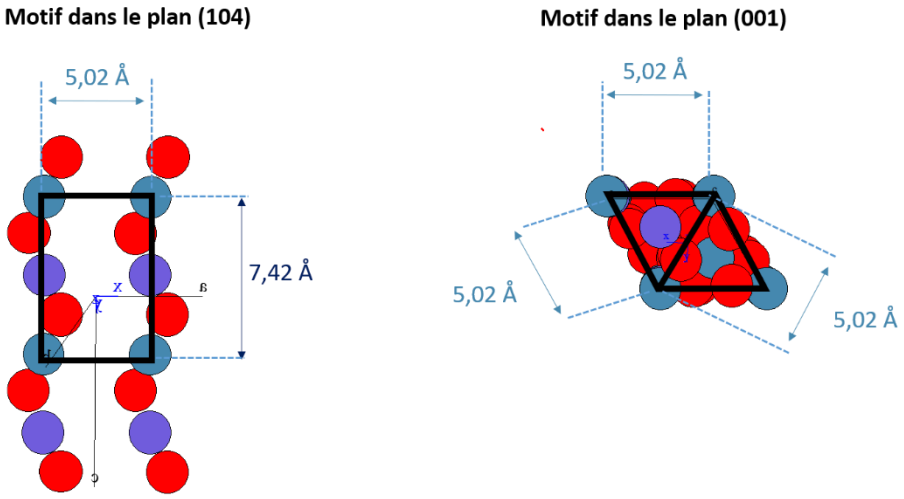

Figure 9 : (b) Motifs des atomes dans les plans {104} et {001} illustrant les mismatch nul pour 3 positions équivalentes tournées de 120° (les Ni, Ti et O sont représentés en bleu, violet et rouge respectivement). On remarque que les plans {104} possèdent un motif de type rectangle et les plans {001} possèdent un motif de type losange (correspondant à la base de la pseudo-maille hexagonale)

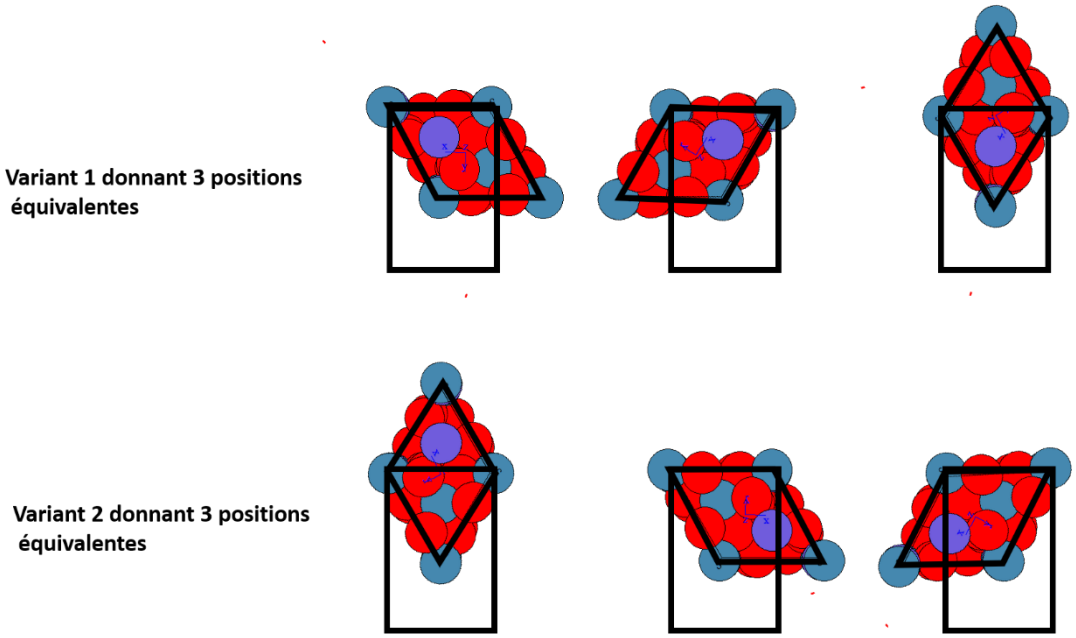

Figure 10 : Schéma des orientations possibles pour la coïncidence des axes <100> entre le motif des plans {104} (motif rectangle) et du plan (001) (motif losange) ainsi que les positions équivalentes pour un variant 1 (3 positions à 120°) et pour un variant 2 tourné de 60° par rapport au variant 1 (3 positions à 120°). (les Ni, Ti et O sont représentés en bleu, violet et rouge respectivement)

(1) Detavernier, C.; Özcan, A. S.; Jordan-Sweet, J.; Stach, E. A.; Tersoff, J.; Ross, F. M.; Lavoie, C. An Off-Normal Fibre-like Texture in Thin Films on Single-Crystal Substrates. Nature 2003, 426 (6967), 641–645. https://doi.org/10.1038/nature02198.

(2) De Schutter, B.; De Keyser, K.; Lavoie, C.; Detavernier, C. Texture in Thin Film Silicides and Germanides: A Review. Appl. Phys. Rev. 2016, 3 (3), 031302. https://doi.org/10.1063/1.4960122.

Références

(1) Astrov, D. N. MAGNETOELECTRIC EFFECT IN CHROMIUM OXIDE. *Sov. Phys. JETP* **1961**, *13* (4), 1035–1041.

(2) Fiebig, M.; Lottermoser, T.; Meier, D.; Trassin, M. The Evolution of Multiferroics. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1* (8), 16046. https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.46.

(3) Aizu, K. Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals. *Phys. Rev. B* **1970**, *2* (3), 754–772. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.754.

(4) Spaldin, N. Find Your Most Interesting Question. *Science* **2015**, *349* (6243), 110–110. https://doi.org/10.1126/science.349.6243.110.

(5) Fennie, C. J. Ferroelectrically Induced Weak Ferromagnetism by Design. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (16), 167203. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.167203.

(6) Dzyaloshinskii, I. E. On the Magneto-Electrical Effect in Antiferromagnets. *J Exptl Theor. Phys USSR* **1959**, *37*, 881–882.

(7) Gao, J.; Jiang, Z.; Zhang, S.; Mao, Z.; Shen, Y.; Chu, Z. Review of Magnetoelectric Sensors. *Actuators* **2021**, *10* (6), 109. https://doi.org/10.3390/act10060109.

(8) Spaldin, N. A.; Fiebig, M. The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics. *Science* **2005**, *309* (5733), 391–392. https://doi.org/10.1126/science.1113357.

(9) Hill, N. A. Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (29), 6694–6709. https://doi.org/10.1021/jp000114x.

(10) Liferovich, R. P.; Mitchell, R. H. Rhombohedral Ilmenite Group Nickel Titanates with Zn, Mg, and Mn: Synthesis and Crystal Structures. *Phys. Chem. Miner.* **2005**, *32* (5–6), 442–449. https://doi.org/10.1007/s00269-005-0020-7.

