



**HAL**  
open science

# Etude de nouveaux matériaux : Films minces perovskites oxynitrures, de la photocatalyse à la microélectronique

Ahmed Ziani

## ► To cite this version:

Ahmed Ziani. Etude de nouveaux matériaux : Films minces perovskites oxynitrures, de la photocatalyse à la microélectronique. Matière Condensée [cond-mat]. Université Européenne de Bretagne, 2009. Français. NNT: . tel-00441375

**HAL Id: tel-00441375**

**<https://theses.hal.science/tel-00441375>**

Submitted on 15 Dec 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne*

pour le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*Mention : Electronique*

**Ecole doctorale MATISSE**

présentée par

**Ahmed ZIANI**

préparée à l'unité de recherche (UMR 6164 - IETR)  
Institut d'Electronique et Télécommunications de Rennes  
UFR Structure et propriétés de la matière

---

**Etude de nouveaux  
matériaux : Films  
minces perovskites  
oxynitrures, de la  
photocatalyse à la  
microélectronique**

**Thèse soutenue à Saint-Brieuc  
le 25 septembre 2009**

devant le jury composé de :

**Amparo FUERTES-MIQUEL**  
Professeur, CSIC Barcelone / *Rapporteur*

**Hartmut GUNDEL**  
Professeur, IREENA Nantes / *Rapporteur*

**Maryline GUILLOUX-VIRY**  
Professeur, SCR Rennes / *Examineur*

**Jean-Claude CARRU**  
Professeur, LEMCEL Calais / *Examineur*

**Valérie VIGNERAS-LEFEBVRE**  
Professeur, IMS Bordeaux / *Invité*

**Christophe DELAVEAUD**  
Docteur -Ingénieur, CEA - LETI Grenoble / *Invité*

**Franck TESSIER**  
Chargé de Recherche, SCR Rennes / *Invité*

**Aïa SHARAIHA**  
Professeur, IETR Rennes / *Directeur de thèse*

**Claire LE PAVEN-THIVET**  
MCF, IETR Rennes / *Co-directeur de thèse*



## REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce manuscrit, sont le fruit de trois ans et demi de thèse. C'est avec émotion que je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à l'aboutissement de ce travail. Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai eu le plaisir d'échanger, de travailler, d'avancer et d'évoluer...

Je veux tout d'abord exprimer toute ma gratitude à l'ensemble des membres du jury. Je remercie les deux rapporteurs pour avoir accepté de se pencher sur mes travaux. Je remercie chaleureusement Amparo Fuertes, Professeur à l'Institut de Science des Matériaux de Barcelone, pour son regard avisé sur les oxynitrides. Je remercie Hartmut Gundel, Professeur à l'Université de Nantes, pour son expertise et ses remarques pertinentes.

Merci à Maryline Guilloux-Viry, Professeur à l'Université de Rennes 1, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail. Merci à Jean-Claude Carru, Professeur à l'Université Côte d'Opale, pour sa participation au jury, mais surtout pour avoir mis en place la collaboration sur les mesures diélectriques basses fréquences. Je remercie Valérie Vigneras, Professeur à l'Institut Polytechnique de Bordeaux, de m'avoir fait le plaisir de participer à ce jury et pour avoir permis les mesures diélectriques hyperfréquences. Ce fut une collaboration fructueuse, menée avec mon ami Hussein Kassem. Je remercie Christophe Delaveaud, Docteur Ingénieur au CEA Grenoble, d'avoir accepté de participer à ce jury. Je remercie très vivement Franck Tessier, chargé de recherche CNRS à l'Université de Rennes 1, de me faire l'honneur de participer à ce jury. C'est le soutien des premiers instants de ma thèse, et c'est une grande joie de le retrouver pour l'aboutissement de ces travaux.

Je remercie Daniel Thouroude, directeur de l'IETR, de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire. J'adresse mes plus vifs remerciements à Ala Sharaiha, professeur à l'Université de Rennes 1, pour avoir dirigé mes travaux de recherche et m'avoir fait confiance.

C'est avec grande émotion que je tiens à remercier ma co-directrice de thèse, Claire Le Paven-Thivet. Merci de m'avoir suivi pendant ces années, de m'avoir permis d'acquérir une grande expérience dans le domaine des couches minces et de m'avoir appris le sens de la rigueur et des priorités. Ses qualités humaines et professionnelles sont un exemple de conduite pour moi. Je n'oublierai jamais tout les moments passés ensemble, toutes les discussions formelles ou informelles. Ce fut une belle aventure pour moi !

J'exprime ma grande reconnaissance à Laurent Le Gendre, qui a laissé sa porte ouverte à n'importe quel moment. Merci pour ses cours particuliers sur les oxynitrides et sa patience face au piètre chimiste que je fus. Merci pour les discussions enrichissantes, pour tous les moments partagés au bureau ou lors de nos déplacements vers d'autres galaxies.

Merci à Ratiba Benzerga pour ses qualités scientifiques et le temps consacré à cette thèse. Merci pour sa disponibilité. Merci d'avoir été mon mentor pendant toute cette thèse. Merci pour son amitié et son soutien.

Un grand merci à Xavier Castel, qui m'a apporté son aide et son expertise pour le dépôt par pulvérisation et qui m'a formé au travail de photolithographie.

Merci à Gérard Legeay pour son aide lors des mesures par transmittance optique.

Je remercie Didier Fasquelle pour son amitié, ses compétences scientifiques dans le domaine des diélectriques et pour les discussions fructueuses. Merci à André Perrin pour son soutien en cristallographie, pour son sens de la rigueur et de la pédagogie. Je remercie nos collaborateurs japonais, le Professeur Kazunari Domen, Jun Kubota, Akio Ishikawa et mon ami Masaaki Yoshida. Merci pour leur enthousiasme pendant notre travail sur la photocatalyse des films oxynitrides. Merci pour la qualité de leur accueil lors de nos déplacements au Japon.

Que toutes les personnes qui ont participé à l'analyse des couches minces trouvent ici toute ma gratitude : Sandra Casale et Jo Le Lannic (ECP), Ronan Tartivel (AFM), Stéphane Rioual (XPS), Serge De Blasi et Patrick Queffelec (Diélectriques).

Je remercie les ex-stagiaires du département. Merci à Bashak Peksen, Julien Thèze et Fei Duan. Un grand merci aux copains des conférences, Guillaume Lunet, Simon Quentin, Isabelle Gélard, David Seron, Manuel Mascot, Jean-René Duclère, Elodie Bousquet;...

Je tiens à remercier Jacques Pinel et par la suite Jacques Berthoux, directeurs de l'IUT de Saint Brieuc, pour m'avoir accueilli dans les locaux du département Sciences et Génie des Matériaux. Ils m'ont permis de bénéficier de la dynamique et la bonne ambiance de l'équipe pédagogique et de recherche. Je remercie vivement Jean-Pierre Taton, notre chef de département mythique, Ronan Jaunault, notre nouveau Big Boss et Yvonne Lescop, tout le charme du département. Je pense également à Loïc Jégou, Stéphane Galasso, Tual Le Guillerm, Christophe Toupin, Alain Le Guillerm, Michel Philippo,...

Je remercie les membres éminents du Zora Club, sous la présidence de Tual Le Guillerm alias "Tutu 2000". Merci Tual pour ton amitié, ta constance et tous les moments partagés. Tu es un frère pour moi ! Je remercie Yonathan Corredores, "Jonatane" et Yu Lu "super-U", tous deux nouveaux thésards à l'IUT de Saint-Brieuc, pour leur aide lors de préparation de ce manuscrit, pour la bonne ambiance et la fraîcheur qu'ils amènent au laboratoire. Je remercie Julien Hautcoeur, mon ex-collègue de bureau, aujourd'hui à Rennes. Je souhaite à tout le monde bon courage pour la suite de leurs thèses. Je remercie Nicolas Malandain, nouveau adhérent, qui est devenu un pilier parmi les piliers. Merci "Nicos" pour la bonne humeur.

Je remercie infiniment tous le personnel de l'IUT de Saint Brieuc. Particulièrement, Eve Le Théno-Marcadé pour m'avoir fait confiance pour l'enseignement en génie biologique. Merci à Grégory Vraux pour tous les dépannages informatiques et à Robert Decosta, qui a été très patient avec moi lorsque je restais très tard dans les locaux.

Merci à toutes les promotions d'étudiants qui sont passées par le département pendant mes années de thèse. Merci pour les échanges, les projets, les questions, ...

Je remercie toute ma famille et mes amis pour leur soutien. Je pense à Ahmed (Le casa-blancs) à Max (Montussac), à Maxou (Le Provocateur), à Chrisflo, à Arnaud, et tous les autres. Et enfin, merci beaucoup à Amina et Abdeslam, respectivement ma mère et mon père, merci pour vos prières, vos encouragements et votre soutien. Vous êtes dans mon cœur. Merci à ma sœur Sanae, son mari Abdel-khalek et mes petites princesses, Dina et Lina, pour leur amour. Merci au destin, "maktoub"!



A Houda, avec toute mon affection



# SOMMAIRE

|                     |   |
|---------------------|---|
| <b>Introduction</b> | 1 |
|---------------------|---|

## **Chapitre 1 : Matériaux perovskites oxynitrures - Généralités**

|   |    |
|---|----|
| I. LES MATERIAUX PEROVSKITES                                  | 9  |
| I.1. Structure cristallographique des oxydes                  | 9  |
| I.2. Substitution cationique et/ou anionique                  | 10 |
| I.3. Propriétés des oxynitrures perovskites                   | 12 |
| I.3.1. Oxynitrures, pigments colorés                          | 12 |
| I.3.2. Oxynitrures, photocatalyseurs sous lumière visible     | 13 |
| I.3.3. Oxynitrures, diélectriques                             | 14 |
| II. INTERET ET PROPRIETES DES COUCHES MINCES                  | 15 |
| II.1. Définitions   | 15 |
| II.2. Différents ordres structuraux - Importance du substrat  | 16 |
| II.3. Les différentes techniques de dépôt                     | 18 |
| II.3.1. Les méthodes chimiques                                | 18 |
| II.3.2. Les méthodes physiques                                | 19 |
| III. COUCHES MINCES OXYNITRURES PEROVSKITES : CONTEXTE ACTUEL | 20 |
| BIBLIOGRAPHIE   | 23 |

## **Chapitre 2 : Techniques expérimentales**

|  |    |
|--|----|
| I. DEPOT DE COUCHES MINCES PAR PULVERISATION CATHODIQUE      | 29 |
| I.1. Historique et applications                              | 29 |
| I.2. Principe de la pulvérisation cathodique                 | 29 |
| I.3. Mécanisme de la pulvérisation cathodique                | 30 |
| I.3.1. Pulvérisation cathodique continue                     | 30 |
| I.3.2. La pulvérisation radio-fréquence                      | 32 |
| I.3.3. L'effet magnétron                                     | 32 |
| I.3.4. La pulvérisation en mode réactif                      | 33 |
| I.3.5. Le dispositif de pulvérisation cathodique RF utilisé  | 33 |
| I.4. Synthèse de la cible céramique $\text{LaTiO}_2\text{N}$ | 35 |
| I.4.1. Elaboration de la poudre $\text{LaTiO}_2\text{N}$     | 35 |
| I.4.2. Préparation de la cible                               | 36 |
| II. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES COUCHES MINCES    | 36 |
| II.1. Diffraction des Rayons X                               | 37 |
| II.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)              | 39 |
| II.3. Spectrométrie Dispersive d'Énergie (EDS)               | 40 |
| II.4. Canalisation d'Electrons (ECP)                         | 44 |
| II.5. Microscopie à Force Atomique (AFM)                     | 45 |
| II.6. Spectroscopie UV-Visible                               | 46 |
| BIBLIOGRAPHIE  | 50 |

## Chapitre 3 : Couches minces $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ - Dépôt et caractérisations structurales

|  |     |
|--|-----|
| I. DEPOT PAR PULVERISATION CATHODIQUE DE COUCHES MINCES OXYNITRURES $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ - EVOLUTION DE LA VITESSE DE DEPOT    | 55  |
| I.1. Influence de la puissance radiofréquence sur la vitesse de dépôt  | 56  |
| I.2. Influence de la pression totale sur la vitesse de dépôt   | 57  |
| I.3. Influence du pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation sur la vitesse de dépôt.  | 58  |
| I.4. Influence de la température du substrat sur la vitesse de dépôt   | 60  |
| II. COUCHES MINCES OXYNITRURES $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ DEPOSEES SOUS DIFFERENTS POURCENTAGES D'AZOTE DANS LE GAZ DE PULVERISATION | 62  |
| II.1. Teneur en azote et band-gap des couches $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$   | 62  |
| II.2. Cristallisation des couches $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$   | 66  |
| II.2.1. Détermination de la cristallisation des couches  | 66  |
| II.2.2. Evolution de la cristallisation des couches en fonction du pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation                  | 74  |
| II.3. Morphologie des couches $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$   | 76  |
| III. COUCHES MINCES OXYNITRURES $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ DEPOSEES A DIFFERENTES TEMPERATURES DE SUBSTRAT                           | 78  |
| III.1. Dépôts à % $\text{N}_2 = 25$  | 78  |
| III.2. Dépôts à % $\text{N}_2 = 50$  | 81  |
| III.2.1. Influence de la position des échantillons sur le porte-substrat sur les couches déposées                                    | 81  |
| III.2.2. Evolution des caractéristiques physico-chimiques en fonction de la température de dépôt                                     | 82  |
| III.3. Dépôts à % $\text{N}_2, \text{plasma} = 71$   | 87  |
| III.3.1. Couches déposées sur substrats (001) $\text{SrTiO}_3$   | 87  |
| III.3.2. Couches déposées sur substrats (1-102) $\text{Al}_2\text{O}_3$  | 89  |
| III.3.3. Couches déposées à $T_s = 800^\circ\text{C}$ sur différents substrats   | 93  |
| IV. DISCUSSION   | 95  |
| V. CONCLUSION  | 99  |
| BIBLIOGRAPHIE  | 100 |

## Chapitre 4 : Couches minces $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ - Propriétés diélectriques

|   |     |
|---|-----|
| I. GENERALITES  | 107 |
| I.1. Les matériaux diélectriques                            | 107 |
| I.2. Classification cristalline et propriétés diélectriques | 108 |
| I.3. Matériaux ferroélectriques                             | 109 |
| I.4. Différents types de polarisation                       | 110 |
| I.4.1. Polarisation par charges d'espace ( $P_c$ )          | 111 |
| I.4.2. Polarisation par dipôles ( $P_d$ )                   | 112 |
| I.4.3. Polarisation atomique ou ionique ( $P_a$ )           | 112 |
| I.4.4. Polarisation électronique ( $P_e$ )                  | 113 |
| I.5. Applications des matériaux ferroélectriques            | 113 |
| I.6. Couches minces ferroélectriques                        | 114 |

|  |     |
|--|-----|
| II. MESURES DIELECTRIQUES BASSE FREQUENCE  | 115 |
| II.1. Généralités  | 115 |
| II.2. Dispositif de mesure diélectrique basse fréquence                                  | 116 |
| II.3. Résultats  | 117 |
| II.3.1. Première série de mesures  | 118 |
| II.3.2. Deuxième série de mesures  | 121 |
| II.3.3. Mesures préliminaires d'agilité sur substrat Pt/Si                               | 124 |
| III. MESURES DIELECTRIQUES HAUTE FREQUENCE   | 127 |
| III.1. Méthode et dispositif de mesure diélectrique haute fréquence                      | 127 |
| III.2. Résultats   | 128 |
| IV. DISCUSSION   | 133 |
| IV.1. Caractéristiques diélectriques de couches minces diélectriques et ferroélectriques | 133 |
| IV.2. Caractéristiques diélectriques de composés oxynitrides                             | 138 |
| V. CONCLUSION  | 141 |
| BIBLIOGRAPHIE  | 142 |

## **Chapitre 5 : Couches minces $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ - Propriétés photocatalytiques sous lumière visible**

|   |     |
|---|-----|
| I. L'HYDROGENE, COMBUSTIBLE DU 21EME SIECLE                                     | 149 |
| I.1. L'hydrogène au cœur d'un processus éco-responsable                         | 150 |
| I.2. L'hydrogène comme vecteur énergétique                                      | 151 |
| II. PRODUIRE DE L'HYDROGENE PAR PHOTOLYSE DE L'EAU                              | 152 |
| II.1. Principe  | 152 |
| II.2. Verrous technologiques  | 155 |
| II. 3. Photocatalyseurs pour la production d'hydrogène par photocatalyse        | 156 |
| II.3.1. Oxyde $\text{TiO}_2$  | 157 |
| II.3.2. Autres oxydes   | 158 |
| II.3.3. Composés non-oxydes   | 159 |
| II.3.3.1. Sulfures / oxysulfures  | 160 |
| II.3.3.2. Nitrures / oxynitrides  | 160 |
| II.3.4. Photocatalyseurs en couches minces                                      | 161 |
| III. CELLULE PHOTO-ELECTROCHIMIQUE (PEC)  | 162 |
| III.1. Principe   | 162 |
| III.2. Physique des jonctions SC – électrolyte                                  | 163 |
| III.2.1. Interface semi-conducteur –électrolyte                                 | 163 |
| III.2.2. Interface semi-conducteur / électrolyte avant contact (sous obscurité) | 165 |
| III.2.3. Interface semi-conducteur / électrolyte sous obscurité                 | 165 |
| III.2.4. Interface semi-conducteur / électrolyte sous lumière                   | 166 |
| III.2.5. Interface semi-conducteur / électrolyte sous lumière et polarisation   | 167 |
| III.3. Dispositif photoélectrochimique expérimental                             | 168 |
| III.3.1. Schéma de principe de la PEC utilisée                                  | 168 |
| III.3.2. Préparation des électrodes   | 169 |
| III.3.3. Préparation et dépôt des colloïdes $\text{IrO}_2$                      | 169 |
| III.3.4. Mesures photo-électrochimiques   | 170 |

|   |     |
|---|-----|
| IV. CARACTERISTIQUES PHOTOCATALYTIQUES SOUS LUMIERE VISIBLE DE COUCHES MINCES $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$                                  | 170 |
| IV.1. Couches minces $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$   | 170 |
| IV.2. Caractéristiques photo-électrochimiques des couches minces $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$   | 174 |
| IV.2.1. Photoréponse des couches $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ dans la solution de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ | 174 |
| IV.2.2. Photoréponse des couches $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ dans la solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4$                                  | 176 |
| IV.2.3. Photoréponse des couches $\text{IrO}_2/\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ dans la solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4$                     | 177 |
| IV.2.4. Stabilité des couches minces $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ dans les électrolytes   | 177 |
| IV.2.5. Influence de la longueur d'onde   | 178 |
| IV.2.6. Potentiel de bande plate en fonction du pH  | 179 |
| IV.2.7. Traitement des couches $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ sous flux d'ammoniac $\text{NH}_3$  | 181 |
| V. DISCUSSION   | 183 |
| VI. PERSPECTIVES  | 185 |
| BIBLIOGRAPHIE   | 187 |

|                                   |            |
|-----------------------------------|------------|
| <b>Conclusion et perspectives</b> | <b>195</b> |
|-----------------------------------|------------|

## **Annexes**

### **Liste des publications relatives à ce travail**

# Introduction



La thématique « Couches Minces Oxynitrides » est le fruit de la collaboration entre Laurent Le Gendre et Claire Le Paven-Thivet, tous deux maîtres de conférences à l'IUT de Saint Briec et chercheurs à l'Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes. Laurent Le Gendre est issu du Laboratoire de Chimie des Matériaux de Rennes où il a travaillé sur les poudres oxynitrides dans l'équipe de Roger Marchand. Claire Le Paven est issue du Laboratoire de Chimie Inorganique et Moléculaire de Rennes, où elle a étudié les couches minces supraconductrices  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  dans l'équipe d'André Perrin. La rencontre de ces deux compétences a donné lieu à un nouveau thème de recherche concernant les couches minces oxynitrides.