(11) Posnjak, E.; Barth, Tom. F. W. Notes on Some Structures of the Ilmenite Type. *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **1934**, *88* (1–6). https://doi.org/10.1524/zkri.1934.88.1.271.

(12) Singh, R. S.; Ansari, T. H.; Singh, R. A.; Wanklyn, B. M. Electrical Conduction in NiTiO3 Single Crystals. *Mater. Chem. Phys.* **1995**, *40* (3), 173–177. https://doi.org/10.1016/0254-0584(95)01478-0.

(13) Jacob, K. T.; Saji, V. S.; Reddy, S. N. S. Thermodynamic Evidence for Order–Disorder Transition in NiTiO3. *J. Chem. Thermodyn.* **2007**, *39* (2), 230–235. https://doi.org/10.1016/j.jct.2006.07.016.

(14) Ko, J.; Prewitt, C. T. High-Pressure Phase Transition in MnTiO3 from the Ilmenite to the LiNbO3 Structure. *Phys. Chem. Miner.* **1988**, *15* (4), 355–362. https://doi.org/10.1007/BF00311040.

(15) Boysen, H.; Lerch, M. Order Parameter Coupling and Debye-Waller Factor at the Phase Transition in NiTiO $_3$. *Phase Transit.* **1996**, *59* (1–3), 1–24. https://doi.org/10.1080/01411599608220033.

(16) Aimi, A.; Katsumata, T.; Mori, D.; Fu, D.; Itoh, M.; Kyômen, T.; Hiraki, K.; Takahashi, T.; Inaguma, Y. High-Pressure Synthesis and Correlation between Structure, Magnetic, and Dielectric Properties in LiNbO $_3$ -Type MnMO $_3$ (M = Ti, Sn). *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (13), 6392–6398. https://doi.org/10.1021/ic201006q.

(17) Belik, A. A.; Wuernisha, T.; Kamiyama, T.; Mori, K.; Maie, M.; Nagai, T.; Matsui, Y.; Takayama-Muromachi, E. High-Pressure Synthesis, Crystal Structures, and Properties of Perovskite-like BiAlO $_3$ and Pyroxene-like BiGaO $_3$. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (1), 133–139. https://doi.org/10.1021/cm052020b.

(18) Gilioli, E.; Ehm, L. High Pressure and Multiferroics Materials: A Happy Marriage. *IUCrJ* **2014**, *1* (6), 590–603. https://doi.org/10.1107/S2052252514020569.

(19) Varga, T.; Droubay, T. C.; Kovarik, L.; Nandasiri, M. I.; Shutthanandan, V.; Hu, D.; Kim, B.; Jeon, S.; Hong, S.; Li, Y.; Chambers, S. A. Coupled Lattice Polarization and Ferromagnetism in Multiferroic NiTiO$_3$$ Thin Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (26), 21879–21890. https://doi.org/10.1021/acsami.7b04481.

(20) Bratvold, J. E.; Fjellvåg, H.; Nilsen, O. Phase and Orientation Control of NiTiO3 Thin Films. *Materials* **2019**, *13* (1), 112. https://doi.org/10.3390/ma13010112.

(21) Dzyaloshinsky, I. A Thermodynamic Theory of "Weak" Ferromagnetism of Antiferromagnetics. *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, *4* (4), 241–255. https://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90076-3.

(22) McConnell, J. D. C. E. K. H. Salje. Phase Transitions in Ferroelastic and Co-Elastic Crystals: An Introduction for Mineralogists, Materials Scientists and Physicists. Cambridge 1993. *Mineral. Mag.* **1994**, *58* (390), 176–177. https://doi.org/10.1180/minmag.1994.058.390.22.

(23) Salje, E.; Hoppmann, G. Direct Observation of Ferroelasticity in Pb3(PO4)2 □ Pb3(VO4)2. *Mater. Res. Bull.* **1976**, *11* (12), 1545–1549. https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90107-0.

(24) Salje, E. K. H.; Graeme-Barber, A.; Carpenter, M. A.; Bismayer, U. Lattice Parameters, Spontaneous Strain and Phase Transitions in $Pb_3(PO_4)_2$. *Acta Crystallogr. B* **1993**, *49* (3), 387–392. https://doi.org/10.1107/S0108768192008127.

(25) Wruck, B.; Salje, E. K. H.; Zhang, M.; Abraham, T.; Bismayer, U. On the Thickness of Ferroelastic Twin Walls in Lead Phosphate $Pb_3(PO_4)_2$ an X-Ray Diffraction Study. *Phase Transit.* **1994**, *48* (1–3), 135–148. https://doi.org/10.1080/01411599408200357.

(26) Bismayer, U.; Salje, E.; Joffrin, C. Reinvestigation of the Stepwise Character of the Ferroelastic Phase Transition in Lead Phosphate-Arsenate, Pb3(PO4) 2 -Pb3(AsO4)2. *J. Phys.* **1982**, *43* (9), 1379–1388. https://doi.org/10.1051/jphys:019820043090137900.

(27) Salje, E.; Devarajan, V. Potts Model and Phase Transition in Lead Phosphate $Pb_3(PO_4)_2$. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1981**, *14* (33), L1029–L1035. https://doi.org/10.1088/0022-3719/14/33/001.

(28) Salje, E. K. H. Ferroelastic Materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2012**, *42* (1), 265–283. https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070511-155022.

(29) Schmid, H. Multi-Ferroic Magnetoelectrics. *Ferroelectrics* **1994**, *162* (1), 317–338. https://doi.org/10.1080/00150199408245120.

(30) Eerenstein, W.; Mathur, N. D.; Scott, J. F. Multiferroic and Magnetoelectric Materials. *Nature* **2006**, *442* (7104), 759–765.

(31) Ascher, E.; Rieder, H.; Schmid, H.; Stössel, H. Some Properties of Ferromagnetoelectric Nickel-Iodine Boracite, $Ni_3B_7O_{13}I$. *J. Appl. Phys.* **1966**, *37* (3), 1404–1405. https://doi.org/10.1063/1.1708493.

(32) Nan, C.-W.; Bichurin, M. I.; Dong, S.; Viehland, D.; Srinivasan, G. Multiferroic Magnetoelectric Composites: Historical Perspective, Status, and Future Directions. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103* (3), 031101. https://doi.org/10.1063/1.2836410.

(33) Cohen, R. E.; Krakauer, H. Electronic Structure Studies of the Differences in Ferroelectric Behavior of $Batio_3$ and $PbTiO_3$. *Ferroelectrics* **1992**, *136* (1), 65–83. https://doi.org/10.1080/00150199208016067.

(34) Hur, N.; Park, S.; Sharma, P. A.; Ahn, J. S.; Guha, S.; Cheong, S.-W. Electric Polarization Reversal and Memory in a Multiferroic Material Induced by Magnetic Fields. *Nature* **2004**, *429* (6990), 392–395. https://doi.org/10.1038/nature02572.

(35) Kimura, T.; Goto, T.; Shintani, H.; Ishizaka, K.; Arima, T.; Tokura, Y. Magnetic Control of Ferroelectric Polarization. *Nature* **2003**, *426* (6962), 55–58. https://doi.org/10.1038/nature02018.

(36) Bar'yakhtar, V. G. & Chupis, I. E. Phenomenological Theory of a Ferroelectric Magnet. Sov. Phys. Solid State 10, 2818–2821 (1969).

(37) Khomskii, D. Classifying Multiferroics: Mechanisms and Effects. *Physics* **2009**, *2*, 20. https://doi.org/10.1103/Physics.2.20.

(38) Wang, J. Epitaxial BiFeO3 Multiferroic Thin Film Heterostructures. *Science* **2003**, *299* (5613), 1719–1722. https://doi.org/10.1126/science.1080615.

(39) Ikeda, N.; Ohsumi, H.; Ohwada, K.; Ishii, K.; Inami, T.; Kakurai, K.; Murakami, Y.; Yoshii, K.; Mori, S.; Horibe, Y.; Kitô, H. Ferroelectricity from Iron Valence Ordering in the Charge-Frustrated System LuFe2O4. *Nature* **2005**, *436* (7054), 1136–1138. https://doi.org/10.1038/nature04039.

(40) Ikeda, N.; Kohn, K.; Myouga, N.; Takahashi, E.; Kitôh, H.; Takekawa, S. Charge Frustration and Dielectric Dispersion in $LuFe_2O_4$. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2000**, *69* (5), 1526–1532. https://doi.org/10.1143/JPSJ.69.1526.

(41) Van Aken, B. B.; Palstra, T. T. M.; Filippetti, A.; Spaldin, N. A. The Origin of Ferroelectricity in Magnetoelectric YMnO3. *Nat. Mater.* **2004**, *3* (3), 164–170. https://doi.org/10.1038/nmat1080.

(42) Lilienblum, M.; Lottermoser, T.; Manz, S.; Selbach, S. M.; Cano, A.; Fiebig, M. Ferroelectricity in the Multiferroic Hexagonal Manganites. *Nat. Phys.* **2015**, *11* (12), 1070–1073. https://doi.org/10.1038/nphys3468.

(43) Tokura, Y.; Seki, S.; Nagaosa, N. Multiferroics of Spin Origin. *Rep. Prog. Phys.* **2014**, *77* (7), 076501. https://doi.org/10.1088/0034-4885/77/7/076501.

(44) Deng, C.; Zhang, Y.; Ma, J.; Lin, Y.; Nan, C.-W. Magnetic-Electric Properties of Epitaxial Multiferroic NiFe2O4–BaTiO3 Heterostructure. *J. Appl. Phys.* **2007**, *102* (7), 074114. https://doi.org/10.1063/1.2785818.

(45) Zheng, H.; Wang, J.; Mohaddes-Ardabili, L.; Wuttig, M.; Salamanca-Riba, L.; Schlom, D. G.; Ramesh, R. Three-Dimensional Heteroepitaxy in Self-Assembled BaTiO3–CoFe2O4 Nanostructures. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85* (11), 2035–2037. https://doi.org/10.1063/1.1786653.

(46) Shimakawa, Y.; Azuma, M.; Ichikawa, N. Multiferroic Compounds with Double-Perovskite Structures. *Materials* **2011**, *4* (1), 153–168. https://doi.org/10.3390/ma4010153.

(47) Zhang, G.; Dong, S.; Yan, Z.; Guo, Y.; Zhang, Q.; Yunoki, S.; Dagotto, E.; Liu, J.-M. Multiferroic Properties of CaMn 7 O 12. *Phys. Rev. B* **2011**, *84* (17), 174413. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.174413.

(48) Schlom, D. G.; Chen, L.-Q.; Pan, X.; Schmehl, A.; Zurbuchen, M. A. A Thin Film Approach to Engineering Functionality into Oxides. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91* (8), 2429–2454. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02556.x.

(49) Abadias, G.; Chason, E.; Keckes, J.; Sebastiani, M.; Thompson, G. B.; Barthel, E.; Doll, G. L.; Murray, C. E.; Stoessel, C. H.; Martinu, L. Review Article: Stress in Thin Films and Coatings: Current Status, Challenges, and Prospects. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **2018**, *36* (2), 020801. https://doi.org/10.1116/1.5011790.

(50) George, M.; Coupeau, C.; Colin, J.; Grilhé, J. Mechanical Behaviour of Metallic Thin Films on Polymeric Substrates and the Effect of Ion Beam Assistance on Crack Propagation. *Acta Mater.* **2005**, *53* (2), 411–417. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.09.036.

(51) Haeni, J. H.; Irvin, P.; Chang, W.; Uecker, R.; Reiche, P.; Li, Y. L.; Choudhury, S.; Tian, W.; Hawley, M. E.; Craigo, B.; Tagantsev, A. K.; Pan, X. Q.; Streiffer, S. K.; Chen, L. Q.; Kirchoefer, S. W.; Levy, J.; Schlom, D. G. Room-Temperature Ferroelectricity in Strained SrTiO3. *Nature* **2004**, *430* (7001), 758–761. https://doi.org/10.1038/nature02773.

(52) Lee, J. H.; Fang, L.; Vlahos, E.; Ke, X.; Jung, Y. W.; Kourkoutis, L. F.; Kim, J.-W.; Ryan, P. J.; Heeg, T.; Roeckerath, M.; Goian, V.; Bernhagen, M.; Uecker, R.; Hammel, P. C.; Rabe, K. M.; Kamba, S.; Schubert, J.; Freeland, J. W.; Muller, D. A.; Fennie, C. J.; Schiffer, P.; Gopalan, V.; Johnston-Halperin, E.; Schlom, D. G. A Strong Ferroelectric Ferromagnet Created by Means of Spin–Lattice Coupling. *Nature* **2010**, *466* (7309), 954–958. https://doi.org/10.1038/nature09331.

(53) Laffez, P.; Lebedev, O. I.; Ruello, P.; Desfeux, R.; Banerjee, G.; Capon, F. Evidence of Strain Induced Structural Change in Hetero-Epitaxial $NdNiO_3$ Thin Films with Metal-Insulator Transition. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2004**, *25* (1), 25–31. https://doi.org/10.1051/epjap:2003087.

(54) Sando, D.; Agbelele, A.; Daumont, C.; Rahmedov, D.; Ren, W.; Infante, I. C.; Lisenkov, S.; Prosandeev, S.; Fusil, S.; Jacquet, E.; Carrétéro, C.; Petit, S.; Cazayous, M.; Juraszek, J.; Le Breton, J.-M.; Bellaiche, L.; Dkhil, B.; Barthélémy, A.; Bibes, M. Control of Ferroelectricity and Magnetism in Multi-Ferroic $BiFeO_3$ by Epitaxial Strain. *Philos.*

Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci. **2014**, *372* (2009), 20120438. https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0438.

(55) Fennie, C. J.; Rabe, K. M. Magnetic and Electric Phase Control in Epitaxial EuTiO3 from First Principles. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (26), 267602. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.267602.