Pour le chimiste ou le physicien du solide, produire un matériau c'est réussir à révéler les propriétés intrinsèques associées à une composition et les faire vivre à travers une application originale. Pour cela la structuration du composé et la production d'une pièce massive est une étape clé. Réaliser des pièces céramiques denses à partir de compositions oxynitrides complexes à un coût industriellement réaliste est bien souvent une gageure. Bien sûr, les matériaux pulvérulents ont leur potentiel d'application propre, par exemple en tant que charge dans une matrice polymère (pigments ou particules diélectriques), mais nombre de propriétés ne peuvent être mesurées (et donc exploitées) sur poudre. Le transfert des compositions innovantes, produites dans les laboratoires universitaires via une technologie des poudres, vers le monde industriel reste ainsi trop souvent limité. Devant les difficultés de frittage propre à la chimie des oxynitrides, l'option originale choisie dans ce travail est de produire ces matériaux sous forme de couches minces afin de disposer d'échantillons sur lesquels la mesure et l'exploitation de propriétés volumiques est possible.

Le travail présenté dans ce manuscrit de thèse traite précisément du dépôt et la caractérisation de couches minces perovskites oxynitrides. La maîtrise de la synthèse par nitruration de poudre oxyde du matériau oxynitride  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  a conduit à toute une gamme de textures, révélant un potentiel d'application allant de l'électronique à la photocatalyse. Le travail pluridisciplinaire de cette thèse a pour but de révéler l'extension, ou l'apparition, des performances associées à ce matériau sous forme de couche mince et par ce biais de donner un sens et une direction à de futurs travaux.

Ce manuscrit s'organise autour de cinq chapitres principaux.

Un chapitre introductif rappelle la structure et les composés majeurs issus de la famille perovskite au regard des applications de ces matériaux en tant que photocatalyseurs ou diélectriques pour hyperfréquences. Les caractéristiques et performances générales des matériaux en couches minces, en particulier oxynitrides, et les techniques de dépôts associés sont également décrites.

Le second chapitre présente la technique de pulvérisation magnétron radiofréquence qui a été utilisée pour déposer les couches minces perovskites  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  ainsi que les techniques de caractérisations structurales et spectroscopiques utilisées durant ce travail de thèse.

Le chapitre III porte sur le dépôt des couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  par pulvérisation RF réactive sur différents substrats monocristallins ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{MgO}$ , Si platiné...). Nous y présentons l'effet des paramètres de dépôt sur l'état de cristallisation et le pourcentage d'azote contenu dans les couches. Les résultats contribuent à une meilleure compréhension des mécanismes de croissance des couches minces oxynitrides  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ .

Dans le chapitre IV, nous présentons les mesures diélectriques effectuées sur les couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ . Nous relevons des valeurs de constante diélectrique et de tangente de pertes par deux méthodes et dans deux gammes de fréquences. Dans la gamme [100 Hz - 1 MHz], les mesures présentées ont été effectuées au LEMCEL en collaboration avec Didier Fasquelle et Jean-Claude Carru. Les valeurs sont obtenues grâce à des structures MIM (Métal-Isolant-Métal) où la couche mince  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  est prise en sandwich entre le substrat Nb:STO (conducteur) et des plots d'or en surface de la couche. Dans la gamme [1 GHz – 20GHz], les résultats des mesures de constante diélectrique et de pertes présentés sont le fruit d'une collaboration avec Hussein Kassem et Valérie Vigneras de L'IMS. C'est une technique non destructive, basée sur une mesure différentielle sur une large gamme de fréquences.

Le chapitre V est dédié à l'étude des couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  en tant que photocatalyseur, sous lumière visible, de la réaction de photolyse de l'eau. De nombreux travaux ont précédemment montré l'aptitude des matériaux oxydes de fort band gap à réaliser cette fonction sous rayonnement ultraviolet. L'objectif de ce chapitre est de mesurer l'impact

de l'introduction d'azote nitrure dans la structure d'une couche sur ses caractéristiques photocatalytiques. Les résultats d'activité PhotoElectroChimique, avec ou sans cocatalyseur, sous lumière visible permettent d'évaluer l'effet de la qualité de cristallisation et du taux d'azote dans les couches sur le photocourant généré. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Akio Ishikawa, Jun Kubota et Kazunari Domen, au Department of Chemical System Engineering de l'Université de Tokyo, au Japon.



# Chapitre 1

Matériaux perovskites oxynitrides :  
Généralités



|  |           |
|--|-----------|
| <b>I. LES MATERIAUX PEROVSKITES</b>                                  | <b>9</b>  |
| <b>I.1. Structure cristallographique des oxydes</b>                  | <b>9</b>  |
| <b>I.2. Substitution cationique et/ou anionique</b>                  | <b>10</b> |
| <b>I.3. Propriétés des oxynitrures perovskites</b>                   | <b>12</b> |
| <i>I.3.1. Oxynitrures, pigments colorés</i>                          | 12        |
| <i>I.3.2. Oxynitrures, photocatalyseurs sous lumière visible</i>     | 13        |
| <i>I.3.3. Oxynitrures, diélectriques.</i>                            | 14        |
| <b>II. INTERET ET PROPRIETES DES COUCHES MINCES</b>                  | <b>15</b> |
| <b>II.1. Définitions</b>   | <b>15</b> |
| <b>II.2. Différents ordres structuraux - Importance du substrat</b>  | <b>16</b> |
| <b>II.3. Les différentes techniques de dépôt</b>                     | <b>18</b> |
| <i>II.3.1. Les méthodes chimiques</i>                                | 18        |
| <i>II.3.2. Les méthodes physiques</i>                                | 19        |
| <b>III. COUCHES MINCES OXYNITRURES PEROVSKITES : CONTEXTE ACTUEL</b> | <b>20</b> |
| <b>BIBLIOGRAPHIE</b>   | <b>23</b> |



Les composés perovskites, par leur large gamme de structures, affichent des propriétés physico-chimiques remarquables. Grâce à la flexibilité de leur maille cristalline, il est possible de réaliser différentes substitutions cationiques et/ou anioniques, qui entraînent la formation de solutions solides ou de nouveaux composés associée à des changements, progressif ou brutaux, des propriétés physiques, chimiques, optiques, catalytiques,.... Le matériau que nous allons déposer en couches minces,  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ , possède une structure perovskite. Après une présentation des caractéristiques des perovskites oxydes et oxynitrides, nous ferons un descriptif de la structure, des méthodes de synthèse et des potentialités des couches minces.

## I. LES MATERIAUX PEROVSKITES

### I.1. Structure cristallographique des oxydes

Le nom des minéraux perovskites a d'abord été associé au titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$ , en l'honneur du minéralogiste russe Lev Perowski (1792 - 1856). De nos jours, il est universellement utilisé pour tous les composés oxydes, et oxynitrides, qui ont la structure caractéristique  $\text{ABO}_3$  décrite en Figure 1.1, où A est très souvent un lanthanide ou un alcalino-terreux, B un métal de transition et O l'oxygène. Pour une maille cubique, le cation A de fort rayon atomique occupe les sites de coordinence 12 à chaque sommet du cube, le cation B de plus petit rayon est localisé au centre du cube en site de coordinence 6, et les oxygènes O sont situés au centre des faces du cube. Cette structure laisse apparaître l'existence d'empilements d'octaèdres  $\text{BO}_6$  (Figure 1.1.b).

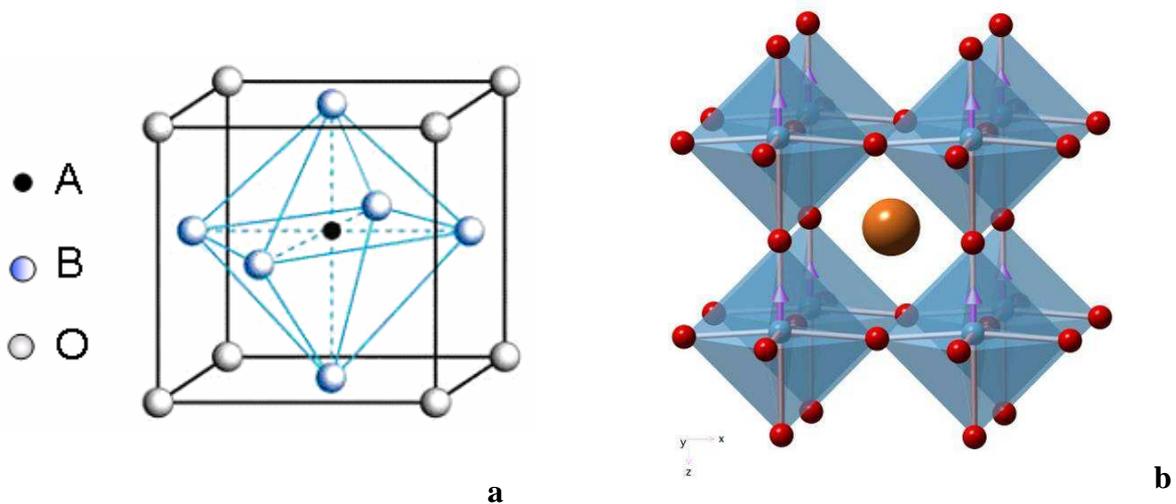


Figure 1.1. (a) Maille cristalline perovskite  $\text{ABO}_3$ , (b) empilement des octaèdres  $\text{BO}_6$ .

## I.2.Substitution cationique et/ou anionique

La variation modérée du rayon atomique et de l'électronégativité au sein des lanthanides, des alcalino-terreux et des métaux de transition permet le remplacement partiel ou complet des cations A et B dans la maille et ceci sans perte de la structure perovskite. Il a ainsi été possible de synthétiser nombre de composés perovskites oxydes. Parmi ceux ci, les titanates, niobates et tantalates peuvent être décrits selon la formule générale de Lichtenberger :  $A_nB_nO_{3n+2}$  [Lichtenberg2001]. Leur structure cristalline est marquée par un caractère fortement bidimensionnel, dû à l'existence de blocs constitués de n couches d'octaèdres distordus  $BO_6$  partagés par les sommets, séparés par des inter-couches d'oxygène (Figure 1.2).

Alors que les substitutions cationiques dans les perovskites ont été intensivement étudiées pendant des décennies, un nombre plus limité de travaux traitant des substitutions anioniques dans les perovskites a été publié. Les caractéristiques de l'oxygène ( $O^{2-}$ ,  $r_{O^{2-}} = 1,4 \text{ \AA}$ ,  $\chi_O = 3,44$ ) et de l'azote ( $N^{3-}$ ,  $r_{N^{3-}} = 1,5 \text{ \AA}$ ,  $\chi_N = 3,04$ ) étant proches, une substitution partielle est possible. L'oxygène étant divalent et l'azote trivalent, le remplacement du premier par le deuxième entraîne une augmentation de +1 de la charge formelle anionique.

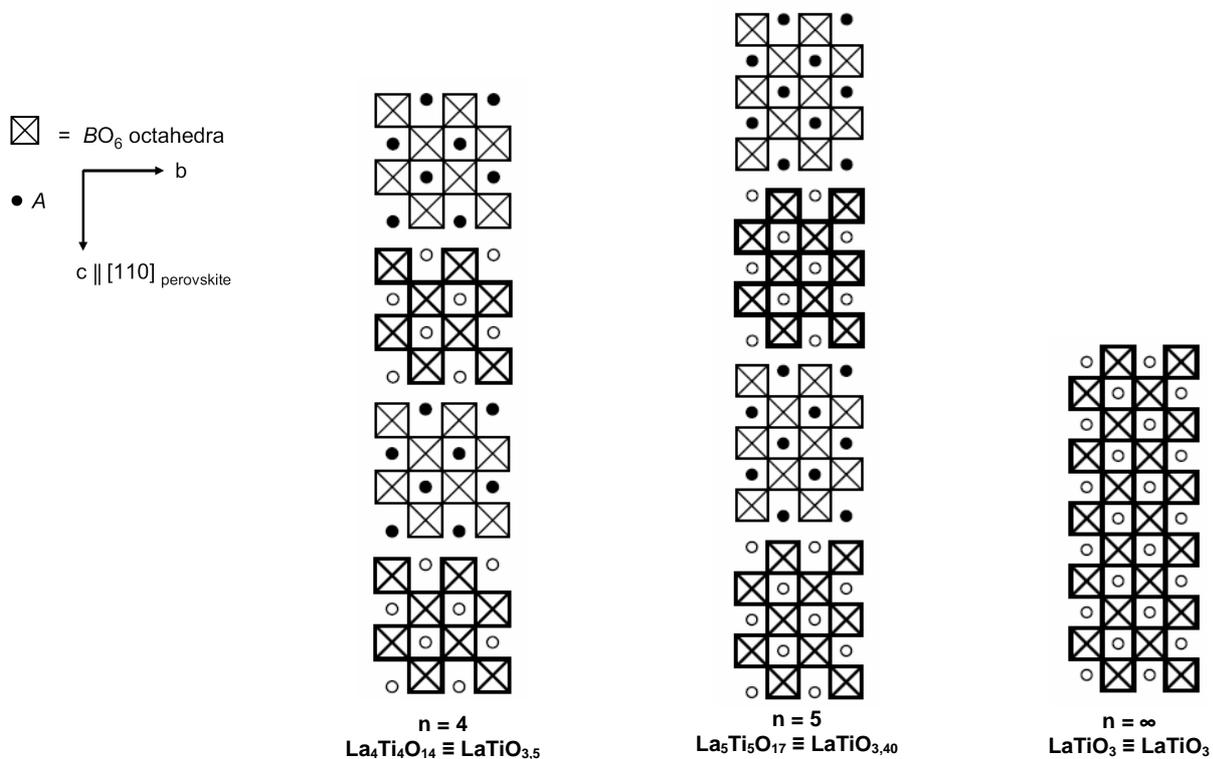


Figure 1.2. Représentation schématique des empilements des couches d'octaèdres  $BO_6$  dans les oxydes perovskites de type  $A_nB_nO_{3n+2}$  [Lichtenberg2008].

Quatre processus permettent la conservation de la neutralité électrique du composé lors de la substitution :

- remplacement de trois atomes d'oxygène par deux atomes d'azote :  $3\text{O}^{2-} \equiv 2\text{N}^{3-}$
- substitution couplée dans le sous-réseau cationique par un cation de degré d'oxydation supérieur :  $\text{M}^{n+} + \text{O}^{2-} \equiv \text{M}^{(n+1)+} + \text{N}^{3-}$
- passage à un degré d'oxydation supérieur du métal de transition
- création de lacunes anioniques.

Le composé oxynitride stœchiométrique  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , étudié dans cette thèse, est obtenu à partir de  $\text{BaTiO}_3$  par substitution couplée cationique et anionique : un ion oxygène est remplacé par un ion nitrure, ce qui impose le remplacement du  $\text{Ba}^{2+}$  par le lanthane  $\text{La}^{3+}$ . En pratique,  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  est obtenu par nitruration de l'oxyde précurseur  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (ou  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ). Cet oxyde s'inscrit dans la notation générique des perovskites bi-dimensionnelles de type  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  pour  $n = 4$ .  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  peut également être décrit à l'aide de cette notation pour une valeur  $n = \infty$ . Comme pour  $\text{LaTiO}_3$  (Figure 1.2), il ne présente pas de couches d'oxygène interstitielles par opposition à son parent oxyde, ce qui s'avérera important pour les propriétés photocatalytiques, comme nous le verrons dans le chapitre 5. La maille cristalline de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  est décrite comme triclinique par S. Clark [Clark] (Figure 1.3), orthorhombique par D. Logvinovich [Logvinovich] ou simplement quadratique par R Marchand [Fiche JCPDS 48-1230, Annexe 1]. Dans ce manuscrit, nous avons choisi de décrire la maille de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  comme quadratique ( $a_q = b_q = 5,578 \text{ \AA}$ ,  $c_q = 7,888 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), la méthode de diffraction utilisée ici ne permettant pas de différencier les pics associés à une maille orthorhombique. La maille de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  peut également être vue comme pseudo-cubique, avec

$$c_{\text{pc}} = \frac{c_q}{2} = \frac{a_q \sqrt{2}}{2} = 3,944 \text{ \AA} \text{ [Chevire].}$$

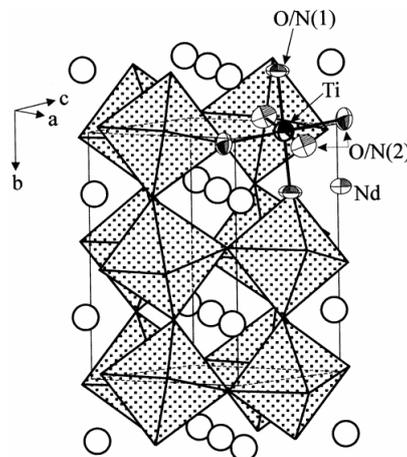


Figure 1.3. Maille cristalline triclinique de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  [Clarke].

### I.3. Propriétés des oxynitrures perovskites

Les composés oxydes perovskites dévoilent tout un panel de compositions chimiques qui donnent lieu à autant de propriétés et, par la suite, à de multiples applications industrielles. Les composés oxynitrures perovskites présentent, quant à eux, des propriétés originales en comparaison de leurs parents oxydes. Ceci s'explique en premier lieu par la différence d'électronégativité entre l'azote et l'oxygène. L'azote étant moins électronégatif que l'oxygène, sa présence va entraîner un renforcement du caractère covalent des liaisons chimiques qu'il crée avec ses voisins. Ceci, associé à un rayon plus grand de l'ion  $N^{3-}$ , entraînera également une déformation de l'empilement perovskite, voir un changement du nombre de blocs n (passage de  $n = 4$  pour  $LaTiO_{3,5}$  à  $n = \infty$  pour  $LaTiO_2N$ ). Dans les deux cas, les propriétés des oxynitrures seront modifiées par rapport à celles des parents oxydes.

L'objectif de ce travail de thèse est d'améliorer les propriétés des couches oxynitrures par rapport à celles des oxydes parents. Notre étude a porté sur l'influence de l'introduction d'azote  $N^{3-}$  dans les couches perovskites en regard de leurs propriétés diélectriques et photocatalytiques.

#### *1.3.1. Oxynitrures, pigments colorés*

Les oxydes et les oxynitrures perovskites présentent, pour la plupart, une structure de bande de type semiconducteur, avec une bande de valence dont le haut est occupé par les orbitales anioniques et une bande de conduction dont le bas est occupé par les orbitales du métal de transition. Suivant la largeur de bande interdite (band-gap  $E_g$ ), les composés sont électriquement isolants ou semiconducteurs. Comme nous le détaillerons aux chapitres III et V, la substitution de l'oxygène par l'azote conduit à une diminution de la bande interdite, induisant une absorption de tout ou d'une partie du rayonnement visible par les oxynitrures. Contrairement aux perovskites oxydes, qui sont généralement incolores ou blancs ( $E_g > 3,1$  eV), les oxynitrures présentent des couleurs vives (Figure 1.4). En jouant sur la composition cationique (taille du cation A et électronégativité du cation B) et/ou sur la variation de la teneur en azote des composés, il est ainsi possible d'ajuster le band-gap à la valeur voulue et d'obtenir toute une palette de composés colorés.



Figure 1.4. Poudres oxynitrides colorées en comparaison d'un oxyde blanc [Domen].

Les oxynitrides constituent ainsi une alternative intéressante comme nouveaux pigments colorés [Tessier]. Jansen et al. ont également démontré la possibilité d'ajuster la couleur dans le système  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{TaO}_{2-x}\text{N}_{1+x}$ , en partant de  $\text{CaTaO}_2\text{N}$  jaune pour aller vers  $\text{LaTaON}_2$  marron [Jansen]. En plus de la grande gamme de couleurs qu'ils proposent, les oxynitrides résolvent la question environnementale du remplacement des pigments actuels à base de plomb, de cobalt ou de chrome, connus pour leur caractère nocif.

### 1.3.2. Oxynitrides, photocatalyseurs sous lumière visible

Une conséquence de l'abaissement du band-gap des oxynitrides est leur capacité d'absorber des photons de longueur d'onde appartenant au visible (400 nm - 800 nm). Cela ouvre la voie à leur utilisation en tant que matériau photocatalyseur dans le domaine visible. La photocatalyse se place parmi les domaines d'étude les plus prometteurs de ces dernières années. Son principe est de convertir, via un jeu d'intermédiaires plus ou moins complexe, l'énergie des photons incidents en espèces chimiques à haut potentiel énergétique, soit sous forme de  $\text{H}_2$  pour le stockage d'énergie [Higashi], soit sous forme d'anions radicaux superoxydes pour la dépollution [Fujishima2000]. Le composé qui assure la fonction de transfert photon  $\rightarrow$  espèce chimique est le photocatalyseur semiconducteur : il absorbe le photon, ce qui crée une paire électron-trou. Ces porteurs de charges sont utilisés par la suite dans les réactions de formation des espèces chimiques. Le band-gap des oxydes de couleur blanche se situe dans le domaine ultraviolet, alors que celui des oxynitrides se situe dans le domaine visible. L'intérêt est alors d'effectuer la photocatalyse sous lumière visible, source d'énergie universellement disponible.

Dans le cadre de la production d'hydrogène, le composé phare de la photocatalyse est, et reste, l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  [Fujishima1972]. C'est un composé qui montre une grande activité photocatalytique, mais sous irradiation UV. De très nombreuses recherches sont en cours pour diminuer son band-gap et obtenir une absorption dans le domaine visible, notamment par la substitution partielle de l'oxygène par de l'azote [Asahi].

D'autres matériaux sont également à l'étude, notamment les oxydes et les oxynitrides perovskites. L'objectif visé est d'obtenir un matériau possédant un band-gap situé entre 2,0 et 2,8 eV afin de pouvoir activer le système de catalyse sous lumière visible, compatible avec les potentiels électrochimiques des couples redox  $\text{H}^+/\text{H}_2$  et  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ , et résistant à la corrosion en solution aqueuse. La plupart des études sur les perovskites portent sur des matériaux sous forme de poudre. Pour cette thèse, nous avons basé nos travaux sur les résultats d'A. Kasahara et al. sur le composé  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  [Kasahara2002,Kasahara2003]. Il présente une activité photocatalytique pour l'oxydo-réduction de l'eau, mais il est d'une stabilité limitée en fonctionnement. Notre objectif était de démontrer la stabilité et l'activité photocatalytique de couches minces  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sous irradiation visible.

### *1.3.3. Oxynitrides, diélectriques.*

La perovskite  $\text{BaTiO}_3$  est sans doute le composé diélectrique et ferroélectrique le plus connu. Il rentre en jeu dans la fabrication de multiples composants, condensateurs, dispositifs électroniques et ferroélectriques.

Un diélectrique est une substance dont chaque élément de volume possède, ou est susceptible d'acquérir sous l'action d'un champ électrique extérieur, un moment dipolaire. Cette substance peut être assimilée à une distribution volumique de dipôles ponctuels. Les matériaux diélectriques sont utilisés, notamment dans la réalisation de condensateurs. Les ferroélectriques présentent la particularité d'avoir une polarisation électrique rémanente, c'est à dire une polarisation non nulle quand le matériau cesse d'être exposé à un champ électrique, et ceci en dessous d'une température caractéristique dite température de Curie. Cette propriété de polarisation forte et rémanente est utilisée dans les condensateurs de grande capacité à faible encombrement et pour la conception de cellules capacitive dans les mémoires FeRAM non volatiles à haute densité [Dawber].

Les composés perovskites ferroélectrique emblématiques actuels sont les  $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TiO}_3$  (PZT) et  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  (BST). Ils présentent des constantes diélectriques élevées en basse et haute fréquences, de fortes agilités sous champ et des polarisations rémanentes élevées. Une étude bibliographique, non exhaustive, sera menée en chapitre IV. L'un des objectifs de cette

thèse est de synthétiser un nouveau matériau diélectrique, de composition chimique originale et présentant les mêmes caractéristiques, voire supérieures, notamment des pertes diélectriques faibles. Nous avons basé notre travail sur le caractère ferroélectrique annoncé de l'oxyde  $\text{LaTiO}_{3,5}$  [Nanamatsu] et sur les propriétés améliorées de composés dopés à l'azote ( $\text{N}:\text{SrTiO}_3$  [Kohara]) ou oxynitrides ( $\text{Zr-Sn-Ti-O-N}$  [Lu]).

## II. INTERET ET PROPRIETES DES COUCHES MINCES

### II.1. Définitions

Une couche mince est un élément de matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle s'exprimera habituellement en nanomètres. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces ou interfaces qui peuvent être prépondérants. On peut modéliser cet effet par l'équation suivante :

$$P_T = P_V + \frac{P_S}{e}$$

avec :  $P_T$  : propriété résultante

$P_S$  : propriété liée à la surface

$P_V$  : propriété liée au volume

$e$  : épaisseur du matériau

En effet, sur des échantillons volumiques, i.e. épaisseur très grande, le terme  $P_S/e$  est négligeable devant  $P_V$ , et la propriété globale est régie par le comportement volumique. Si l'épaisseur est très petite (c'est le cas des couches minces), alors le terme  $P_S/e$  n'est plus négligeable, et les effets surfaciques interviennent dans le comportement général de l'échantillon.

Quelle que soit la procédure employée pour son dépôt, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle croît, que l'on appelle substrat. Comme celui possède des propres caractéristiques physico-chimiques, les propriétés finales de la couche mince seront fortement influencées par la nature du substrat et la méthode de dépôt. Ainsi une couche mince d'un même matériau, pour une même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle a été déposée sur un substrat, isolant et amorphe (verre), ou sur un substrat monocristallin ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ...).

## II.2. Différents ordres structuraux - Importance du substrat

L'organisation structurale d'un matériau en couche mince résulte de la combinaison de nombreux paramètres (méthode et conditions de dépôt, composition chimique, nature du substrat...). On distingue deux cas de structures cristallines d'un matériau en couche mince :

- la couche mince n'est pas cristallisée (amorphe) (Figure 1.5.a)
- la couche mince est cristallisée et trois cas sont possibles :
  - elle est polycristalline : la couche est composée d'une multitude de grains, dont les axes cristallographiques sont aléatoirement orientés entre eux et avec ceux du substrat (si celui-ci est cristallisé) (Figure 1.5.b).
  - elle est texturée : les grains qui la composent présentent tous une orientation préférentielle d'un de leurs axes cristallographiques selon la direction de croissance, le plus souvent selon un des axes du substrat. C'est le cas, par exemple, des couches orientées selon leur axe  $\langle 001 \rangle$  ou  $\vec{c}$  (Figure 1.5.c).
  - elle est épitaxiée : alignement des trois axes cristallographiques de la couche avec ceux du substrat (Figure 1.5d).

Il est à noter que le dernier cas ne constitue pas une véritable épitaxie, obtenue uniquement pour un matériau sous forme d'un monocristal sur un substrat monocristallin. L'épitaxie que nous traiterons dans ce manuscrit est, en quelque sorte, une "épitaxie-polycristalline".

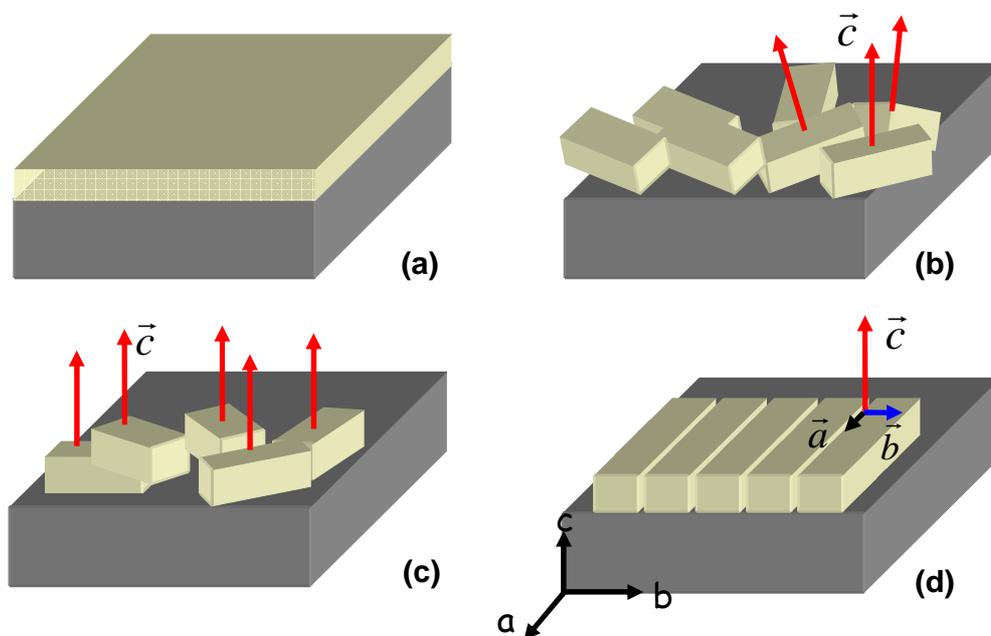


Figure 1.5. Structures cristallines des couches minces en vue 3D : (a) amorphe, (b) polycristalline, (c) texturée, (d) épitaxiée.

Pour obtenir une croissance texturée ou épitaxiée des couches, le choix du substrat est très important, car il faut que ses caractéristiques cristallines (valeur des paramètres et angles cristallographiques) soient les plus proches possibles de ceux de la couche afin qu'il y ait, lors de la nucléation des premiers atomes de la couche, le maximum de sites en coïncidence entre substrat et couche, ce qui permet, lors de la croissance, l'alignement des axes cristallographiques. Plus généralement, pour le choix du substrat, on cherche à obtenir :

- une absence de réaction chimique entre le substrat et la couche (substrat inerte).
- un bon accord des coefficients de dilatation thermique, afin de ne pas trop relaxer la couche après dépôt.
- des caractéristiques physico-chimiques du substrat en adéquation avec les propriétés recherchées de la couche.

Lors de cette étude, nous avons utilisé, préférentiellement, deux types de substrats: SrTiO<sub>3</sub> et MgO. Leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 1.1.

| Substrat           | Clivage | Structure | Couleur     | Densité<br>(g.cm <sup>-3</sup> ) | T <sub>fusion</sub><br>(K) | ε'<br>(300 K, 10 GHz) | tan δ<br>(77 K, 10 GHz) |
|--------------------|---------|-----------|-------------|----------------------------------|----------------------------|-----------------------|-------------------------|
| SrTiO <sub>3</sub> | Non     | Cubique   | Transparent | 5,12                             | 2353                       | 300                   | 2.10 <sup>-2</sup>      |
| MgO                | Oui     | Cubique   | Transparent | 3,58                             | 3073                       | 9,6                   | 9.10 <sup>-3</sup>      |

Tableau 1.1. Principales caractéristiques des substrats utilisés lors du dépôt de couches minces LaTiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.

Le titanate de strontium SrTiO<sub>3</sub> est un substrat usuel du dépôt de couches perovskites, car lui même cristallise selon une structure perovskite (maille cubique de paramètre a = 3,905 Å). En substrat monocristallin, il se présente sous forme de plaquettes de différentes dimensions et orientations (dans notre cas, généralement 5 x 5 mm<sup>2</sup>, épaisseur 500 μm). Nous avons essentiellement travaillé avec des substrats orientés <001>, c'est dire que les plans (001) sont parallèles à la surface du matériau, autrement dit l'axe  $\vec{c}$  du substrat est perpendiculaire à la surface (SrTiO<sub>3</sub> étant cubique, nous avons arbitrairement choisi de noter cette orientation (001). Son désaccord de maille avec le composé perovskite LaTiO<sub>2</sub>N est très faible :

$$\frac{a_{\text{STO}} - a_{\text{LTON}}}{a_{\text{STO}}} = 0,87\% \text{ calculé selon la diagonale du plan (a,b) du composé oxynitride. C'est}$$

donc un substrat adapté à la croissance de couches texturées ou épitaxiées. Nous l'avons utilisé pour l'étude structurale des couches déposées, ainsi que sous une forme dopée au niobium (0,8 et 2 % at.) car, dans ce cas, le substrat est conducteur et peut être utilisé comme

électrode inférieure lors de mesures diélectriques et photocatalytiques. Ce substrat présente, par contre, des pertes diélectriques importantes en hyperfréquences, et c'est pourquoi, pour cette application, nous avons effectué les mesures sur couches déposées sur MgO.

MgO est un cristal ionique cubique de structure NaCl ( $a = 4,213 \text{ \AA}$ ). Les atomes de magnésium et d'oxygène occupent chacun un sous-réseau cubique à face centrée. Le sous-réseau du magnésium est décalé de  $\frac{1}{2}$  suivant la direction  $[111]$  du réseau d'oxygène. Sous son orientation (001), il présente un désaccord de maille égal à 6,35% avec LaTiO<sub>2</sub>N. En raison de la facilité de la découpe des plaques MgO et du plus faible coût des échantillons polis sur les deux faces, nous avons choisi ces substrats pour les mesures de transmittance dans les domaines Ultra-violet et Visible et pour les mesures d'épaisseur par observation sur la tranche par microscopie électronique à balayage.

### II.3. Les différentes techniques de dépôt

Les méthodes de préparation de couches minces (Figure 1.6.) peuvent se différencier en deux catégories suivant les phénomènes mis en jeu associés au transport de la matière vers le substrat.

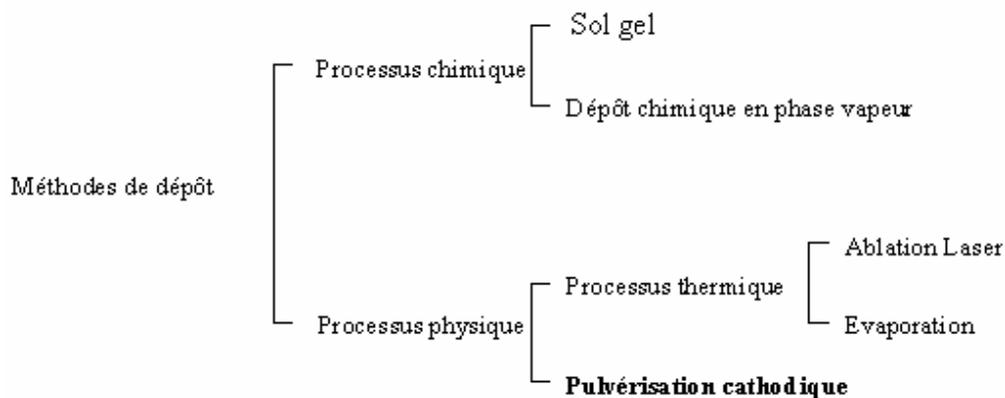


Figure 1.6. Différentes méthodes de dépôt de couches minces.

#### II.3.1. Les méthodes chimiques

Dans le dépôt chimique en phase vapeur (CVD, Chemical Vapor Deposition), les différents constituants de la phase gazeuse sont transportés par un courant gazeux et réagissent chimiquement à la surface du substrat sous l'effet d'une source d'énergie sur ce dernier (chauffage, irradiation, ...). Cette méthode est largement utilisée pour le dépôt des couches minces isolantes, diélectriques ou semi-conductrices car elle permet le dépôt sur des substrats de grande taille tout en gardant un contrôle fin de la qualité de cristallisation.

Les procédés de synthèse par voie "sol-gel" désignent un type d'élaboration de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires. Dans la voie dite "sol-gel", le solide résulte de la calcination d'un gel précurseur, lui-même obtenu par réticulation ou polymérisation d'une solution concentrée (le sol). Appliquée à la technologie des poudres, cette méthode conduit à des poudres très divisées, réactives et très souvent amorphes. Dans le domaine des couches minces, l'étape de calcination du gel pouvant être conduite à la surface d'un substrat cristallisé, une grande variété d'états cristallins peut être obtenue. Cette technique est utilisée pour déposer des revêtements anti-réfléchissants sur vitres, couches successives d'indice de réflexion variable pour l'optique,... Le transfert de matière de la solution liquide au substrat peut être réalisé :

- soit par trempage d'un support dans la solution moléculaire ; le film est ensuite relevé plus ou moins vite selon l'épaisseur souhaitée : c'est la technique de dip-coating.
- soit par centrifugation d'un filet de solution s'écoulant au centre d'un support en rotation rapide : c'est la technique de spin-coating.

### *II.3.2. Les méthodes physiques*

L'évaporation thermique est une technique largement employée pour le dépôt de couches minces. Le matériau à déposer est évaporé ou sublimé dans un creuset sous vide par chauffage à haute température. La solution gazeuse obtenue est déposée par condensation sur le substrat et une couche mince croît alors sur celui-ci. L'apport d'énergie est réalisé par effet Joule (rayonnement thermique d'un filament à haute température) ou par bombardement de particules (faisceau d'électrons de grande énergie). L'effet Joule est utilisé pour des composés à bas point de fusion (Aluminium, Argent), alors que le bombardement ionique est réservé aux matériaux réfractaires. Dans le premier cas, la vitesse de dépôt est imposée par la température de la source, la distance entre le creuset et le substrat mais aussi par le coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. L'évaporation est la méthode physique la plus simple à mettre en œuvre car il n'est pas nécessaire d'injecter de gaz pour créer un plasma. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent : il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permettant pas une maîtrise facile de la composition chimique, elle est souvent utilisée lors de dépôts métalliques simples.

L'ablation laser entre dans le champ des techniques à évaporation sous vide. L'énergie indispensable au transfert de matière d'un matériau cible vers le substrat est apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée (typiquement laser excimère ou laser YAG). Il est possible d'utiliser des cibles de très petites dimensions, car l'ablation se produit sur une surface de quelques millimètres carrés. En fait, le processus d'ablation est complexe : l'absorption de l'énergie photonique crée un plasma directionnel (appelée plume) dirigeant l'éjection des ions ou molécules de la cible vers le substrat distant de quelques cm. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, ce qui est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide. Elle est utilisée pour déposer des matériaux originaux, dont la composition chimique est complexe. Elle est souvent limitée par la faible taille (quelques  $\text{cm}^2$ ) des échantillons et par le problème de formation de gouttelettes à la surface des échantillons [Basillais].