(56) Wang, J.; Neaton, J. B.; Zheng, H.; Nagarajan, V.; Ogale, S. B.; Liu, B.; Viehland, D.; Vaithyanathan, V.; Schlom, D. G.; Waghmare, U. V; Spaldin, N. A.; Rabe, K. M.; Wuttig, M.; Ramesh, R. Epitaxial BiFeO3 Multiferroic Thin Film Heterostructures. *Science* **2003**, *299* (5613), 1719–1722. https://doi.org/10.1126/science.1080615.

(57) Kim, H.; Bingham, N. S.; Charipar, N. A.; Piqué, A. Strain Effect in Epitaxial VO_2 Thin Films Grown on Sapphire Substrates Using SnO_2 Buffer Layers. *AIP Adv.* **2017**, *7* (10), 105116. https://doi.org/10.1063/1.5004125.

(58) Torriss, B.; Margot, J.; Chaker, M. Metal-Insulator Transition of Strained SmNiO3 Thin Films: Structural, Electrical and Optical Properties. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 40915. https://doi.org/10.1038/srep40915.

(59) Dos santos-García, A. J.; Solana-Madruga, E.; Ritter, C.; Ávila-Brande, D.; Fabelo, O.; Sáez-Puche, R. Synthesis, Structures and Magnetic Properties of the Dimorphic Mn_2CrSbO_6 Oxide. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (23), 10665–10672. https://doi.org/10.1039/C4DT03849E.

(60) Hossain, A.; Bandyopadhyay, P.; Roy, S. An Overview of Double Perovskites A2B′B″O6 with Small Ions at A Site: Synthesis, Structure and Magnetic Properties. *J. Alloys Compd.* **2018**, *740*, 414–427. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.282.

(61) Momma, K.; Izumi, F. *VESTA 3* for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44* (6), 1272–1276. https://doi.org/10.1107/S0021889811038970.

(62) Baraton, M. I.; Busca, G.; Prieto, M. C.; Ricchiardi, G.; Escribano, V. S. On the Vibrational Spectra and Structure of FeCrO3 and of the Ilmenite-Type Compounds CoTiO3 and NiTiO3. *J. Solid State Chem.* **1994**, *112* (1), 9–14. https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1256.

(63) Busca, G.; Ramis, G.; Piaggio, P. FT Raman and FTlR Studies of Titanias and Metatitanate Powders. *J Chem Soc Faraday Trans* **1994**, *90*, 10.

(64) Liu, X.; Hong, R.; Tian, C. Tolerance Factor and the Stability Discussion of ABO3-Type Ilmenite. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2009**, *20* (4), 323–327. https://doi.org/10.1007/s10854-008-9728-8.

(65) Barth, Tom. F. W.; Posnjak, E. The Crystal Structure of Ilmenite. *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **1934**, *88* (1–6). https://doi.org/10.1524/zkri.1934.88.1.265.

(66) Navrotsky, A. Energetics and Crystal Chemical Systematics among Ilmenite, Lithium Niobate, and Perovskite Structures. *Chem. Mater.* **1998**, *10* (10), 2787–2793. https://doi.org/10.1021/cm9801901.

(67) Rodrigues, R. V.; Muri, E. J. B.; da Cruz, P. C. M.; Marins, A. A. L.; Khan, L. U.; Oliveira, R. M.; Matos, J. R.; Brito, H. F.; Machado, L. C. Thermogravimetric Study on Preparation of NiTiO3 in Different Reaction Times. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2016**, *126* (3), 1499–1505. https://doi.org/10.1007/s10973-016-5836-5.

(68) Hofmeister, A. M. IR Reflectance Spectra of Natural Ilmenite: Comparison with Isostructural Compounds and Calculation of Thermodynamic Properties. *Eur. J. Mineral.* **1993**, *5* (2), 281–296. https://doi.org/10.1127/ejm/5/2/0281.

(69) Ruiz-Preciado, M. A.; Bulou, A.; Makowska-Janusik, M.; Gibaud, A.; Morales-Acevedo, A.; Kassiba, A. Nickel Titanate ($NiTiO_3$) Thin Films: RF-Sputtering Synthesis and Investigation of Related Features for Photocatalysis. *CrystEngComm* **2016**, *18* (18), 3229–3236. https://doi.org/10.1039/C6CE00306K.

(70) Inaguma, Y.; Yoshida, M.; Tsuchiya, T.; Aimi, A.; Tanaka, K.; Katsumata, T.; Mori, D. High-Pressure Synthesis of Novel Lithium Niobate-Type Oxides. *J. Phys. Conf. Ser.* **2010**, *215*, 012131. https://doi.org/10.1088/1742-6596/215/1/012131.

(71) Megaw, H. D. A Note on the Structure of Lithium Niobate, LiNbO3. *Acta Crystallogr. A* **1968**, *24* (6), 583–588. https://doi.org/10.1107/S0567739468001282.

(72) Weis, R. S.; Gaylord, T. K. Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure. *Appl. Phys. Solids Surf.* **1985**, *37* (4), 191–203. https://doi.org/10.1007/BF00614817.

(73) Fujita, K.; Kawamoto, T.; Yamada, I.; Hernandez, O.; Hayashi, N.; Akamatsu, H.; Lafargue-Dit-Hauret, W.; Rocquefelte, X.; Fukuzumi, M.; Manuel, P.; Studer, A. J.; Knee, C. S.; Tanaka, K. $LiNbO_3$ -Type $InFeO_3$: Room-Temperature Polar Magnet without Second-Order Jahn–Teller Active Ions. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (18), 6644–6655. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02783.

(74) Abrahams, S. C.; Reddy, J. M.; Bernstein, J. L. Ferroelectric Lithium Niobate. 3. Single Crystal X-Ray Diffraction Study at 24°C. *J. Phys. Chem. Solids* **1966**, *27* (6–7), 997–1012. https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90072-2.

(75) Shiozaki, Y.; Mitsui, T. Powder Neutron Diffraction Study of LiNbO3. *J. Phys. Chem. Solids* **1963**, *24* (8), 1057–1061. https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90012-X.

(76) Bartasyte, A.; Margueron, S.; Baron, T.; Oliveri, S.; Boulet, P. Toward High-Quality Epitaxial $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ Thin Films for Acoustic and Optical Applications. *Adv. Mater. Interfaces* **2017**, *4* (8), 1600998. https://doi.org/10.1002/admi.201600998.

(77) Gopalan, V.; Dierolf, V.; Scrymgeour, D. A. Defect–Domain Wall Interactions in Trigonal Ferroelectrics. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2007**, *37* (1), 449–489. https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.37.052506.084247.

(78) Li, M.-R.; Walker, D.; Retuerto, M.; Sarkar, T.; Hadermann, J.; Stephens, P. W.; Croft, M.; Ignatov, A.; Grams, C. P.; Hemberger, J.; Nowik, I.; Halasyamani, P. S.; Tran, T. T.; Mukherjee, S.; Dasgupta, T. S.; Greenblatt, M. Polar and Magnetic Mn_2FeMO_6 (M=Nb, Ta) with $LiNbO_3$ -Type Structure: High-Pressure Synthesis. *Angew. Chem.* **2013**, *125* (32), 8564–8568. https://doi.org/10.1002/ange.201302775.