La pulvérisation cathodique est la technique utilisée lors de ces travaux de thèse ; elle sera détaillée en chapitre 2.

### **III. COUCHES MINCES OXYNITRURES PEROVSKITES : CONTEXTE ACTUEL**

La ferroélectricité importante de certains matériaux perovskites oxydes a entraîné, ces vingt dernières années, un nombre considérable de travaux sur ces composés sous forme de couches minces afin de les rendre dimensionnellement compatibles avec les besoins de miniaturisation de l'industrie électronique. Les matériaux perovskites oxynitrures sous forme de poudre sont étudiés, également depuis longtemps, mais très peu d'investigations ont porté sur la croissance de couches perovskites oxynitrures. Un nombre limité de références est proposé pour cette classe de composés. Les débuts de la chimie des matériaux oxynitrures datent des années 70-80 ; toute une série de travaux a d'abord été réalisée sur poudre avant leur transfert vers la technologie couches minces.

A notre connaissance, la première publication concernant le dépôt de couches oxynitrures perovskites date de 1994 [Cohen]. La contribution de Y. Cohen et al. présente le dépôt par pulvérisation cathodique réactive ( $\text{Ar} + \text{N}_2$ ) de couches  $\text{BaNb}(\text{O}_y\text{N})_x$  et  $\text{LaNb}(\text{O}_y\text{N})_x$  sur substrats monocristallins de silicium et de  $\text{MgO}$ , à une température de  $300^\circ\text{C}$ . Le résultat important est la mise en évidence de la formation de couches fortement nitrurées, colorées et présentant un ratio O:N compris entre 1,2 et 1,33 (le ratio O:N dans la composition cible est

2). Ces couches sont polycristallines, indexées selon une maille perovskite pseudo-cubique et montrent, systématiquement, une déviation des positions angulaires des pics de diffraction par rapport au composé stœchiométrique. Le recuit des couches sous ammoniac a conduit à une meilleure cristallisation des composés. Cette étude de très grande qualité n'a malheureusement pas eu de suite.

X.B. Lu et Z.G. Liu ont publié en 2001 des résultats concernant le dépôt par ablation laser sous azote de couches  $Zr_{0,26}Sn_{0,23}Ti_{0,5}O_xN_y$  déposées sur substrat Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si [Lu]. Les couches obtenues sont faiblement azotées (O:N = 1,84:0,16), et amorphes malgré un recuit in-situ à 650°C. Le résultat important est la caractérisation diélectrique des couches dans la gamme de fréquence [3 kHz – 6 MHz], qui donne des valeurs  $\epsilon' \sim 55$  et  $\tan\delta \sim 2.10^{-2}$  à 100 kHz, supérieures à celles mesurées sur des couches de l'oxyde de même composition cationique. L'augmentation des performances diélectriques est associée à une introduction de l'azote à des taux modérés.

En 2005, I. Chaitanya a publié des résultats concernant le dépôt par ablation laser sous ammoniac de couches  $SrMoO_{3-x}N_x$  sur substrats monocristallins SrTiO<sub>3</sub> et LaAlO<sub>3</sub> (001) [Lekshmi]. Le ratio O:N = 2,3:0,6 obtenu indique à nouveau que les couches préparées sont sous-stœchiométriques en azote. L'existence de la phase oxynitride est vérifiée par la signature du pic N<sub>1s</sub> nitrure à 399 eV en mesure XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). A une température de dépôt optimisée égale à 610°C, les couches sont orientées selon l'axe  $\vec{c}$  du substrat ; aucun changement du paramètre de la maille cubique n'est observé entre les couches oxynitrides et les couches oxydes SrMoO<sub>3</sub>.

Dans le cadre d'une étude générale des propriétés diélectriques de composés oxynitrides perovskites [Kim2004], Y-I. Kim a déposé par ablation laser sous N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> (= 20:1) des couches BaTaO<sub>2</sub>N sur substrat SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> (001) à la température optimisée de 760°C [Kim2007]. En fonction des paramètres de dépôt, des couches polycristallines, texturées ou épitaxiales sont déposées. L'épitaxie a été vérifiée par diffraction des rayons X en mode  $\phi$ -scan et microscopie électronique à transmission (TEM). Les mesures diélectriques effectuées jusqu'à 100 kHz ont montré une constante diélectrique  $\epsilon' = 200$  et de tangente de pertes  $\tan\delta = 2,5.10^{-1}$  à 100 kHz pour une couche épitaxiée sur SrTiO<sub>3</sub>. Il faut néanmoins noter la faible valeur de la constante diélectrique sur couche mince en comparaison d'un  $\epsilon' \sim 5000$  mesuré sur BaTaO<sub>2</sub>N poudre.

R. Aguiar et al. ont publié, en 2007 et 2008, des résultats sur des couches  $La_xSr_{1-x}Ti(O,N)_3$  déposées, respectivement, par sol-gel à température ambiante [Aguiar2007]

et ablation laser sous azote à 800°C [Aguiar2008]. Les couches sont réalisées sur substrats SrTiO<sub>3</sub> et MgO (001) et recuites sous ammoniac à 950°C. La présence d'azote dans les couches est vérifiée par analyse SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry). Les couches LaTi(O,N)<sub>3</sub> sont polycristallines (paramètre de maille pseudo-cubique  $c \sim 3,952 \text{ \AA}$ ) pour celles issues de la méthode du sol-gel et orientées selon l'axe  $\vec{C}$  pour celles produites par ablation laser. Les couches issues du spin-coating sont de couleur orange, avec un band-gap  $E_g = 2,31 \text{ eV}$ , alors que les couches produites par ablation laser sont plutôt de couleur verte. Dans les deux cas, elles sont isolantes à température ambiante. Il est noté la possibilité d'une variation du ratio O/N dans les couches déposées par ablation laser.

Actuellement, les deux principaux domaines d'application des couches perovskites oxynitrides sont la photocatalyse sous lumière visible et l'intégration en tant que diélectrique dans les dispositifs hyperfréquences. La photocatalyse présente le plus grand potentiel, en raison de l'enjeu énergétique des processus chimiques étudiés. Dans le domaine hyperfréquence, l'utilisation des couches oxynitrides est, pour le moment, écrasée par le poids des composés oxydes BST et PZT.

Pour information, nous citerons l'utilisation de couches oxynitrides, mais non-perovskites, en microélectronique, comme matériau de grille dans les transistors CMOS en remplacement de la silice SiO<sub>2</sub>. Des études sont ainsi en cours sur les oxynitrides SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, qui présentent des constantes diélectriques modérées, supérieures à celle de la silice actuellement employée ce qui permet de maintenir une certaine épaisseur de grille afin d'éviter les courant de fuite par effet tunnel [Weber].

## BIBLIOGRAPHIE

- [Aguiar2007] R. Aguiar, A. Weidenkaff, C.W. Schneider, A. Reller, G. Ebbinghaus, *Progr. Solid State Chem.* 35 (2007) 291.
- [Aguiar2008] R. Aguiar, D. Logvinovich, A. Weidenkaff, H. Karl, C.W. Schneider, A. Reller, S.G. Ebbinghaus, *Mat. Res. Bull.* 43 (2008) 1376.
- [Asahi] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, 293 (2001) 269.
- [Basillais] A. Basillais, R. Benzerga, H. Sanchez, E. Le Menn, C. Boulmer-Leborgne, J. Perriere, *Appl. Phys. A* 80 (2005) 851.
- [Chevire] F. Chevire, F. Tessier, R. Marchand, *Eur. J. Inorg. Chem.* 6 (2006) 1223.
- [Clarke] S. J. Clarke, B. P. Guinot, C. W. Michie, M. J. C. Calmont, and M. J. Rosseinsky, *Chem. Mater.* 14 (2002) 288.
- [Cohen] Y. Cohen, I. Riess, *Mater. Sci. Eng. B* 25 (1994) 197.
- [Dawber] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott, *Rev. Mod. Phys.* 77 (2005) 1083.
- [Domen] [http://www.domen.t.u-tokyo.ac.jp/english/index\\_framepage\\_E.html](http://www.domen.t.u-tokyo.ac.jp/english/index_framepage_E.html)
- [Fujishima1972] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37.
- [Fujishima2000] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C* 1 (2000) 1.
- [Higashi] M. Higashi, R. Abe, K. Teramura, T. Takata, B. Ohtani, K. Domen, *Chem. Physics Lett.* 452 (2008) 120.
- [Jansen ] M. Jansen and H. P. Letschert, *Nature* 404 (2000) 980.
- [Kasahara2002] A. Kasahara, K. Nukumizu, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Phys.Chem. A* 106 (2002) 6750.
- [Kasahara2003] A. Kasahara, K. Nukumizu, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, and K. Domen, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 791.
- [Kim2004] Y.-I. Kim, P.M. Woodward, K.Z. Baba-Kishi, C.W. Tai, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1267.
- [Kim2007] Y.-I. Kim, W. Si, P.M. Woodward, E. Sutter, S. Park, T. Vogt, *Chem. Mater.* 19 (2007) 618.
- [Kohara] N. Kohara, T. Sawada, M. Kitawa, T. Uenoyama, *European Patent* 1078998A2, 28 fev.(2001).
- [Lekshmi] I.C. Lekshmi, A. Gayen, M.S. Hedge, *Mat. Res. Bull.* 40 (2005) 93.
- [Lichtenberg2001] F. Lichtenberg, A Herrnberger, K. Widenmann, J. Mannhart, *Progr. Solid State Chem* 29 (2001) 1.

[Lichtenberg2008] F. Lichtenberg, A. Herrnberger, K. Wiedenmann, *Progr. Solid State Chem.* 36 (2008) 253.

[Logvinovich] D. Logvinovich, L. Bocher, D. Sheptyakov, R. Figi, S.G. Ebbinghaus, R. Aguiar, M.H. Aguirre, A. Reller, A. Weidenkaff, *Solid State Sciences*, Available online 29 May 2009.

[Lu] X.B. Lu, Z.G. Liu, *J. Elec. Mat.* 30 (2001).

[Marchand1991] R. Marchand, F. Pors, Y. Laurent, *Ann. Chim. Fr.* 16 (1991) 553.

[Nanamatsu] S. Nanamatsu, M. Kimura, S. Matsushita, N. Yamada, *Ferroelectrics* 8 (1974) 511.

[Tessier] F. Tessier, P. Maillard, F. Cheviré, K. Domen, S. Kikkawa, *J. Ceram Soc. Jap.* 117 (2009) 1.

[Weber] Thèse Olivier Weber, Institut National des Sciences Appliquées (2005).

# Chapitre 2

Techniques expérimentales



|  |           |
|--|-----------|
| <b>I. DEPOT DE COUCHES MINCES PAR PULVERISATION CATHODIQUE</b>   | <b>29</b> |
| <b>I.1. Historique et applications</b>                           | <b>29</b> |
| <b>I.2. Principe de la pulvérisation cathodique</b>              | <b>29</b> |
| <b>I.3. Mécanisme de la pulvérisation cathodique</b>             | <b>30</b> |
| I.3.1. Pulvérisation cathodique continue                         | 30        |
| I.3.2. Pulvérisation radio-fréquence                             | 32        |
| I.3.3. Effet magnétron   | 32        |
| I.3.4. Pulvérisation en mode réactif                             | 33        |
| I.3.5. Dispositif de pulvérisation cathodique RF utilisé         | 33        |
| <b>I.4. Synthèse de la cible céramique LaTiO<sub>2</sub>N</b>    | <b>35</b> |
| I.4.1. Elaboration de la poudre LaTiO <sub>2</sub> N             | 35        |
| I.4.2. Préparation de la cible                                   | 36        |
| <b>II. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES COUCHES MINCES</b> | <b>36</b> |
| <b>II.1. Diffraction des Rayons X (XRD)</b>                      | <b>37</b> |
| <b>II.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)</b>           | <b>39</b> |
| <b>II.3. Spectrométrie Dispersive d'Energie (EDS)</b>            | <b>40</b> |
| <b>II.4. Canalisation d'Electrons (ECP)</b>                      | <b>44</b> |
| <b>II.5. Microscopie à Force Atomique (AFM)</b>                  | <b>45</b> |
| <b>II.6. Spectroscopie UV-Visible</b>                            | <b>46</b> |
| <b>BIBLIOGRAPHIE</b>   | <b>50</b> |



Les couches minces sont omniprésentes dans de nombreuses sphères de l'industrie moderne, intégrées dans des processus de fabrication de composants électroniques de plus en plus miniatures ou utilisées pour des traitements de surface à but décoratif ou fonctionnel. Plusieurs méthodes chimiques et physiques en phase vapeur sont disponibles et permettent le dépôt de couches minces avec un très bon contrôle de leurs propriétés. Les couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  étudiées durant ce travail de thèse ont été élaborées par pulvérisation cathodique.

## **I. DEPOT DE COUCHES MINCES PAR PULVERISATION CATHODIQUE**

### **I.1. Historique et applications**

Le phénomène de pulvérisation fut découvert en 1852 par W. R. Grove. Ce dernier remarqua la création d'un dépôt du métal constituant les deux électrodes d'un tube à décharge. Pour des raisons technologiques, le développement et l'utilisation de ce phénomène pour le dépôt de couches minces sont restés très limités à cette époque. Depuis les années 1950, la pulvérisation a repris de l'importance comme technique de dépôt de couches minces, notamment avec le fort développement de la microélectronique. Cette technique bénéficie d'une très grande popularité en milieu industriel car c'est un procédé relativement simple à mettre en oeuvre. Elle permet de déposer des couches denses et d'obtenir une bonne adhérence de celles-ci sur leur support (substrat) à température ambiante. Elle est bien adaptée au dépôt de matériaux difficiles à évaporer comme les matériaux réfractaires (platine, titane, tungstène...).

Cette technique fait partie de la grande famille des procédés "plasma". Ses paramètres externes (gaz, puissance, pression...) influent sur ses paramètres internes (densité d'espèces ionisées, distribution en énergie,...), ce qui détermine les différentes propriétés de la couche déposée [Mahan, Maissel, Richardt].

### **I.2. Principe de la pulvérisation cathodique**

Le principe de la pulvérisation cathodique est d'extraire les atomes, constituant le matériau source, nommé cible, pour les déposer sur une surface nommée substrat (Figure 2.1).

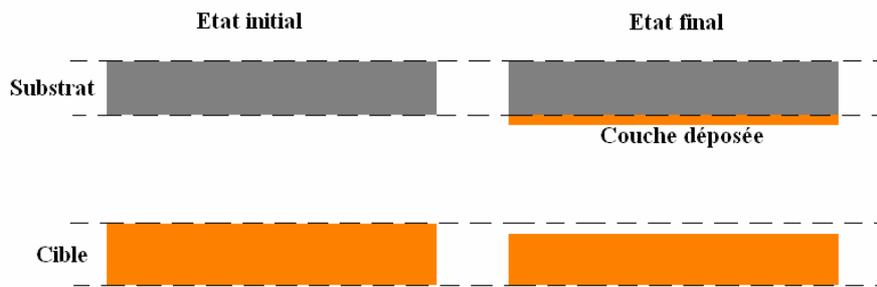


Figure 2.1. Schéma du principe du dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique.

Nous pouvons présenter le principe du dépôt par pulvérisation comme un jeu de billard moléculaire complexe impliquant espèces neutres, ions et électrons. Il consiste à bombarder une cible du matériau à déposer avec des ions très énergétiques pour arracher les atomes de la cible par collision mécanique simple ou multiple (Figure 2.2). Ces atomes vont pouvoir se condenser sur un substrat pour former la couche mince.

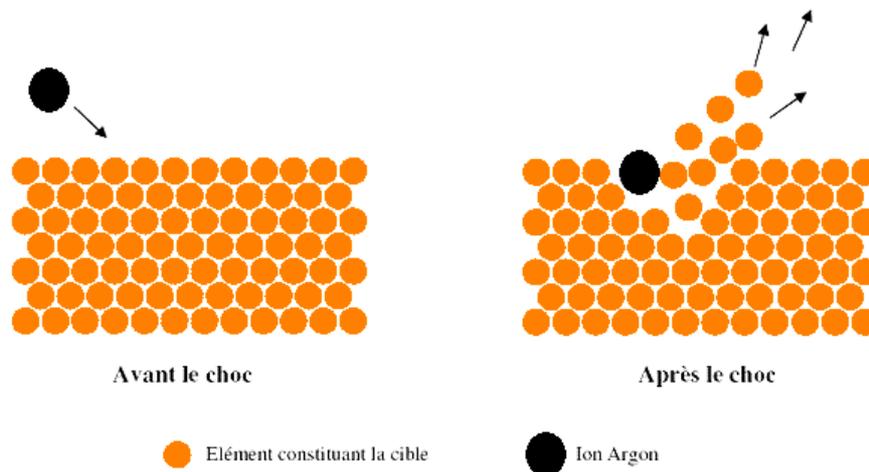


Figure 2.2. Schéma du mécanisme de collision lors de la pulvérisation cathodique.

### I.3. Mécanisme de la pulvérisation cathodique

#### I.3.1. Pulvérisation cathodique continue

La pulvérisation cathodique continue est un procédé de dépôt sous vide ou dans un gaz maintenu à pression réduite. Cette technique permet le dépôt de matériaux conducteurs, simples ou composés, sur tous types de substrats.

Le plasma est créé en appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes. L'une des électrodes est l'anode, constituée des murs de la chambre et du substrat, qui sont reliés à la masse, l'autre électrode est la cathode, constituée de la cible à pulvériser. Statistiquement, il y a toujours quelques électrons libres présents initialement dans le gaz dans

la chambre. Sous la différence de potentiel appliqué, ils subissent des collisions avec les espèces neutres du gaz, créent des ions et des électrons et par la suite un plasma par effet d'avalanche. Une fraction des ions qui atteignent la cathode provoque une émission d'électrons secondaires qui à leur tour provoquent une ionisation des espèces neutres. Lorsque la différence de potentiel entre les électrodes permet que le nombre d'électrons secondaires émis soit égal au nombre d'ions produits, la décharge "plasma" s'entretient. La lumière provenant du plasma est due à la désexcitation des espèces ionisées. C'est au niveau de la cathode qu'a lieu la pulvérisation, provoquée par les cations attirés électriquement par le pôle négatif.

L'ion gazeux se neutralise à son arrivée dans la cible, provoquant, par collision mécanique, l'éjection de matière de la cible et aussi l'émission d'un électron secondaire. Les espèces pulvérisées se déposent par condensation sur le substrat (Figure 2.3).