(79) Han, Y.; Zhu, C.; Peng, Y.; Li, S.; Wu, M.; Zhao, S.; Deng, Z.; Jin, C.; Du, W.; Walker, D.; Li, M.-R. Above-Room-Temperature $LiNbO_3$ -Type Polar Magnet Stabilized by Chemical and Physical Pressure. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (4), 1618–1626. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b05051.

(80) Kawamoto, T.; Fujita, K.; Yamada, I.; Matoba, T.; Kim, S. J.; Gao, P.; Pan, X.; Findlay, S. D.; Tassel, C.; Kageyama, H.; Studer, A. J.; Hester, J.; Irifune, T.; Akamatsu, H.; Tanaka, K. Room-Temperature Polar Ferromagnet $ScFeO_3$ Transformed from a High-Pressure Orthorhombic Perovskite Phase. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (43), 15291–15299. https://doi.org/10.1021/ja507958z.

(81) Li, M.-R.; Adem, U.; McMitchell, S. R. C.; Xu, Z.; Thomas, C. I.; Warren, J. E.; Giap, D. V.; Niu, H.; Wan, X.; Palgrave, R. G.; Schiffmann, F.; Cora, F.; Slater, B.; Burnett, T. L.; Cain, M. G.; Abakumov, A. M.; van Tendeloo, G.; Thomas, M. F.; Rosseinsky, M. J.; Claridge, J. B. A Polar Corundum Oxide Displaying Weak Ferromagnetism at Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (8), 3737–3747. https://doi.org/10.1021/ja208395z.

(82) Inaguma, Y.; Yoshida, M.; Katsumata, T. A Polar Oxide ZnSnO3 with a LiNbO3-Type Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (21), 6704–6705. https://doi.org/10.1021/ja801843v.

(83) Benedek, N. A.; Fennie, C. J. Why Are There So Few Perovskite Ferroelectrics? *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (26), 13339–13349. https://doi.org/10.1021/jp402046t.

(84) Son, J. Y.; Lee, G.; Jo, M.-H.; Kim, H.; Jang, H. M.; Shin, Y.-H. Heteroepitaxial Ferroelectric ZnSnO3 Thin Film. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (24), 8386–8387. https://doi.org/10.1021/ja903133n.

(85) Datta, A.; Mukherjee, D.; Kons, C.; Witanachchi, S.; Mukherjee, P. Evidence of Superior Ferroelectricity in Structurally Welded ZnSnO3 Nanowire Arrays. *Small* **2014**, *10* (20), 4093–4099. https://doi.org/10.1002/smll.201401249.

(86) Mukherjee, D.; Datta, A.; Kons, C.; Hordagoda, M.; Witanachchi, S.; Mukherjee, P. Intrinsic Anomalous Ferroelectricity in Vertically Aligned LiNbO3-Type ZnSnO3 Hybrid Nanoparticle-Nanowire Arrays. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105* (21), 212903. https://doi.org/doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.4902557.

(87) Son, J. Y.; Lee, G.; Jo, M.-H.; Kim, H.; Jang, H. M.; Shin, Y.-H. Heteroepitaxial Ferroelectric $ZnSnO_3$ Thin Film. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (24), 8386–8387. https://doi.org/10.1021/ja903133n.

(88) Hsiao, C.-Y.; Shih, C.-F.; Chien, C.-H.; Huang, C.-L. Textured Magnesium Titanate as Gate Oxide for GaN-Based Metal-Oxide-Semiconductor Capacitor: Rapid Communications of the American Ceramic Society. *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, *94* (4), 1005–1007. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04439.x.

(89) Li, T.; Wang, C. C.; Lei, C. M.; Sun, X. H.; Wang, G. J.; Liu, L. N. Conductivity Relaxation in NiTiO3 at High Temperatures. *Curr. Appl. Phys.* **2013**, *13* (8), 1728–1731. https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.07.002.

(90) Dey, K.; Sauerland, S.; Werner, J.; Skourski, Y.; Abdel-Hafiez, M.; Bag, R.; Singh, S.; Klingeler, R. Magnetic Phase Diagram and Magnetoelastic Coupling of NiTiO 3. *Phys. Rev. B* **2020**, *101* (19), 195122. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.195122.

(91) de Korte, P. H. M.; Blasse, G. Water Photoelectrolysis Using Nickel Titanate and Niobate as Photoanodes. *J. Solid State Chem.* **1982**, *44* (2), 150–155. https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90359-0.

(92) Salvador, P.; Gutierrez, C.; Goodenough, J. B. Photoresponse of *n* -type Semiconductor $NiTiO_3$. *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40* (2), 188–190. https://doi.org/10.1063/1.93003.

(93) Fennie, C. J. Ferroelectrically Induced Weak-Ferromagnetism in a Single-Phase Multiferroic by Design. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (16), 167203. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.167203.

(94) Fennie, C. J. Ferroelectrically Induced Weak Ferromagnetism by Design. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (16), 167203. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.167203.

(95) Ederer, C.; Fennie, C. J. Electric-Field Switchable Magnetization via the Dzyaloshinskii–Moriya Interaction: FeTiO $_3$ versus BiFeO $_3$. *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20* (43), 434219. https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/43/434219.

(96) Ming, L. C.; Kim, Y.-H.; Uchida, T.; Wang, Y.; Rivers, M. In Situ X-Ray Diffraction Study of Phase Transitions of FeTiO $_3$ at High Pressures and Temperatures Using a Large-Volume Press and Synchrotron Radiation. *Am. Mineral.* **2006**, *91* (1), 120–126. https://doi.org/10.2138/am.2006.1930.

(97) Varga, T.; Kumar, A.; Vlahos, E.; Denev, S.; Park, M.; Hong, S.; Sanehira, T.; Wang, Y.; Fennie, C. J.; Streiffer, S. K.; Ke, X.; Schiffer, P.; Gopalan, V.; Mitchell, J. F. Coexistence of Weak Ferromagnetism and Ferroelectricity in the High Pressure LiNbO 3 -Type Phase of FeTiO 3. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103* (4), 047601. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.047601.

(98) Lin, Y.-J.; Chang, Y.-H.; Yang, W.-D.; Tsai, B.-S. Synthesis and Characterization of Ilmenite NiTiO3 and CoTiO3 Prepared by a Modified Pechini Method. *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352* (8), 789–794. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.001.

(99) Yang, B.; Bai, X.; Wang, J.; Fang, M.; Wu, X.; Liu, Y.; Huang, Z.; Lao, C.-Y.; Min, X. Photocatalytic Performance of NiO/NiTiO3 Composite Nanofiber Films. *Catalysts* **2019**, *9* (6), 561. https://doi.org/10.3390/catal9060561.

(100) Shu, X.; He, J.; Chen, D. Visible-Light-Induced Photocatalyst Based on Nickel Titanate Nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (14), 4750–4753. https://doi.org/10.1021/ie071619d.

(101) Diab, K. R.; El-Maghrabi, H. H.; Nada, A. A.; Youssef, A. M.; Hamdy, A.; Roualdes, S.; Abd El-Wahab, S. Facile Fabrication of NiTiO3/Graphene Nanocomposites for Photocatalytic Hydrogen Generation. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2018**, *365*, 86–93. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.07.040.

(102) Chellasamy, V.; Thangadurai, P. Structural and Electrochemical Investigations of Nanostructured NiTiO3 in Acidic Environment. *Front. Mater. Sci.* **2017**, *11* (2), 162–170. https://doi.org/10.1007/s11706-017-0380-1.

(103) Moghtada, A.; Shahrouzianfar, A.; Ashiri, R. Facile Synthesis of NiTiO 3 Yellow Nano-Pigments with Enhanced Solar Radiation Reflection Efficiency by an Innovative One-Step Method at Low Temperature. *Dyes Pigments* **2017**, *139*, 388–396. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.12.044.

(104) Bamzai, K. K.; Gupta, V.; Kotru, P. N.; Wanklyn, B. M. Dielectric and A.C Conductivity Behaviour of Flux Grown Nickel Titanate ($NiTiO_3$) Crystal. *Ferroelectrics* **2011**, *413* (1), 328–341. https://doi.org/10.1080/00150193.2011.531217.

(105) Harada, J. K.; Balhorn, L.; Hazi, J.; Kemei, M. C.; Seshadri, R. Magnetodielectric Coupling in the Ilmenites M TiO 3 (M = Co , Ni). *Phys. Rev. B* **2016**, *93* (10), 104404. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.104404.

(106) Anjana, P. S.; Sebastian, M. T. Synthesis, Characterization, and Microwave Dielectric Properties of ATiO3 (A=Co, Mn, Ni) Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89* (7), 2114–2117. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01004.x.

(107) Yoshimatsu, K.; Mashiko, H.; Umezawa, N.; Horiba, K.; Kumigashira, H.; Ohtomo, A. Electronic Structures and Photoanodic Properties of Ilmenite-Type *M* TiO_3 Epitaxial Films (*M* = Mn, Fe, Co, Ni). *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (34), 18717–18724. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06076.

(108) Varga, T.; Droubay, T. C.; Bowden, M. E.; Nachimuthu, P.; Shutthanandan, V.; Bolin, T. B.; Shelton, W. A.; Chambers, S. A. Epitaxial Growth of NiTiO3 with a Distorted Ilmenite Structure. *Thin Solid Films* **2012**, *520* (17), 5534–5541. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.04.060.

(109) Varga, T.; Droubay, T. C.; Bowden, M. E.; Colby, R. J.; Manandhar, S.; Shutthanandan, V.; Hu, D.; Kabius, B. C.; Apra, E.; Shelton, W. A.; Chambers, S. A. Coexistence of Weak Ferromagnetism and Polar Lattice Distortion in Epitaxial $NiTiO_3$ Thin Films of the $LiNbO_3$-Type Structure. *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* **2013**, *31* (3), 030603. https://doi.org/10.1116/1.4801664.

(110) Varga, T.; Droubay, T. C.; Bowden, M. E.; Stephens, S. A.; Manandhar, S.; Shutthanandan, V.; Colby, R. J.; Hu, D.; Shelton, W. A.; Chambers, S. A. Strain-Dependence of the Structure and Ferroic Properties of Epitaxial Ni1−xTi1−yO3 Thin Films Grown on Sapphire Substrates. *Thin Solid Films* **2015**, *578*, 113–123. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.02.016.

(111) Varga, T.; Droubay, T. C.; Bowden, M. E.; Kovarik, L.; Hu, D.; Chambers, S. A. Strain-Dependence of the Structure and Ferroic Properties of Epitaxial $NiTiO_3$ Thin Films

Grown on Different Substrates. *Adv. Condens. Matter Phys.* **2015**, *2015*, 1–9. https://doi.org/10.1155/2015/493045.

(112) Varga, T.; Droubay, T. C.; Kovarik, L.; Hu, D.; Chambers, S. A. Controlling the Structure and Ferroic Properties of Strained Epitaxial NiTiO3 Thin Films on Sapphire by Post-Deposition Annealing. *Thin Solid Films* **2018**, *662*, 47–53. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.07.030.

(113) Varga, T.; Droubay, T. C.; Kovarik, L.; Nandasiri, M. I.; Shutthanandan, V.; Hu, D.; Kim, B.; Jeon, S.; Hong, S.; Li, Y.; Chambers, S. A. Coupled Lattice Polarization and Ferromagnetism in Multiferroic $NiTiO_3$ Thin Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (26), 21879–21890. https://doi.org/10.1021/acsami.7b04481.

(114) RENOU, G. Dépôt de Films Nanométriques En Pulvérisation Cathodique Radiofréquence. *Techniques de l'ingénieur Nanosciences et nanotechnologies*, 2006, *base documentaire : TIP155WEB.* https://doi.org/10.51257/a-v1-nm610.

(115) Thornton, J. A. Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on the Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings. *J. Vac. Sci. Technol.* **1974**, *11* (4), 666–670. https://doi.org/10.1116/1.1312732.

(116) Reichelt, K. Nucleation and Growth of Thin Films. *Vacuum* **1988**, *38* (12), 1083–1099. https://doi.org/10.1016/0042-207X(88)90004-8.

(117) Simon, Q. Croissance et Caractérisations de Couches Minces Ferroélectriques de $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ Pour Des Applications Hyperfréquences : Contribution à La Diminution Des Pertes Diélectriques. PhD Thesis, 2009.

(118) Arthur, J. R. Molecular Beam Epitaxy. *Surf. Sci.* **2002**, *500* (1–3), 189–217. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01525-4.

(119) Ohring, M. *The Materials Science of Thin Films*; Academic Press: Boston, 1992.

(120) *X-Ray and Neutron Reflectivity*; Daillant, J., Gibaud, A., Eds.; Beiglböck, W., Ehlers, J., Hepp, K., Weidenmüller, H. A., Beig, R., Domcke, W., Englert, B.-G., Frisch, U., Hänggi, P., Hasinger, G., Hillebrandt, W., Jaffe, R. L., Janke, W., Löhneysen, H. von, Mangano, M., Raimond, J.-M., Sornette, D., Theisen, S., Weise, W., Zittartz, J., Guinea, F., Vollhardt, D., Series Eds.; Lecture Notes in Physics; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2009; Vol. 770. https://doi.org/10.1007/978-3-540-88588-7.

(121) Parratt, L. G. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. *Phys. Rev.* **1954**, *95* (2), 359–369. https://doi.org/10.1103/PhysRev.95.359.