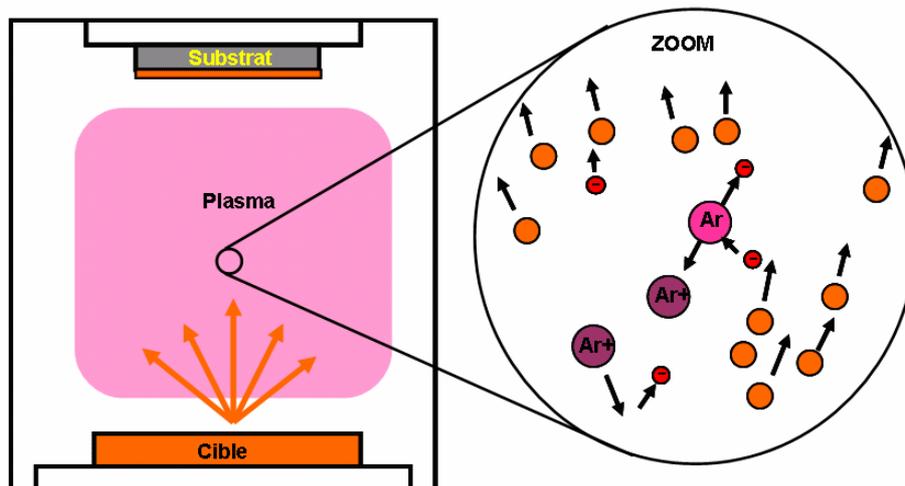


Figure 2.3. Schéma du principe de croissance de couches minces par pulvérisation cathodique.

Le rendement de transfert de la matière de la cible vers le substrat (taux de pulvérisation  $S$ ) dépend de nombreux facteurs (à température et pression fixées) : le rapport entre les masses des atomes constituant la cible et ceux du gaz pulvérisateur, la vitesse et l'angle d'incidence de ces derniers, l'organisation des atomes de la cible (réseau cristallin) et des forces de cohésion du solide.

Ceci peut être résumé par la relation :

$$S = \frac{N_p}{N_i} = Cste \cdot \epsilon \cdot \frac{E}{U} \cdot \alpha \left( \frac{M_t}{M_i} \right) \quad (1)$$

$$\text{avec } \varepsilon = \frac{4.M_i.M_t}{(M_i + M_t)^2} E \quad (2)$$

$N_p$  : Nombre d'atomes pulvérisés

$M_t$  : masse de l'atome transféré

$N_i$  : Nombre d'ions incidents

$E$  : Energie cinétique de l'ion incident

$\varepsilon$  : Transfert d'énergie

$U$  : Chaleur de sublimation du matériau-cible

$M_i$  : Masse de l'ion incident

$\alpha\left(\frac{M_t}{M_i}\right)$  est une fonction pratiquement linéaire de  $\frac{M_t}{M_i}$ .

### 1.3.2. Pulvérisation radio-fréquence

Contrairement à la pulvérisation cathodique continue des cibles conductrices, la pulvérisation continue des matériaux isolants provoque rapidement une accumulation des ions  $Ar^+$  en surface de la cible. La polarisation positive ainsi créée a pour conséquence de ne plus attirer les ions  $Ar^+$  et le processus de pulvérisation s'arrête.

L'utilisation d'un courant alternatif permet d'alterner la polarité de la cible. Une fréquence de 13,56 MHz est utilisée. Durant l'alternance négative, la cathode attire les ions qui la pulvérisent en la chargeant positivement. Durant l'alternance positive, elle attire les électrons qui viennent compenser l'accumulation de charges positives issues de l'impact des ions  $Ar^+$ . La pulvérisation radiofréquence permet ainsi le dépôt de matériaux isolants ou faiblement conducteurs.

### 1.3.3. Effet magnétron

La cathode magnétron constitue un perfectionnement de la cathode conventionnelle qui permet d'accroître la vitesse de dépôt en associant un champ magnétique intense perpendiculaire au champ électrique.

Lorsqu'une particule chargée est plongée dans un champ magnétique, elle subit une force proportionnelle au produit vectoriel de sa vitesse et de l'intensité du champ :  $\vec{F} = q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B}$  (avec  $q$ , la charge de la particule).

Lors de la pulvérisation, le nombre de particules éjectées dépend du nombre d'ions  $Ar^+$  présents dans le plasma et surtout à proximité de la cible. Si on superpose au champ électrique de polarisation des électrodes un champ magnétique parallèle à la cathode, la composante du champ magnétique parallèle à la surface de la cible modifie la trajectoire des électrons, comme le montre la Figure 2.4. Par conséquent, la durée de présence des électrons près de la

cible est augmentée. Ce confinement des électrons augmente la quantité d'espèces ionisées, responsable de la pulvérisation. La densité de plasma étant plus élevée, ceci entraîne une augmentation du taux de pulvérisation et de la vitesse de dépôt.

De nombreuses géométries magnétron sont possibles. Dans notre cas, il s'agit d'un magnétron plan circulaire.

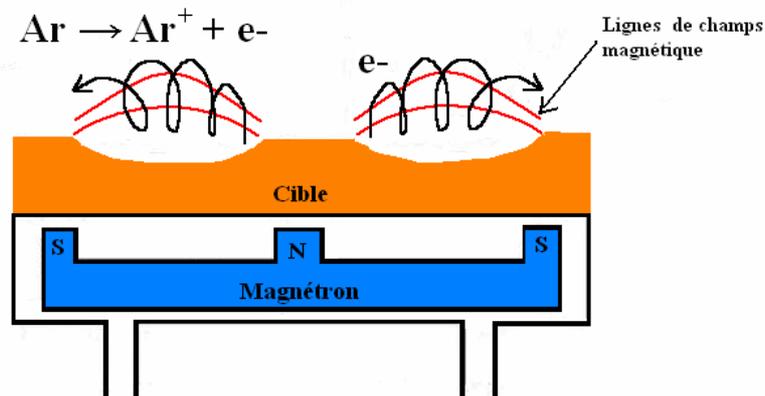


Figure 2.4. Effet magnétron en pulvérisation cathodique.

#### I.3.4. Pulvérisation en mode réactif

Inerte, l'argon introduit dans le plasma n'est pas impliqué dans la composition chimique de la couche mince obtenue. L'introduction d'un autre élément chimique dans le plasma, peut être réalisée en injectant dans l'enceinte réactionnelle un mélange gazeux réactif ( $Ar+N_2$  ou  $Ar+O_2$  par exemple). Ce paramètre supplémentaire permet d'ajuster ou de modifier la composition anionique de la couche déposée. Les conditions de la pulvérisation dépendent très fortement de la pression partielle du gaz réactif, par conséquent l'utilisation de ce procédé impose un contrôle très sévère du débit des gaz introduits.

#### I.3.5. Dispositif de pulvérisation cathodique RF utilisé

Le système de pulvérisation cathodique RF utilisé lors de cette étude se compose d'une chambre de croissance de couches minces sous vide, d'un système de pompage, de plusieurs cibles à pulvériser, d'un générateur de puissance et de différentes lignes de gaz ( $N_2$ ,  $O_2$  et  $Ar$ ).

La chambre de dépôt dispose d'un sas qui permet d'introduire les substrats sans remise à l'air de la chambre. Un pompage primaire est effectué dans le sas avant le transfert du substrat dans l'enceinte de dépôt. Le système de pompage relié à l'enceinte est constitué de deux pompes : une pompe primaire, qui permet d'atteindre une pression de l'ordre de  $10^{-4}$

mbar (0,01 Pa), et une pompe turbo-moléculaire qui permet d'avoir une pression de l'ordre de  $1.10^{-8}$  mbar ( $10^{-6}$  Pa). Le rôle de la pompe primaire est d'effectuer le pompage dans la chambre après une remise à l'air, mais également de pomper en aval de la pompe turbomoléculaire, comme celle-ci ne peut fonctionner au-delà de quelques centaines de mTorr. Les pressions dans l'enceinte de dépôt et dans le sas de transfert sont mesurées grâce à un ensemble de jauges. Une jauge Penning pour les pressions supérieures à  $10^{-3}$  mbar (0,1 Pa), et deux jauges Piranni pour les pressions du sas et de la chambre inférieures à  $10^{-4}$  mbar (0,01 Pa). Le vide limite avant introduction du mélange (Ar+N<sub>2</sub>) est de l'ordre de  $5.10^{-7}$  mbar ( $5.10^{-5}$  Pa).

La chambre de dépôt (Figure 2.5) dispose de trois cathodes (emplacements des cibles), qui permettent le dépôt de multicouches. Dans notre cas, une seule cathode a été utilisée. L'enceinte est équipée d'un cache qui permet de faire une pré-pulvérisation de la cible afin d'en nettoyer la surface, avant dépôt, tout en protégeant le substrat. Le générateur RF de marque RFPP-RF5S nous permet d'utiliser des puissances allant jusqu'à plusieurs centaines de watt.

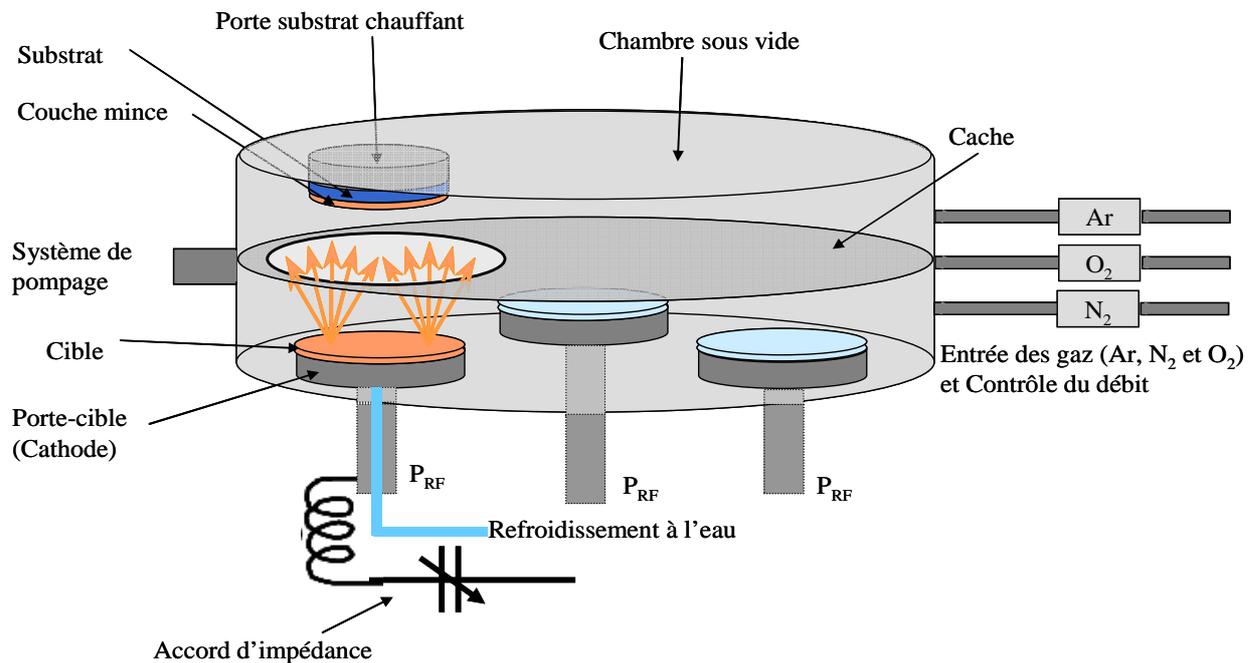


Figure 2.5. Schéma du dispositif de pulvérisation cathodique RF magnétron du laboratoire SGM de l'IUT de Saint Brieuc.

## I.4. Synthèse de la cible céramique LaTiO<sub>2</sub>N

La cible oxynitride LaTiO<sub>2</sub>N est élaborée en collaboration avec l'équipe de Franck Tessier du laboratoire Verres et Céramiques de l'unité Sciences Chimiques de Rennes (UMR-CNRS 6226, Université de Rennes 1).

### I.4.1. Elaboration de la poudre LaTiO<sub>2</sub>N

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des oxynitrides, toutefois la nitruration thermique d'un oxyde par l'ammoniac se révèle être un procédé simple et efficace pour préparer de petites quantités homogènes d'oxynitrides pulvérulents.

La poudre LaTiO<sub>2</sub>N est obtenue par nitruration sous ammoniac NH<sub>3</sub> du précurseur La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [Le Gendre].

Dans un premier temps, les précurseurs La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> sont mélangés avec un rapport 1:2 (1 mole de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour 2 moles de TiO<sub>2</sub>). Un sel composé, en moles, de 50 % de NaCl et 50% de KCl est alors ajouté de façon à ce qu'il représente 50 % de la masse totale. Le mélange correspondant est chauffé à 1000°C pendant 15 h. Le produit résultant est lavé à l'eau distillée jusqu'à élimination totale du sel alcalin.

La poudre est ensuite placée dans un four tubulaire à une température de 980°C et soumise à un flux d'ammoniac NH<sub>3</sub> durant 50 heures. A l'issue de cette étape, nous disposons d'un produit oxynitride de structure perovskite : LaTiO<sub>2</sub>N. La pureté de la poudre LaTiO<sub>2</sub>N est contrôlée par diffraction des rayons X (Figure 2.6).

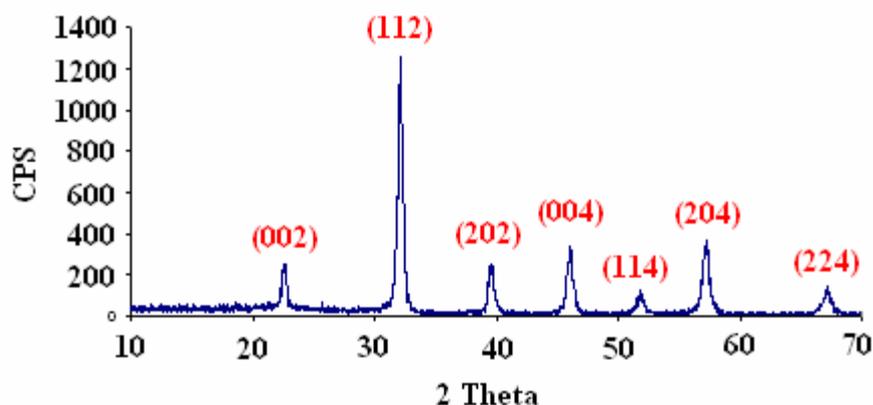
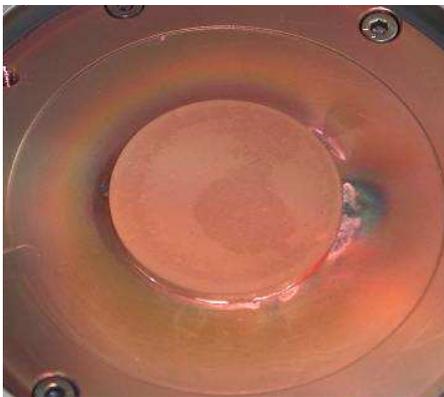


Figure 2.6. Diagramme de diffraction  $\theta-2\theta$  de la poudre LaTiO<sub>2</sub>N.

#### *1.4.2. Préparation de la cible*

Afin de déposer des couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ , une cible céramique « fait maison »  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  de 51 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur est réalisée. Cette cible est préparée à partir de 12 grammes de poudre et sans ajout afin de conserver la pureté du composé.

Une cible dense, ayant une bonne tenue mécanique, est obtenue par simple pressage. La poudre est pastillée à l'aide d'une presse uni-axiale sous une charge de 15 tonnes pendant 30 minutes. Il faut noter qu'une bonne résistance mécanique de la cible est nécessaire afin d'éviter la formation de fissures lors de la pulvérisation. En effet, l'énergie des ions incidents est majoritairement dissipée sous forme de chaleur ce qui peut entraîner des fissures dans la cible.



*Figure 2.7. Cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sur le porte-cible en cuivre du bâti de pulvérisation (dimensions de la cible : diamètre = 51 mm (2 pouces), hauteur = 3 mm).*

La cible obtenue (Figure 2.7) est ensuite placée dans l'enceinte de pulvérisation sur le porte-cible (cathode). Afin d'améliorer le contact thermique entre ce dernier et la cible, une feuille d'indium est intercalée. Ce contact thermique est très important pour assurer un bon refroidissement de la cible lors des dépôts et éviter la formation des fissures. De plus, et afin d'optimiser l'évacuation de la chaleur dissipée, un refroidissement par circuit d'eau est utilisé.

La gamme des valeurs des paramètres de dépôt utilisée pour la croissance de couches  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  sera présentée dans le chapitre 3.

## **II. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES COUCHES MINCES**

Durant ce travail, nous avons étudié l'influence de différents paramètres de dépôt sur les propriétés physico-chimiques des couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  élaborées par pulvérisation cathodique. Le Tableau 2.1 regroupe les différentes techniques utilisées, l'information accessible ainsi que le type de substrat utilisé pour le dépôt et permettant la caractérisation.

| Technique                                 | Information obtenue                                      | Substrat                                   |
|---|--|--|
| Diffraction des Rayons X (DRX)            | Etat cristallin et identification des phases en présence | Tout type de substrat                      |
| Microscopie Electronique à Balayage (MEB) | Etude de la morphologie<br>Détermination de l'épaisseur  | Tout type de substrat<br>Substrat clivable |
| Spectroscopie Dispersive d'Energie (EDS)  | Analyse semi-quantitative de la composition chimique     | Tout type de substrat                      |
| Transmittance UV-Visible                  | Détermination du band gap optique des couches minces     | Substrat transparent poli deux faces       |

Tableau 2.1. Les différentes techniques de caractérisation utilisées au laboratoire SGM de l'IUT de Saint Briec pour la caractérisation des couches  $LaTiO_xN_y$ .

## II.1. Diffraction des Rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X permet de caractériser l'état cristallin des couches minces. Ceci permet d'identifier les phases présentes dans les couches ainsi que les paramètres de maille [Eberhart].

Un solide cristallisé peut être décrit comme un empilement de sphères rigides (ions ou atomes). La symétrie résultante de cet empilement se traduit par l'existence de famille de plans d'atomes parallèles et équidistants. Les plans (notés à l'aide d'indices dits de Miller) (hkl) diffractent un faisceau de rayons X incidents pour un angle  $\theta_{hkl}$  défini par la relation de Bragg:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (3)$$

avec,  $d_{hkl}$ , distance inter-réticulaire ;  $\theta$ , angle d'incidence (dit de diffraction) ;  $\lambda$ , longueur d'onde du rayonnement ( $\lambda_{K\alpha 1 Cu} = 1,5405 \text{ \AA}$ ) ; n, ordre de diffraction.

Une configuration expérimentale est représentée sur la Figure 2.8.

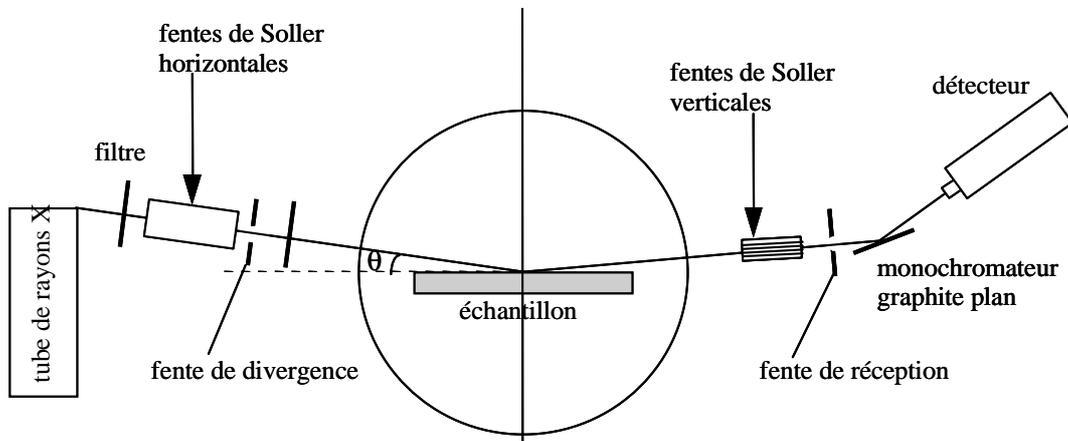


Figure 2.8. Schéma du principe d'analyse par diffraction des rayons X.