(122) Mocuta, C.; Stanescu, S.; Gallard, M.; Barbier, A.; Dawiec, A.; Kedjar, B.; Leclercq, N.; Thiaudiere, D. Fast X-Ray Reflectivity Measurements Using an X-Ray Pixel Area Detector at the DiffAbs Beamline, Synchrotron SOLEIL. *J. Synchrotron Radiat.* **2018**, *25* (1), 204–213. https://doi.org/10.1107/S1600577517015703.

(123) Sediri, A.; Zaghrioui, M.; Barichard, A.; Autret, C.; Negulescu, B.; Del Campo, L.; Echegut, P.; Laffez, P. Growth of Polycrystalline Pr2NiO4+δ Coating on Alumina Substrate by RF Magnetron Co-Sputtering from Composite Targets. *Thin Solid Films* **2016**, *600*, 131–135. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.01.023.

(124) Laffez, P.; Simon, Q.; Kikuchi, Y.; Retoux, R.; Giovannelli, F.; Yamamoto, A. Growth of Polycrystalline $Pr_4Ni_3O_{10}$ Thin Films for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell Cathode by Radio Frequency Magnetron Co-Sputtering. *Thin Solid Films* **2020**, *693*, 137705. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137705.

(125) Priestland, C.; Hersee, S. D. The Effects of Pressure on the Deposition Rate in Rf Sputtering Processes. *Vacuum* **1972**, *22* (3), 103–106. https://doi.org/10.1016/0042-207X(72)90468-X.

(126) Bellam, J. B.; Ruiz-Preciado, M. A.; Edely, M.; Szade, J.; Jouanneaux, A.; Kassiba, A. H. Visible-Light Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped NiTiO $_3$$ Thin Films Prepared by a Co-Sputtering Process. *RSC Adv.* **2015**, *5* (14), 10551–10559. https://doi.org/10.1039/C4RA12516A.

(127) Salhi, M.; Abaidia, S. E. K.; Mammeri, S.; Bouaouina, B. Sputter Deposition of Titanium and Nickel Thin Films in Radio Frequency Magnetron Discharge Characterized by Optical Emission Spectroscopy and by Rutherford Backscattering Spectrometry. *Thin Solid Films* **2017**, *629*, 22–27. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.03.032.

(128) Helmer, J. C.; Wickersham, C. E. Pressure Effects in Planar Magnetron Sputter Deposition. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **1986**, *4* (3), 408–412. https://doi.org/10.1116/1.573892.

(129) International Centre for Diffraction Data PDF Card N°00-005-0565.

(130) International Centre for Diffraction Data PDF Card N°06-046-1212.

(131) Ballirano, P.; Caminiti, R. Rietveld Refinements on Laboratory Energy Dispersive X-Ray Diffraction (EDXD) Data. *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, *34* (6), 757–762. https://doi.org/10.1107/S0021889801014728.

(132) International Centre for Diffraction Data PDF Card N°00-047-1049.

(133) Zeng, C. L.; Li, M. C.; Liu, G. Q.; Wu, W. T. Air Oxidation of Ni–Ti Alloys at 650–850°C. 14. https://doi.org/10.1023/A:1016020709500.

(134) International Centre for Diffraction Data PDF Card N°00-012-0708.

(135) Bellam, J. B.; Jouanneaux, A.; Subramaniam, V.; Kassiba, A. H. Statistical Experimental Design to Optimize RF-Sputtered $NiTiO_3$ Thin Films. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2020**. https://doi.org/10.1007/s10854-020-02940-8.

(136) Ruiz-Preciado, M. A.; Bulou, A.; Makowska-Janusik, M.; Gibaud, A.; Morales-Acevedo, A.; Kassiba, A. Nickel Titanate ($NiTiO_3$) Thin Films: RF-Sputtering Synthesis and Investigation of Related Features for Photocatalysis. *CrystEngComm* **2016**, *18* (18), 3229–3236. https://doi.org/10.1039/C6CE00306K.

(137) Goldman, D. B. Mechanism and Kinetics of Reactions in the System Ni-Ti-O. *J. Am. Ceram. Soc.* **1983**, *66* (11), 811–814. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb10568.x.

(138) Anders, A. A Structure Zone Diagram Including Plasma-Based Deposition and Ion Etching. *Thin Solid Films* **2010**, *518* (15), 4087–4090. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.10.145.

(139) Lotgering, F. K. Topotactical Reactions with Ferrimagnetic Oxides Having Hexagonal Crystal Structures—I. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, *9* (2), 113–123. https://doi.org/10.1016/0022-1902(59)80070-1.

(140) Li, L.; Zhang, C.; Yuan, Z.; Liu, Z.; Li, C. Selectivity of Benzyl Hydroxamic Acid in the Flotation of Ilmenite. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 886. https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00886.

(141) Ribeiro, R. A. P.; Andrés, J.; Longo, E.; Lazaro, S. R. Magnetism and Multiferroic Properties at $MnTiO_3$ Surfaces: A DFT Study. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *452*, 463–472. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.067.

(142) Sun, W.; Ageh, V.; Mohseni, H.; Scharf, T. W.; Du, J. Experimental and Computational Studies on Stacking Faults in Zinc Titanate. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104* (24), 241903. https://doi.org/10.1063/1.4883747.

(143) Ruiz-Preciado, M. A.; Bulou, A.; Makowska-Janusik, M.; Gibaud, A.; Morales-Acevedo, A.; Kassiba, A. Nickel Titanate ($NiTiO_3$) Thin Films: RF-Sputtering Synthesis and Investigation of Related Features for Photocatalysis. *CrystEngComm* **2016**, *18* (18), 3229–3236. https://doi.org/10.1039/C6CE00306K.

(144) Chettab, M.; Simon, Q.; Zaghrioui, M.; Autret-Lambert, C.; Laffez, P. Influence of Sputtering Conditions and Annealing Parameters on Structure and Morphology of NiTiO3 Ilmenite Thin Films. *Thin Solid Films* **2020**, *714*, 138384. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138384.

(145) Zaumseil, P. High-Resolution Characterization of the Forbidden Si 200 and Si 222 Reflections. *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48* (2), 528–532. https://doi.org/10.1107/S1600576715004732.

(146) Varga, T.; Droubay, T. C.; Bowden, M. E.; Nachimuthu, P.; Shutthanandan, V.; Bolin, T. B.; Shelton, W. A.; Chambers, S. A. Epitaxial Growth of NiTiO3 with a Distorted Ilmenite Structure. *Thin Solid Films* **2012**, *520* (17), 5534–5541. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.04.060.

(147) Bellam, J. B.; Ruiz-Preciado, M. A.; Edely, M.; Szade, J.; Jouanneaux, A.; Kassiba, A. H. Visible-Light Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped $NiTiO_3$ Thin Films Prepared by a Co-Sputtering Process. *RSC Adv.* **2015**, *5* (14), 10551–10559. https://doi.org/10.1039/C4RA12516A.