L'échantillon est monté dans un berceau d'Euler permettant le positionnement dans l'espace  $(\theta, \phi, \psi)$  de la normale au plan du substrat. Le mode classique de diffraction de rayons X est l'enregistrement du diffractogramme  $\theta$ - $2\theta$ . La source fait un angle  $\theta$  avec l'échantillon. Cet angle varie, ainsi que la position du détecteur qui se déplace à un angle  $2\theta$  par rapport au faisceau incident (Figure 2.9). Le diffractogramme obtenu permet d'identifier la nature et l'orientation des phases présentes, la détermination des paramètres réticulaires.

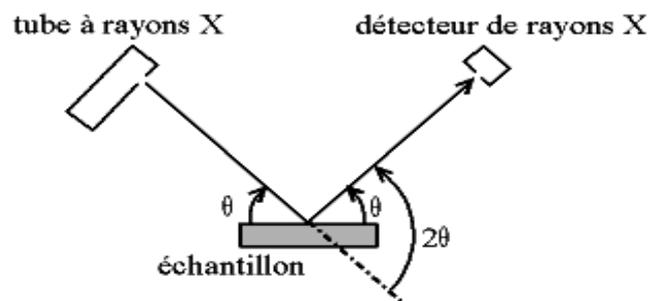


Figure 2.9. Schéma du principe de la diffraction de rayons X en balayage  $\theta$ - $2\theta$ .

Dans la configuration Rocking-Curve  $\Delta\theta$ , l'angle  $2\theta$  du détecteur est fixé sur une raie de diffraction choisie. L'échantillon bouge de part et d'autre de la position de Bragg correspondante à l'angle  $\theta$ . Outre la résolution en angle de l'appareil, la largeur à mi-hauteur de la raie obtenue (FWHM : Full Width at Half Maximum) est fonction des désorientations intrinsèques à la couche comme le montre la Figure 2.10. Cette valeur est représentative de la mosaïcité de la couche. Une couche bien cristallisée aura une faible mosaïcité et donc une raie  $\Delta\theta$  étroite.

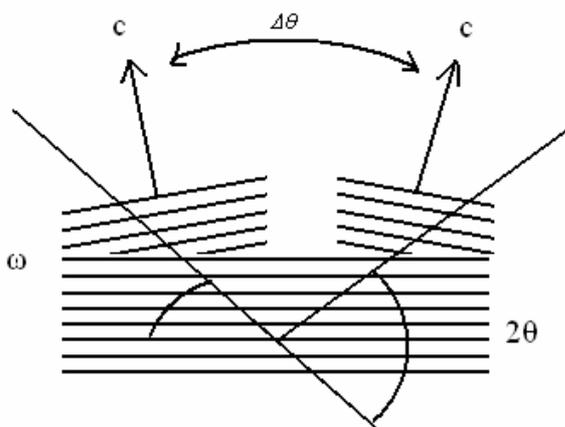


Figure 2.10. Schéma montrant la désorientation entre grains donnant lieu à la mesure du Rocking-curve  $\Delta\theta$ .

Le diffractogramme en mode  $\phi$ -scan permet de constater l'épitaxie sur les échantillons. Une description détaillée sera donnée sur un exemple concret en paragraphe III.2.1 du chapitre 3.

## II.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Le phénomène physique à la base de la microscopie électronique à balayage est l'interaction entre un faisceau d'électrons incident et les électrons et noyaux des atomes constitutifs de l'échantillon à analyser [Eberhart].

La Figure 2.11 montre les différents signaux émis par l'échantillon à la surface. Les électrons secondaires seront sélectionnés pour réaliser les images MEB de cette étude.

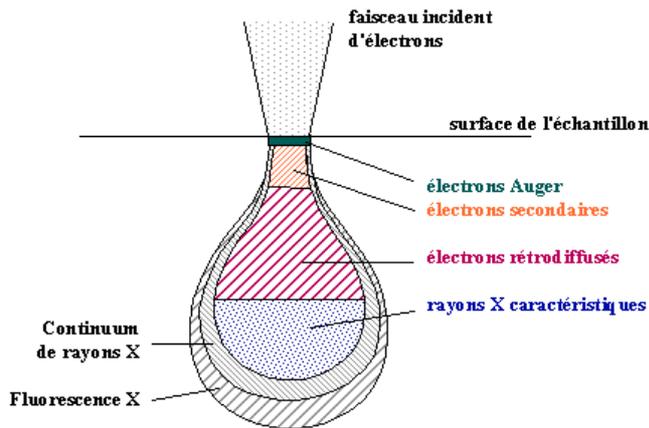


Figure 2.11. Schéma de la poire d'interaction des électrons incidents avec la matière de l'échantillon analysé donnant lieu à l'émission de différents signaux dans le microscope électronique à balayage.

L'émission des électrons secondaires résulte de l'interaction entre électrons incidents et électrons de valence des atomes de l'échantillon lors de collisions inélastiques avec perte d'énergie. La collecte des électrons secondaires dépend de l'inclinaison de la surface de l'échantillon par rapport au détecteur et de la probabilité de collision des électrons avec la surface de l'échantillon à sa sortie. Dans ce dernier cas, la probabilité est faible si l'électron sort d'une bosse, et est grande si l'électron sort d'un creux. Le nombre d'électrons secondaires qui parviennent effectivement au détecteur dépend donc du relief de l'échantillon. L'information obtenue avec les électrons secondaires est majoritairement un contraste topographique. Après balayage, l'image en chaque point de l'écran reproduit l'intensité du signal des électrons secondaires, c'est-à-dire le nombre d'électrons secondaires émis par chaque point de l'échantillon. Ainsi une zone blanche est signe d'une intensité élevée donc d'un nombre d'électrons secondaires émis et détectés grand, et vice versa. Le contraste topographique se fait donc en niveau de gris de l'image (exemples en Figure 2.12). Les électrons secondaires acquièrent une très faible énergie, ils ne ressortent de l'échantillon et ne sont détectés que s'ils sont issus des atomes proches de la surface, typiquement situés sur une épaisseur de 10 nm.

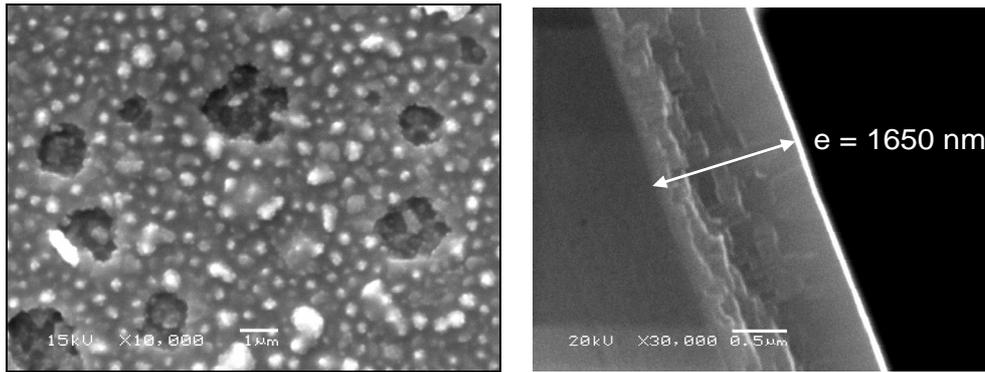


Figure 2.12. (a) Morphologie de surface, (b) mesure de l'épaisseur de couches minces  $LaTiO_xN_y$ , visualisées par microscopie électronique à balayage en mode d'électrons secondaires.

### II.3. Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)

La microanalyse EDS permet l'analyse chimique d'un échantillon. Le système est couplé au MEB. Le principe de la microanalyse est basé sur la détection des photons X émis par l'échantillon sous bombardement d'électrons [Eberhart].

Les électrons du faisceau incident interagissent avec les électrons de cœur des atomes de l'échantillon et lorsqu'un atome est ionisé, une désexcitation radiative très rapide se produit. Un électron des couches supérieures de l'atome rejoint la couche inoccupée d'énergie inférieure. Afin de conserver un bilan énergétique global, un photon X est émis simultanément. L'énergie de ce photon est caractéristique de l'atome ionisé. Le spectre d'émission X est donc représentatif des constituants chimiques de l'échantillon.

Le microscope du laboratoire utilisé est équipé d'une microanalyse de type EDS INCA Energy OXFORD INSTRUMENTS. Le détecteur du microscope est équipé d'une diode en silicium. Si un photon X pénètre la diode, il crée des paires électron-trou en cédant une énergie égale à celle de la création de ces paires. Le nombre de paires est donc proportionnel à l'énergie du photon incident selon la relation :

$$E_x = n \cdot E_c \quad (4)$$

avec  $E_x$  l'énergie du photon X incident  
 $E_c$  l'énergie de formation d'une paire électron – trou

Sous l'application d'une différence de potentiel aux bornes du semi-conducteur, les paires créées induisent un courant électrique d'intensité proportionnelle à l'énergie du photon incident. Un analyseur multicanaux comptabilise le nombre de photons détectés en fonction de l'énergie, ce qui permet d'obtenir un spectre d'intensités fonction de l'énergie des photons incidents et donc représentatif de la composition chimique de l'échantillon.

La Spectrométrie d'Énergie Dispersive (EDS) est une technique semi-quantitative de détermination de composition chimique en cela que le calcul de la teneur en éléments chimiques s'effectue en comparaison de références issues d'une bibliothèque de valeurs, dont les conditions d'acquisition n'ont pas été les mêmes que celles de la mesure en cours. Pour les éléments légers tels l'oxygène et l'azote, la mesure est entachée d'une erreur élevée, qu'on peut estimer à  $\Delta(\text{élément léger})_{\text{atomique}} \sim 5$ . De plus, l'azote voit sa raie principale d'émission  $K_{\alpha}$  pratiquement à la même position que la raie  $L_1$  du titane. Comme le composé étudié  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  contient à la fois de l'azote et du titane, l'un des deux éléments sera sur- ou sous-dosé. L'erreur sera d'autant plus grande si le composé est déposé sur le substrat  $\text{SrTiO}_3$ . Dans ces conditions, il apparaît hasardeux de vouloir déterminer par cette technique les teneurs en azote des couches  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ . Tel n'est pas notre souhait : nous présenterons dans ce manuscrit des teneurs en azote mesurées  $\%N_{\text{mesuré}}$  (pourcentage atomique), qui ne devront *pas être prises en tant que valeurs absolues*, mais comme *valeurs relatives* d'échantillons mesurés dans les mêmes conditions expérimentales. Ces valeurs nous renseigneront qualitativement sur l'existence de couches sous- et sur -stoéchiométriques en azote, en relation avec le composé  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , obtenu jusqu'à présent uniquement sous forme de poudre et pour lequel nous n'avons donc pas de référence en couche mince.

Pour réduire au maximum la dispersion des valeurs et éliminer les erreurs systématiques, nos mesures EDS ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- ◆ Afin de minimiser la contribution du substrat puisque nous effectuons des mesures sur couches minces :
  - les couches les plus minces ( $e < 300$  nm) ne font pas l'objet d'une quantification EDS.
  - la tension d'accélération est fixée à  $HV = 12$  kV. Une erreur (systématique) est alors faite car la bibliothèque des standards EDS est donnée à 20 kV.
- ◆ Afin d'obtenir un pourcentage massique total aux environs de 100 %, les manipulations suivantes sont réalisées :
  - toutes les couches qui chargent sous le faisceau d'électrons sont métallisées à l'or. Généralement, les couches colorées sont semiconductrices, alors que les couches transparentes sont isolantes.
  - la mesure est effectuée à un grandissement proche de X 2000.
  - le temps mort est ajusté dans la fenêtre [20 – 30] % en variant le diamètre ("spot-size") du faisceau d'électrons.

Dans ces conditions et en éliminant les valeurs extrêmes mesurées, nous parvenons à une incertitude expérimentale  $\Delta N_{\text{exp}} \sim 2$ . Cependant, dans le reste du manuscrit, nous utiliserons l'incertitude théorique de l'EDS, à savoir  $\Delta N = 5$ .

Nous avons choisi de donner la quantité d'azote des couches  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  sous la forme de la teneur atomique en azote mesurée ( $\%N_{\text{mesuré}}$ ). Dans ce cas, l'erreur sur la mesure est égale à  $\Delta N/N$ . Ainsi, pour une teneur atomique de 20 %, l'erreur est égale à  $5/20 = 1/5 = 25\%$  de la valeur mesurée. Plus la teneur est faible, plus l'erreur est grande. On estime l'EDS impropre à mesurer des teneurs atomiques en éléments légers (azote, oxygène) inférieures à 5 %. Si on avait choisi d'exprimer la quantité d'azote sous la forme du rapport  $N/(N+O)$ , l'erreur aurait été égale à  $(2\Delta N/N + \Delta O/O)$ , c'est-à-dire qu'elle aurait multipliée presque par trois par rapport à celle de  $\%N_{\text{mesuré}}$ . Par ailleurs, la notation  $N/(N+O)$  aurait inclut une signification de composition chimique globale, ce que nous ne désirons pas puisque les quantités d'azote des couches déterminées par EDS ne constituent pas des valeurs absolues.

Au début de notre étude, nous avons mené une série de mesures de composition chimique par WDS (Spectrométrie Dispersive de longueur d'onde (Wavelength)) à l'Ifremer de Brest (collaboration M. Bohn), pour comparaison avec les mesures EDS faites au laboratoire SGM de l'IUT de Saint Briec. Les résultats des deux techniques sont donnés dans le Tableau 2.2, avec les caractéristiques des quatre couches étudiées, déposées sur MgO. Ces couches sont épaisses, ce qui, à 12 kV, a permis de s'affranchir de la contribution du substrat (aucune présence de Mg n'a été détectée). La couche LTON-49, transparente et très isolante, a été métallisée à l'or. L'évolution des teneurs d'un échantillon à l'autre est montrée dans la Figure 2.13. Nous voyons que :

- les teneurs en N d'EDS sont systématiquement majorées par rapport à celles de l'analyse WDS. L'augmentation peut aller jusqu'à 7 points.
- EDS et WDS ne détectent pas d'azote dans la couche LTON-49 transparente.
- les teneurs en O d'EDS et WDS sont pratiquement identiques.
- les teneurs en La et Ti d'EDS sont systématiquement minorées par rapport à celles de l'analyse WDS. La diminution peut aller jusqu'à 5 points.
- la variation des valeurs d'un échantillon à l'autre est la même en EDS et WDS.

La méthode EDS ne change pas le comportement des échantillons, seules les valeurs (absolues) sont modifiées.

| Couches | Epaisseur (nm) | %N <sub>at.</sub> |     | %O <sub>at.</sub> |     | %Ti <sub>at.</sub> |     | %La <sub>at.</sub> |     |
|---------|----------------|-------------------|-----|-------------------|-----|--------------------|-----|--------------------|-----|
|         |                | EDS               | WDS | EDS               | WDS | EDS                | WDS | EDS                | WDS |
| LTON-49 | 840            | 0                 | 0   | 60                | 60  | 15                 | 19  | 17                 | 21  |
| LTON-76 | 1550           | 5                 | 2   | 61                | 61  | 15                 | 18  | 16                 | 19  |
| LTON-74 | 750            | 12                | 9   | 53                | 53  | 15                 | 18  | 17                 | 20  |
| LTON-58 | 400            | 20                | 13  | 47                | 47  | 14                 | 18  | 14                 | 19  |

Tableau 2.2. Teneurs atomiques mesurées par EDS et WDS des éléments chimiques constitutifs des couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées sur substrat  $\text{MgO}$ . Les incertitudes théoriques sont  $\Delta(N,O) = 5$ ,  $\Delta(\text{Ti}) =$  et  $\Delta(\text{La}) = 2$ .

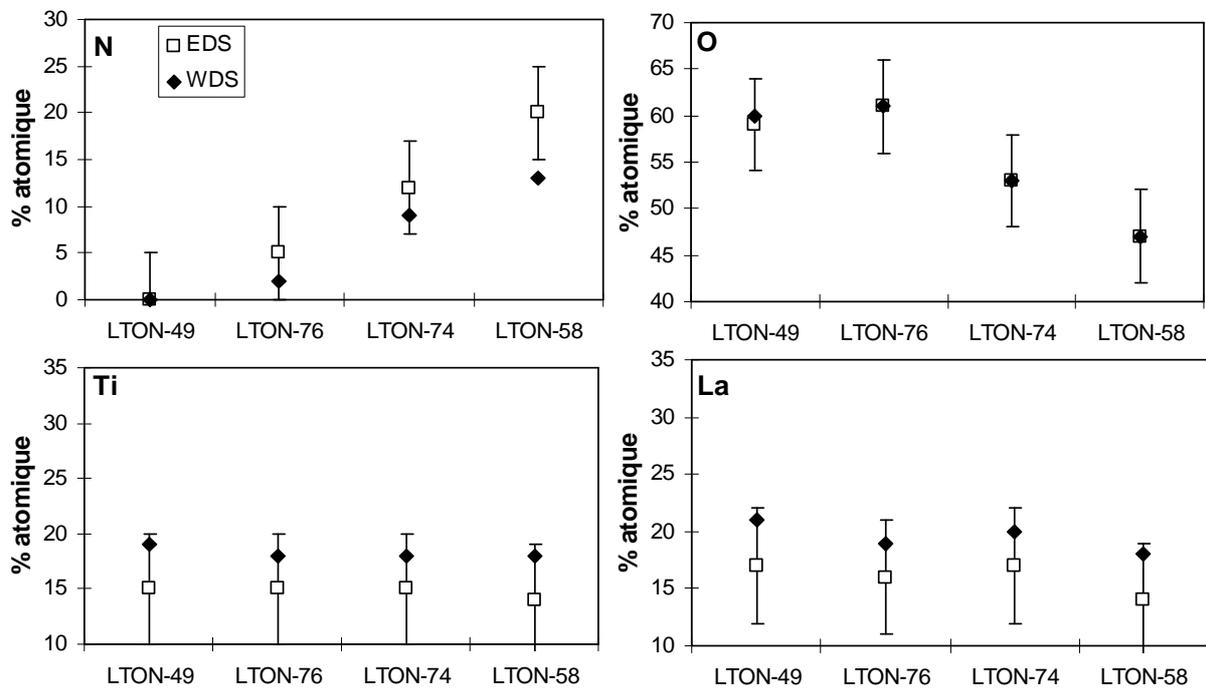


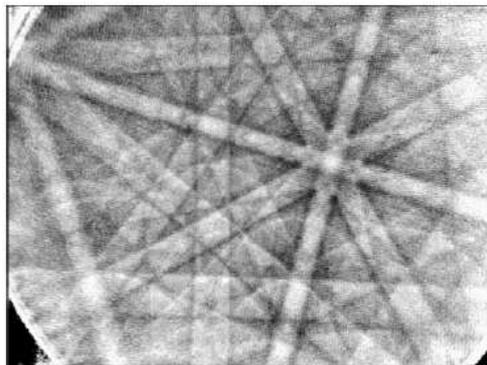
Figure 2.13. Valeurs des pourcentages atomiques de l'azote, de l'oxygène, du lanthane et du titane de couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées sur substrat  $\text{MgO}$  mesurées par EDS et WDS (sans métallisation). Par souci de clarté, les incertitudes sur les valeurs WDS n'ont pas été tracées.