(148) Marchet, P.; Champeaux, C.; Mercurio, J. P.; Frit, B.; Catherinot, A. Pulsed Laser Deposition of YBa2Cu3O7−x Superconducting Thin Films: Correlation between Preparation Conditions and Structural and Electrical Properties. *J. Alloys Compd.* **1993**, *195*, 207–210. https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90721-X.

(149) Anandan, S.; Lana-Villarreal, T.; Wu, J. J. Sonochemical Synthesis of Mesoporous $NiTiO_3$ Ilmenite Nanorods for the Catalytic Degradation of Tergitol in Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (11), 2983–2990. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00027.

(150) Sakamoto, K.; Hayashi, F.; Sato, K.; Hirano, M.; Ohtsu, N. XPS Spectral Analysis for a Multiple Oxide Comprising NiO, TiO2, and NiTiO3. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *526*, 146729. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146729.

(151) Ohtsu, N.; Sakamoto, K.; Hirano, Y.; Yamane, M. XPS Analysis of a Heat-Treated NiTi Surface for Elucidating Ni Segregation Phenomena: XPS Analysis of a Heat-Treated NiTi Surface. *Surf. Interface Anal.* **2016**, *48* (7), 488–492. https://doi.org/10.1002/sia.5990.

(152) Ruiz Preciado, M. A.; Kassiba, A.; Morales-Acevedo, A.; Makowska-Janusik, M. Vibrational and Electronic Peculiarities of $NiTiO_3$ Nanostructures Inferred from First Principle Calculations. *RSC Adv.* **2015**, *5* (23), 17396–17404. https://doi.org/10.1039/C4RA16400H.

(153) Cheng, J.; Liu, P.; Peng, T.; Liu, Q.; Chen, W.; Liu, B.; Yuan, Y.; Zhang, W.; Song, F.; Gu, J.; Zhang, D. Mechanically Alloyed NiTiO $_3$ /Transition Metal Heterostructures: Introducing Oxygen Vacancies for Exceptionally Enhanced Hydrogen Evolution Reaction Activity. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (30), 14908–14914. https://doi.org/10.1039/D0TA05030J.

(154) Barth, Tom. F. W.; Posnjak, E. The Crystal Structure of Ilmenite. *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **1934**, *88* (1–6). https://doi.org/10.1524/zkri.1934.88.1.265.

(155) Nabulsi, F. Implications for LEDs of the Shift to Large-Diameter Sapphire Wafers. **2015**, *10* (3), 4.

(156) Varga, T. Controlling the Structure and Ferroic Properties of Strained Epitaxial NiTiO3 Thin Films on Sapphire by Post-Deposition Annealing. *Thin Solid Films* **2018**, 7.

(157) Varga, T.; Droubay, T. C.; Bowden, M. E.; Colby, R. J.; Manandhar, S.; Shutthanandan, V.; Hu, D.; Kabius, B. C.; Apra, E.; Shelton, W. A.; Chambers, S. A. Coexistence of Weak Ferromagnetism and Polar Lattice Distortion in Epitaxial NiTiO $_3$\$ Thin Films of the LiNbO $_3$\$ -Type Structure. *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* **2013**, *31* (3), 030603. https://doi.org/10.1116/1.4801664.

(158) Reader, T. M.; Hanke, U.; Halvorsen, E.; Grande, T. A Unified Approach for the Calculation of In-Plane Dielectric Constant of Films with Interdigitated Electrodes. *Smart Mater. Struct.* **2020**, *29* (11), 115039. https://doi.org/10.1088/1361-665X/abb4b9.

(159) Nadaud, K.; Borderon, C.; Renoud, R.; Gundel, H. W. Effect of Manganese Doping of BaSrTiO $_3$ on Diffusion and Domain Wall Pinning. *J. Appl. Phys.* **2015**, *117* (8), 084104. https://doi.org/10.1063/1.4913694.

(160) Gautier, B.; Bornand, V. Nanoscale Observation of the Distribution of the Polarization Orientation of Ferroelectric Domains in Lithium Niobate Thin Films. *Thin Solid Films* **2006**, *515* (4), 1592–1596. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.05.051.

(161) Detavernier, C.; Özcan, A. S.; Jordan-Sweet, J.; Stach, E. A.; Tersoff, J.; Ross, F. M.; Lavoie, C. An Off-Normal Fibre-like Texture in Thin Films on Single-Crystal Substrates. *Nature* **2003**, *426* (6967), 641–645. https://doi.org/10.1038/nature02198.

(162) De Schutter, B.; De Keyser, K.; Lavoie, C.; Detavernier, C. Texture in Thin Film Silicides and Germanides: A Review. *Appl. Phys. Rev.* **2016**, *3* (3), 031302. https://doi.org/10.1063/1.4960122.

Meriem CHETTAB

Exploration en couches minces de nouveaux oxydes multi-ferroïques à base de titanates de nickel $NiTiO_3$

Résumé en français

Le titane de nickel $NiTiO_3$ peut adopter sous haute pression ou forte contrainte la structure non centrosymétrique type-$LiNbO_3$ (LN). Cette structure permet la coexistence d'ordres ferroïques ainsi que la potentielle présence d'un couplage magnéto-électrique robuste. Dans ce contexte, des couches minces de $NiTiO_3$ ont été déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence sur différents substrats (Silicium et saphir d'orientations différentes), l'objectif étant de tirer profit des contraintes résultantes de la structuration en couches minces et des contraintes épitaxiales pour stabiliser la structure LN.

Les relations entre les conditions de synthèse et les propriétés structurales ont été démontrées. La croissance des films peut être aléatoire, texturée ou épitaxiée. Le passage de la phase contrainte type-$LiNbO_3$ à la phase relaxée type ilménite est corrélé à la diminution des contraintes dans le plan du substrat. Enfin, changer l'orientation cristallographique du substrat permet aussi de manipuler l'orientation de la couche et par conséquent les axes cristallographiques correspondants aux axes de polarisation et d'aimantation de $NiTO_3$ en structure type-LN.

Mots clés : Couches minces, oxydes, pulvérisation cathodique, épitaxie, titanates de nickel

Résumé en anglais

Nickel titanium $NiTiO_3$ can adopt, under high pressure or high stress the non-centrosymmetric structure of $LiNbO_3$ (LN). This structure allows the coexistence of ferroic orders as well as the presence of a robust magneto-electric coupling. In this context, thin films of $NiTiO_3$ were deposited by radiofrequency sputtering on different substrates (silicon and sapphire of different orientation), the objective is to induce stresses resulting from the thin film deposition and epitaxial stresses to stabilize the LN-structure.

The relationships between synthesis conditions and structural properties have been demonstrated. Film growth can adopt random, textured or epitaxial orientation. The transition from the $LiNbO_3$-type strained phase to the ilmenite-type relaxed phase is correlated with the decrease in stresses. Finally, changing the crystallographic orientation of the substrate also makes it possible to manipulate the orientation of the layer and consequently the crystallographic axes corresponding to the axes of polarization and magnetization of $NiTO_3$ in LN-type structure.

Keywords: Thin films, oxides, sputtering, epitaxy, nickel titanates