En conclusion, nous sommes conscients que l'utilisation de l'EDS pour le dosage d'éléments légers n'est pas vraiment appropriée, mais notre expérience a montré qu'il est possible de réduire les incertitudes en travaillant de façon systématique selon un protocole de mesure approprié. L'azote existant dans les couches est présenté ici sous la forme de la teneur atomique mesurée ( $\%N_{\text{mesuré}}$ ). Les valeurs devront être prises comme relatives et constitueront une caractéristique supplémentaire des couches  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ .

## II.4. Canalisation d'électrons (ECP)

La canalisation est un phénomène lié à l'interaction de tout faisceau de particules avec un cristal [Le Lannic]. Dans le cas d'un faisceau d'électrons, les électrons rétrodiffusés, canalisés par les plans cristallins forment une figure caractéristique constituée de pseudolignes de Kikuchi (Figure 2.14). Cette figure fournit des informations sur la symétrie, la qualité et l'orientation du réseau cristallin. La technique est relativement ancienne (utilisée dès les années 70) mais elle connaît depuis les années 90 un regain d'intérêt avec le développement de logiciels permettant l'indexation automatique et rapide des diagrammes de diffraction. D'utilisation usuelle en métallurgie, son extension à l'étude de couches minces a été proposée par K.H. Young et al. [Young] et A. Perrin et al. [Perrin].

La méthode nécessite l'utilisation d'un microscope électronique à balayage en configuration spécifique. Nous avons travaillé avec le microscope JEOL JSM 6400 du Centre de Microscopie Electronique à Balayage de l'Université de Rennes 1, en collaboration avec Sandra Casale et Jo Le Lannic.



*Figure 2.14. Figure de canalisation d'électrons type formée par les électrons rétrodiffusés sur un écran luminescent.*

Si le faisceau d'électrons incident interagit avec un matériau amorphe, l'intensité des électrons rétrodiffusés dépend de la nature chimique et de la topographie de l'échantillon. S'il interagit avec un cristal, cette intensité est, en plus, conditionnée par l'orientation du faisceau incident par rapport au réseau cristallographique. En polissant proprement la surface (ou dans notre cas, en analysant une couche mince de très faible rugosité), on s'affranchit du contraste topographique.

Le faisceau électronique, au lieu de balayer la surface de l'échantillon comme dans le cas d'une observation standard, a un point d'impact fixe et est introduit à l'intérieur d'un cône de quelques degrés autour de l'axe du microscope (Figure 2.15). A ce faisceau d'électrons monocinétique, il est associé une longueur d'onde par la relation de De

Broglie ( $\lambda(\text{nm}) \sim \sqrt{1,5/V}$ ). Il s'ensuit un phénomène de diffraction si l'échantillon est cristallisé. A chaque fois qu'une famille de plans réticulaires se trouve en position de Bragg pour une direction donnée du faisceau d'électrons, ces derniers sont canalisés (ils s'enfoncent de plus en plus dans l'échantillon) et sont donc moins rétrodiffusés : une chute du contraste du diagramme ECP est observée. Il en résulte un cliché formé de bandes claires avec un liseré sombre dont l'orientation correspond à la projection stéréographique des éléments de symétrie du cristal par rapport à l'axe de zone confondu avec l'axe de la colonne du microscope. La largeur des bandes, mesurées en angle sur le cliché, permet de remonter à une estimation des distances inter-réticulaires.

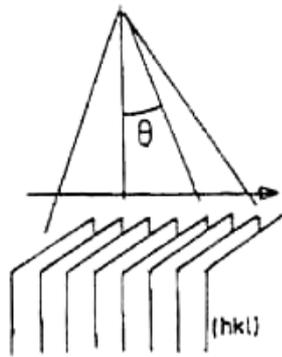


Figure 2.15. Schéma de la rotation du faisceau d'électrons incidents arrivant sur les plans réticulaires {hkl} dans la méthode ECP [Perrin].

Dans notre cas, cette méthode permet de mettre en évidence une croissance épitaxiale de la couche mince sur son substrat. La zone d'analyse latérale est de l'ordre du millimètre, alors que la profondeur d'analyse est de quelques dizaines de nanomètres. La méthode est particulièrement sensible à toute imperfection cristalline de la couche, visualisée par un abaissement du contraste et de la netteté du diagramme.

## II.5. Microscopie à Force Atomique (AFM)

Les caractérisations par AFM ont été réalisées par R. Tartivel au laboratoire LARMAUR de l'Université de Rennes 1.

La microscopie à force atomique (AFM) repose sur un principe simple : une pointe sonde supportée par un levier flexible se déplace à la surface d'un échantillon. La topographie de surface est alors reproduite par variation de la hauteur de la sonde.

En mode non-contact, la pointe ne se trouve pas en contact avec l'échantillon mais à une certaine distance de celui-ci. Le levier vibre à une fréquence proche de sa résonance (entre 100 et 400 kHz). Lorsqu'il se rapproche de l'échantillon, un gradient de force est

exercé sur la pointe modifiant les oscillations de celle-ci. Deux modes de mesure peuvent être utilisés :

- la position de l'échantillon est maintenue constante et on enregistre la variation de l'amplitude de vibration.
- la distance entre l'échantillon et la pointe est maintenue constante, l'échantillon se déplace en conséquence (suivant la rugosité de sa surface) et on enregistre ses déplacements.

En mode contact, la pointe est en contact direct avec l'échantillon et il s'établit une force répulsive de type Van der Waals entre pointe et surface. Une force d'application est nécessaire pour garder le contact. A l'image du mode non-contact, deux modes de mesure sont possibles. L'inconvénient de cette méthode est le risque d'abîmer la surface par frottement, dans le cas des échantillons fragiles.

Outre l'observation directe de la surface des échantillons, le traitement des images donne des informations quantitatives sur la rugosité de la surface étudiée. Nous avons, ici, déterminé la rugosité Rms, qui est mesurée par la largeur à mi-hauteur de l'histogramme de répartition des hauteurs enregistrées.

## **II.6. Spectroscopie UV-Visible**

La mesure de transmittance est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 20 de résolution 2 nm sur une gamme de longueur d'onde comprise entre 200 nm et 1100 nm (Figure 2.16).

Le spectrophotomètre se compose de deux sources lumineuses :

- une lampe à incandescence pour les longueurs d'ondes du spectre visible.
- une lampe à arc de deutérium pour les longueurs d'ondes inférieure à 350 nm.

Le système de mesure se compose de deux voies munies chacune d'une photodiode de détection. Une voie reçoit le faisceau lumineux ayant traversé l'échantillon et l'autre reçoit le faisceau de référence. Un miroir semi transparent autorise les mesures différentielles simultanées. La transmittance  $T$  de l'échantillon à la longueur d'onde  $\lambda$  est égale au rapport de l'intensité  $I(\lambda)$  traversant l'échantillon et l'intensité  $I_0(\lambda)$  du faisceau de référence. Un réseau permet de sélectionner la longueur d'onde désirée. Dans notre cas, un substrat de MgO est monté dans la voie de référence afin de soustraire directement la contribution du substrat.



Figure 2.16. Photo-spectromètre UV-Visible Perkin-Elmer du laboratoire SGM de l'IUT de Saint Brieuc.

Pour le calcul de la largeur de bande interdite (band-gap  $E_g$ ), on considère que l'intensité lumineuse reçue par les photodiodes suit la loi de Berr-Lambert :

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (5)$$

avec  $x$  : distance parcourue par l'onde dans le matériau

$I_0$  : intensité incidente

$\alpha$  : coefficient d'absorption du matériau.

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est défini comme la distance au-delà de laquelle 63 % du flux lumineux est absorbé. Il est calculé à partir de la théorie des perturbations et est proportionnel à la probabilité totale d'absorption d'un photon qui est définie comme la somme des probabilités de transitions  $P_{f \rightarrow i}$  entre états de la bande de valence et états de la bande de conduction. Il est montré que pour une transition directe entre extrema de bandes,  $\alpha$  s'écrit [Kubelka] :

$$\alpha = \frac{(2m_r)^{\frac{3}{2}} e^2 p^2}{2\pi \epsilon_0 c n m_e^2 \hbar^3 w} (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Avec  $m_r$  : masse effective réduite ( $m_r^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$ )

$m_e$  : masse de l'électron

$\epsilon_0$  : permittivité du vide

$m_h$  : masse du trou

$\hbar = h/2\pi$ , où  $h$  est la constante de Planck

$n$  : indice du matériau

$w$  : pulsation de l'onde

$p$  : quantité de mouvement de l'électron

$E_g$  : valeur de la bande interdite

$e$  : charge de l'électron

$\psi$  : fréquence de l'onde

L'équation (6) s'écrit aussi sous la forme suivante :

$$\alpha h\nu = k \frac{m_r^{\frac{3}{2}} p^2}{n} (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

avec  $k$  : constante sans unité.

En généralisant, la relation devient :

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{m}} = A(h\nu - E_g) \quad (8)$$

avec m qui varie suivant la nature de la transition (Figure 2.17) :

- m = 1/2 transition directe
- m = 2 transition indirecte

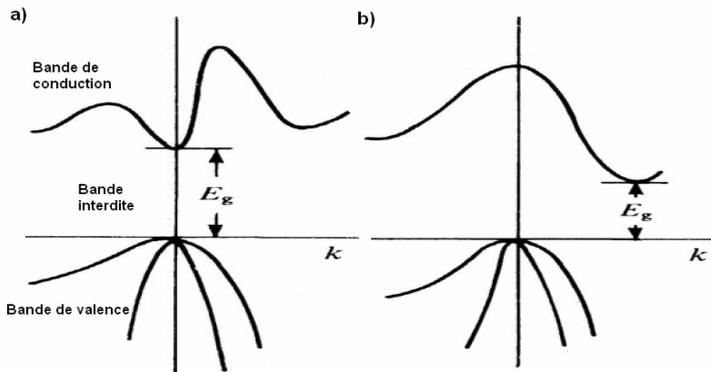


Figure 2.17. (a) Absorption directe, (b) absorption indirecte dans un matériau semi conducteur [Kittel].

Nos premiers calculs ont été effectués en considérant des transitions directes (m = 1/2). Les valeurs de band-gap obtenues sont cohérentes avec la couleur des échantillons, nous avons donc décidé de conserver cette hypothèse.

Sur une couche mince oxynitride, le spectre de transmittance UV-visible est typiquement celui de la Figure 2.18.

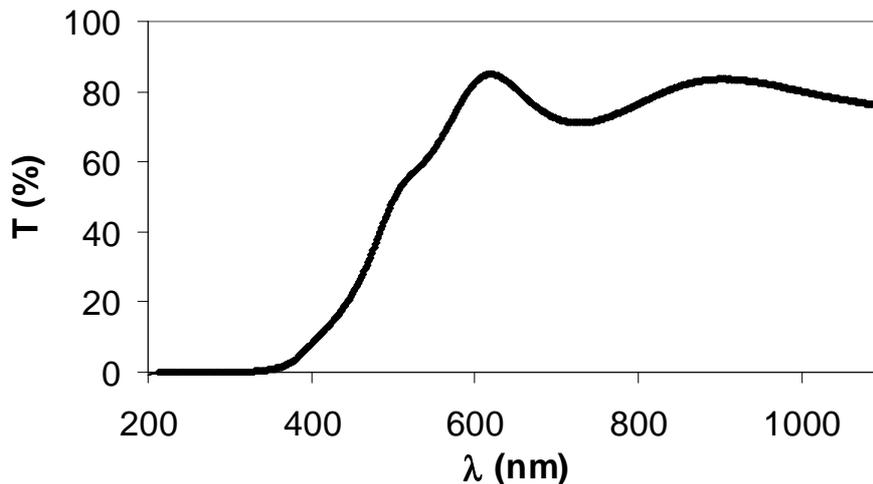


Figure 2.18. Spectre en transmission d'une couche mince  $LaTiO_xN_y$  (LTON-98). Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est calculé à partir de la relation :

$$\alpha = -\ln(T)/e \quad (9)$$

avec T: transmittance (%)

e: épaisseur de la couche mince (nm)

En traçant  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ , on obtient une courbe (Figure 2.19) qui permet d'extraire la valeur du band-gap par extrapolation de la partie linéaire de la courbe.

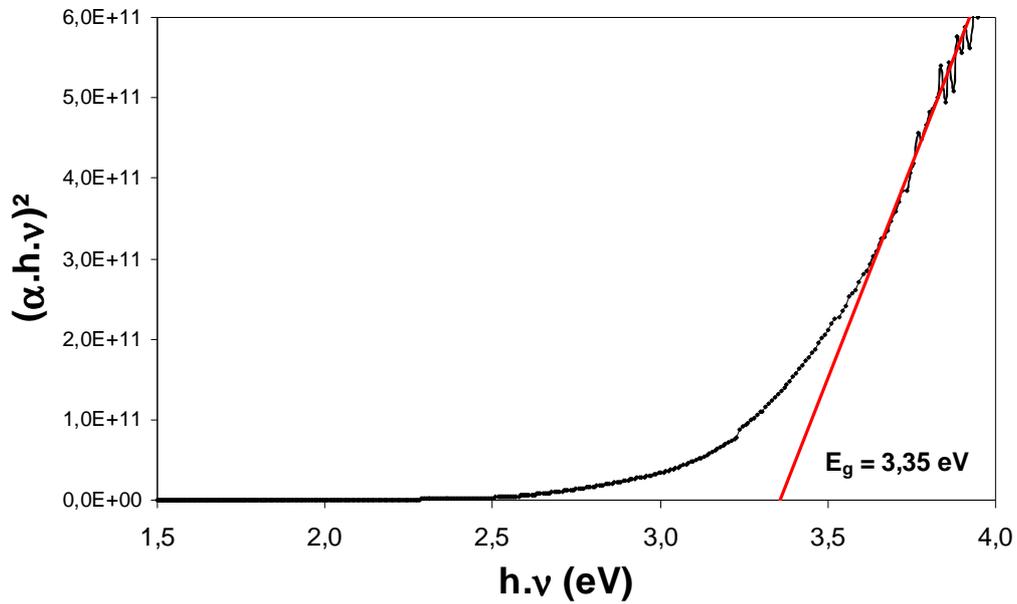


Figure 2.19. Caractéristique  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  pour la détermination du band gap optique.

## BIBLIOGRAPHIE

[Eberhart] J.-P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, ed. Dunod (1998).

[Kittel] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, ed. Dunod (1997).

[Kubelka] D. Kubelka, L. Munk, *Z. Techn. Physik* 12 (1931) 593.

[Le Gendre] L. Le Gendre, R. Marchand, B. Piriou, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 34 (1997) 973.

[Le Lannic] <http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/>

[Mahan] J.E. Mahan, *Physical Vapour Deposition of Thin Films*, ed. Wiley (2000).

[Maissel] L.I. Maissel, R. Glang, *Handbook of Thin Film Technology*, ed. McGraw-Hill (1970).

[Perrin] A. Perrin, M. Guilloux-Viry, C. Le Paven-Thivet, J.C. Jegaden, M. Sergent, J. Le Lannic, *Jeol News* 2 (1992) 26.

[Richardt] A. Richardt, *Le vide, les couches minces*, ed. In Fine (1994).

[Young] K.H. Young, J.Z. Sun, D. Kapolnek, E.J. Tarsa, A. Inam, B.H.T. Chai, *J. Mater. Res.* 6 (1991) 2501.

# Chapitre 3

Couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  :  
Dépôt et caractérisations structurales



|  |            |
|--|------------|
| <b>I. DEPOT PAR PULVERISATION CATHODIQUE DE COUCHES MINCES<br/>OXYNITRURES <math>LaTiO_xN_y</math> - EVOLUTION DE LA VITESSE DE DEPOT</b>    | <b>55</b>  |
| <b>I.1. Influence de la puissance radiofréquence sur la vitesse de dépôt</b>   | <b>56</b>  |
| <b>I.2. Influence de la pression totale sur la vitesse de dépôt</b>  | <b>57</b>  |
| <b>I.3. Influence du pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation sur la vitesse de dépôt.</b>   | <b>58</b>  |
| <b>I.4. Influence de la température du substrat sur la vitesse de dépôt.</b>   | <b>60</b>  |
| <b>II. COUCHES MINCES OXYNITRURES <math>LaTiO_xN_y</math> DEPOSEES SOUS DIFFERENTS<br/>POURCENTAGES D'AZOTE DANS LE GAZ DE PULVERISATION</b> | <b>62</b>  |
| <b>II.1. Teneur en azote et band-gap des couches <math>LaTiO_xN_y</math></b>   | <b>62</b>  |
| <b>II.2. Cristallisation des couches <math>LaTiO_xN_y</math></b>   | <b>66</b>  |
| II.2.1. Détermination de la cristallisation des couches  | 66         |
| II.2.2 Evolution de la cristallisation des couches en fonction du pourcentage d'azote dans le gaz de<br>pulvérisation                        | 74         |
| <b>II.3. Morphologie des couches <math>LaTiO_xN_y</math></b>   | <b>76</b>  |
| <b>III. COUCHES MINCES OXYNITRURES <math>LaTiO_xN_y</math> DEPOSEES A DIFFERENTES<br/>TEMPERATURES DE SUBSTRAT.</b>                          | <b>78</b>  |
| <b>III.1. Dépôts à % <math>N_2</math> = 25</b>   | <b>78</b>  |
| <b>III.2. Dépôts à % <math>N_2</math> = 50</b>   | <b>81</b>  |
| III.2.1. Influence de la position des échantillons sur le porte-substrat sur les couches déposées  | 81         |
| III.2.2. Evolution des caractéristiques physico-chimiques en fonction de la température de dépôt   | 82         |
| <b>III.3. Dépôts à % <math>N_2</math> = 71</b>   | <b>87</b>  |
| III.3.1. Couches déposées sur substrats (001) $SrTiO_3$  | 87         |
| III.3.2. Couches déposées sur substrats (1-102) $Al_2O_3$  | 89         |
| III.3.3. Couches déposées sur différents substrats   | 93         |
| <b>IV. DISCUSSION</b>  | <b>95</b>  |
| <b>V. CONCLUSION</b>   | <b>99</b>  |
| <b>BIBLIOGRAPHIE</b>   | <b>100</b> |



Nous allons maintenant aborder la synthèse et la caractérisation de couches minces oxynitrides de titane et lanthane. Cette étude a entièrement été réalisée au laboratoire SGM de l'IUT de Saint Briec. L'esprit de ce chapitre est d'arriver à un maximum de compréhension des propriétés physico-chimiques des couches après optimisation de leur croissance. Au début de ce travail de thèse, l'objectif recherché était de réaliser des couches minces du composé stœchiométrique  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . Au fil de la thèse, les objectifs ont évolué vers l'obtention de couches oxynitrides avec différentes teneurs en azote, puis vers l'obtention de couches de haute qualité cristalline.

## I. DEPOT PAR PULVERISATION CATHODIQUE DE COUCHES MINCES OXYNITRURES $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ - EVOLUTION DE LA VITESSE DE DEPOT

Nous avons utilisé la pulvérisation cathodique RF réactive pour l'élaboration de nos échantillons. Son principe a été donné dans le Chapitre II. Dans notre cas, cette technique consiste à bombarder une cible massive de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  (poudre compactée) par des ions Argon énergétiques, produits dans une décharge d'un mélange d'Argon et d'Azote. Le bâti Plassys installé à l'IUT de Saint Briec est présenté en Figure 3.1.



Figure 3.1. Photos du dispositif de dépôt par pulvérisation cathodique RF réactive de l'IUT de Saint Briec (Plassys MP450S).

La pulvérisation cathodique met en jeu de nombreux paramètres qui interviennent sur les caractéristiques des couches. Dans notre étude, les paramètres déterminants sont :

- la puissance Radio Fréquence ( $P_{RF}$ )
- la pression totale ( $P_T$ )
- le pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation ( $\%N_2$ )
- la température du substrat ( $T_S$ )

Les paramètres de dépôt par pulvérisation sont nombreux et interdépendants. L'intérêt de la pulvérisation est de pouvoir obtenir tout un panel de propriétés pour les couches déposées, dès lors que l'optimisation des paramètres de dépôt a été effectuée. C'est, en partie, l'objet de ce travail de thèse. Dans un premier temps, nous allons étudier l'influence de ces paramètres sur la vitesse de dépôt des couches minces. Nous avons cherché à obtenir les vitesses de dépôt les plus élevées possibles pour limiter les temps de dépôts. En effet, la vitesse de dépôt est généralement faible en pulvérisation réactive, ce qui constitue d'ailleurs l'un des principaux inconvénients de cette technique. Pour cette étude, les couches sont déposées sur des substrats monocristallins de MgO (001). Ces substrats peuvent être clivés facilement, ce qui permet une observation au microscope électronique à balayage sur la tranche pour la mesure de l'épaisseur des couches déposées.

### **I.1. Influence de la puissance radiofréquence sur la vitesse de dépôt**

La cible de pulvérisation est constituée par de la poudre simplement compactée. Afin de ne pas trop échauffer la cible lors de sa pulvérisation, le porte-cible en cuivre est refroidi en face arrière par une circulation d'eau. Une feuille d'indium au diamètre de la cible assure le contact thermique entre la cible et le porte-cible. Pour ne pas entraîner une rupture rapide de la cible, nous avons restreint la densité de puissance appliquée à la cible à une valeur de  $1,52 \text{ W.cm}^2$ . Cela correspond à une puissance radio-fréquence de 30 W. La puissance RF étant reliée à l'énergie fournie aux atomes d'argon pour pulvériser la cible, elle constitue donc un paramètre essentiel à la vitesse de croissance de la couche mince. En général, la vitesse de dépôt augmente linéairement avec la puissance appliquée. A puissance très élevée, les ions incidents acquièrent une énergie assez grande pour pénétrer à l'intérieur de la cible et le rendement de pulvérisation diminue. Nous avons constaté que la vitesse de dépôt augmente avec la puissance radiofréquence, avec, par exemple, une vitesse de dépôt qui passe de 25,5 nm/h à 55,5 nm/h quand la puissance RF est élevée de 15 à 30 W ( $P_T = 20 \text{ m Torr}$ ,  $\%N_2 = 50$ ,  $T_S = 800^\circ\text{C}$ ).

## I.2. Influence de la pression totale sur la vitesse de dépôt

Lors des dépôts, nous avons fixé la pression totale aux valeurs  $P_T = 5$  ; 14 ; ou 20 mTorr, (soit 0,67 ; 1,87 ou 2,67 Pa). La variation de la vitesse de dépôt en fonction de la pression totale est donnée Figure 3.2, pour des couches minces déposées avec des conditions de dépôts par ailleurs constantes, soit  $P_{RF} = 30$  W,  $T_S = 800^\circ\text{C}$  et  $\%N_2 = 0$  ou 50 (Tableau 3.1).

| $P_{RF}$<br>(W) | $T_S$<br>( $^\circ\text{C}$ ) | $N_2$ (%) | Couche   | $P_T$<br>(mTorr) | Durée de<br>dépôt | Epaisseur<br>(nm) | Vitesse de<br>dépôt (nm/h) |
|-----------------|-------------------------------|-----------|----------|------------------|-------------------|-------------------|----------------------------|
| 30              | 800                           | 0         | LTON-62  | 5                | 17h30             | 1500              | 86                         |
|                 |                               |           | LTON-164 | 14               | 3h00              | 560               | 187                        |
|                 |                               |           | LTON-49  | 20               | 16h00             | 830               | 52                         |
|                 |                               | 50        | LTON-51  | 5                | 13h40             | 730               | 53                         |
|                 |                               |           | LTON-146 | 14               | 4h02              | 320               | 79                         |
|                 |                               |           | LTON-89  | 20               | 23h40             | 450               | 19                         |

Tableau 3.1. Paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique et caractéristiques de couches  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées en fonction de la pression totale dans l'enceinte.

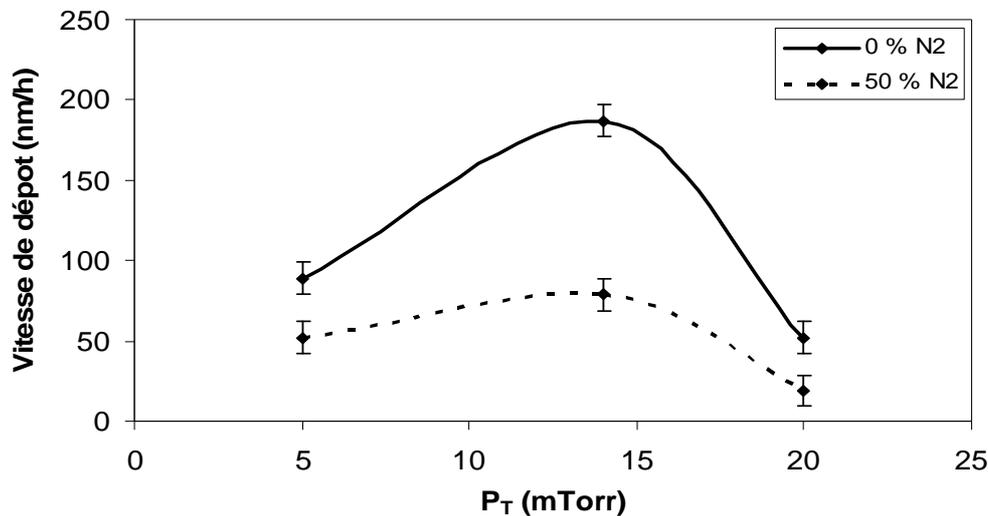


Figure 3.2. Evolution de la vitesse de dépôt, en fonction de la pression totale, de couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées par pulvérisation cathodique avec  $P_{RF} = 30$  W,  $\%N_2 = 0$  ou 50 et  $T_S = 800^\circ\text{C}$ .

Quelque soit le pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation, on observe la même évolution : la vitesse de dépôt augmente, atteint un maximum, puis diminue avec l'augmentation de la pression totale. A basse pression, la vitesse de dépôt est limitée par le

faible nombre d'ions argon et d'électrons secondaires dans le plasma. Au fur et à mesure que la pression augmente, le nombre d'ions et d'électrons augmente, ce qui rend plus efficace le bombardement de la cible et donc le nombre de particules éjectées : la vitesse de dépôt augmente. A haute pression, la présence d'un plus grand nombre d'ions argon, et de particules pulvérisées, dans le plasma augmente considérablement le nombre de collisions. Ceci réduit les libres parcours moyens et entraîne une plus grande diffusion angulaire des particules pulvérisées, ce qui finalement occasionne une diminution de la vitesse de dépôt. Ces deux processus conduisent à un maximum de la vitesse de dépôt aux alentours de  $P_T = 14$  mTorr. Les valeurs de vitesse plus faibles pour  $\%N_2 = 50$  sont dues à l'utilisation d'un gaz réactif dans le plasma de pulvérisation, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

La pression totale de 14 mTorr a été utilisée lors des dépôts effectués dans la suite de ce travail.

### I.3. Influence du pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation sur la vitesse de dépôt

La pression partielle d'azote dans le plasma détermine les caractéristiques de la couche déposée, en particulier sa teneur en azote et son degré de cristallisation. Elle a également un rôle sur la vitesse de dépôt des couches. Nous donnons ici les vitesses de dépôt pour une variation du pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation de 0 à 71 % vol., pour des couches déposées à  $P_{RF} = 30$  W,  $P_T = 14$  mTorr et  $T_S = 800^\circ\text{C}$  (Tableau 3.2).

| $P_{RF}$<br>(W) | $P_T$<br>(mTorr) | $T_S$<br>( $^\circ\text{C}$ ) | Couche   | $N_2$ (%) | Durée de<br>dépôt | Epaisseur<br>(nm) | Vitesse de dépôt<br>(nm/h) |
|-----------------|------------------|-------------------------------|----------|-----------|-------------------|-------------------|----------------------------|
| 30              | 14               | 800                           | LTON-164 | 0         | 3h00              | 560               | 187                        |
|                 |                  |                               | LTON-161 | 25        | 4h02              | 350               | 87                         |
|                 |                  |                               | LTON-151 | 50        | 3h58              | 265               | 67                         |
|                 |                  |                               | LTON-155 | 71        | 4h13              | 350               | 83                         |

Tableau 3.2. Paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique et caractéristiques de couches  $LaTiO_xN_y$  déposées en fonction du pourcentage d'azote dans le mélange gazeux.

L'évolution de la vitesse de dépôt des couches minces en fonction du pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation est représentée Figure 3.3. Nous observons une forte diminution de la vitesse de dépôt quand le pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation

augmente. La vitesse de dépôt à la valeur  $\% N_{2 \text{ plasma}} = 25 \%$  est ainsi pratiquement divisée par deux par rapport à celle obtenue en absence d'azote.

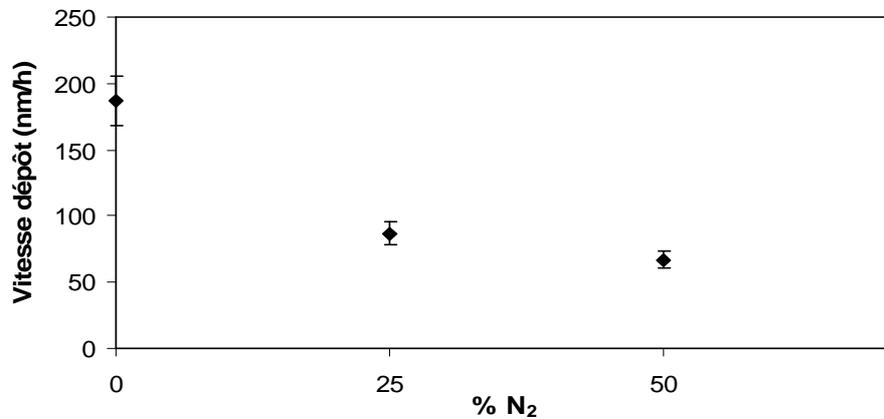


Figure 3.3. Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation, de couches minces  $LaTiO_xN_y$  déposées par pulvérisation cathodique avec  $P_{RF} = 30 \text{ W}$ ,  $P_T = 14 \text{ mTorr}$  et  $T_S = 800^\circ\text{C}$ .

Cela peut être expliqué, en premier lieu, par le fait que la proportion d'ions argon dans le plasma diminue quand celle des ions azote augmente. L'azote étant un atome léger, il va peu ou pas contribuer au processus de pulvérisation des atomes de la cible menant à leur éjection de la cible. L'augmentation de sa proportion dans le plasma va donc engendrer une diminution de la vitesse de dépôt.

La diminution de la vitesse de dépôt est également due à une modification de la surface de la cible pendant le dépôt. Lorsque le dépôt est réalisé en absence d'azote, la surface de la cible subit une réduction partielle due au bombardement par les ions argon. Dans le cas des dépôts effectués en présence d'azote, la surface de la cible est soumise à une compétition entre la réduction due au bombardement avec les ions argon et une nitruration par l'azote présent dans le plasma [Berg,Safi]. Plus la pression partielle d'azote dans l'enceinte de pulvérisation augmente plus le second processus est prédominant. Sous plasma réactif, la cible atteint un équilibre en surface qui peut être différent de la composition chimique initiale. Cela a été étudié sur des cibles métalliques soumises à des plasmas réactifs d'argon, d'oxygène et d'azote [Sproul]. Il a été mis en évidence la forte baisse de la vitesse de dépôt quand la cible était en régime d'oxydation et de nitruration. La nature oxynitride de notre cible la rend probablement moins sensible qu'une cible métallique à ce phénomène.

La vitesse de dépôt peut également être influencée par la nature des espèces formées dans le plasma. Sous des pressions partielles d'azote importantes, les particules pulvérisées

seront également nitrurées dans l'enceinte de pulvérisation et donc présentes dans le plasma sous forme d'ions moléculaires nitrurés. Etant donné que ces derniers ont une taille beaucoup plus grande que les particules non azotées, leur libre parcours moyen dans le plasma s'en trouve réduit considérablement et la vitesse de dépôt chute.

#### I.4. Influence de la température du substrat sur la vitesse de dépôt.

L'effet de la température du substrat sur la qualité de la cristallisation des couches déposées est primordial [Thornton]. En effet, l'apport de chaleur à la surface de la couche en croissance communique aux atomes déposés une mobilité plus grande. Il leur est ainsi possible de trouver des positions énergétiquement plus stables et ensuite de croître sous forme de couches cristallisées. Pour nos dépôts, les substrats sont chauffés à une température comprise entre 25°C et 900°C.

Concernant l'influence de la température du substrat sur la vitesse de dépôt (Figure 3.4), nous présentons les résultats d'une série de couches déposées à des températures de substrat  $T_S$  s'échelonnant de 500°C à 800°C, pour les paramètres de dépôt suivants :  $P_{RF} = 15$  W,  $P_T = 14$  mbar et  $\%N_2 = 50$ . Les conditions de dépôt et les caractéristiques des couches sont rassemblées au Tableau 3.3.

| $P_{RF}$<br>(W) | $P_T$<br>(mbar) | $\%N_2$ | Couche   | $T_S$<br>(°C) | Durée de<br>dépôt | Épaisseur<br>(nm) | Vitesse de dépôt<br>(nm/h) |
|-----------------|-----------------|---------|----------|---------------|-------------------|-------------------|----------------------------|
| 15              | 14              | 50      | LTON-410 | 500           | 13h45             | 610               | 44                         |
|                 |                 |         | LTON-392 | 550           | 15h15             | 620               | 41                         |
|                 |                 |         | LTON-388 | 600           | 13h02             | 550               | 42                         |
|                 |                 |         | LTON-414 | 650           | 14h48             | 580               | 39                         |
|                 |                 |         | LTON-434 | 700           | 13h48             | 330               | 24                         |
|                 |                 |         | LTON-425 | 750           | 19h30             | 410               | 21                         |
|                 |                 |         | LTON-421 | 800           | 14h15             | 230               | 16                         |

Tableau 3.3. Paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique et caractéristiques de couches  $LaTiO_xN_y$  déposées en fonction de la température de substrat.

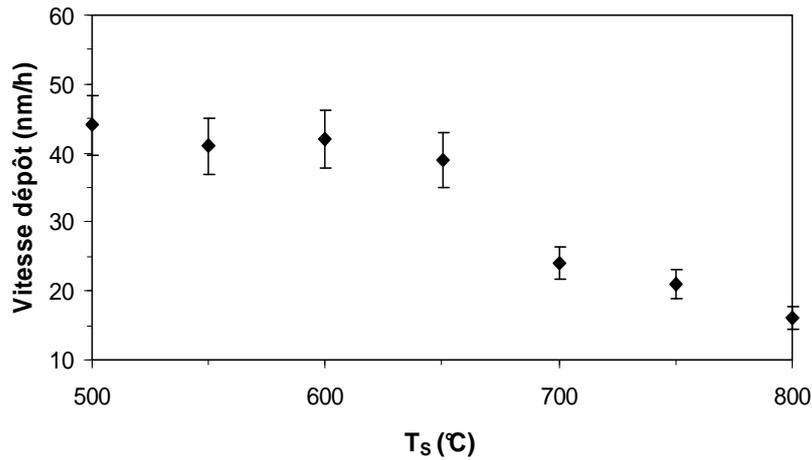


Figure 3.4. Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température de substrat, de couches minces  $LaTiO_xN_y$  déposées par pulvérisation cathodique à  $\%N_2 = 50$ .

Nous constatons que la vitesse de dépôt diminue quant  $T_S$  augmente. Une chute importante est surtout observée à partir de  $650^\circ\text{C}$  : la vitesse de dépôt passe de  $39\text{ nm/h}$  pour cette température à  $16\text{ nm/h}$  pour  $T_S = 800^\circ\text{C}$ . Cette chute de la vitesse de dépôt peut être expliquée par le fait qu'une haute température du substrat élève la probabilité de rétro-diffusion des espèces parvenant sur le substrat. On peut y ajouter, pour les plasmas contenant le plus d'azote  $N_2$  (50 et 71 %), une forte densité en fragments moléculaires fortement azotés, entraînant une diminution du rendement de pulvérisation.

Cette limitation constitue pour nous un inconvénient certain, car les durées de dépôt sont alors extrêmement longues pour les couches les plus épaisses, par exemple,  $62\text{h}30$  heures de dépôt pour obtenir une épaisseur de  $1\text{ micron}$  à  $T_S = 800^\circ\text{C}$  sous  $50\% N_2$ .

En résumé, la vitesse de dépôt est influencée par la puissance transmise à la cible ( $P_{RF}$ ), la pression totale dans l'enceinte de pulvérisation ( $P_T$ ), le pourcentage de gaz réactif dans le plasma ( $\%N_2$ ) et par la température du substrat ( $T_S$ ). Afin d'obtenir des vitesses de dépôt optimales, nous avons fixé la puissance à une valeur de  $15$  ou  $30\text{ W}$  et la pression totale à une valeur de  $14\text{ mTorr}$ .

## II. COUCHES MINCES OXYNITRURES $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ DEPOSEES SOUS DIFFERENTS POURCENTAGES D'AZOTE DANS LE GAZ DE PULVERISATION

Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'évolution des caractéristiques physico-chimiques des couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  en fonction du pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation, les couches étant déposées à  $P_{\text{RF}} = 30 \text{ W}$ ,  $P_{\text{T}} = 14 \text{ mTorr}$  et  $T_{\text{S}} = 800^\circ\text{C}$ . Les caractéristiques des couches, ainsi que les conditions de dépôt sont données dans le Tableau 3.4. Chaque dépôt correspond à deux échantillons : une couche déposée sur MgO (001) monocristallin, utilisée pour l'étude du band-gap et la mesure d'épaisseur, et une couche déposée sur  $\text{SrTiO}_3$  (001) monocristallin, utilisée pour l'étude de la cristallisation et les études diélectriques et de photocatalyse. Les deux substrats sont placés côte à côte sur le porte-substrat.

| $P_{\text{RF}}$<br>(W) | $P_{\text{T}}$<br>(mTorr) | $T_{\text{S}}$<br>( $^\circ\text{C}$ ) | % $\text{N}_2$ | Couche   | Substrat | Epaisseur<br>(nm) | % $\text{N}_{\text{mesuré}}$ | $E_{\text{g}}$<br>(eV) |
|------------------------|---------------------------|--|----------------|----------|----------|-------------------|------------------------------|------------------------|
| 30                     | 14                        | 800                                    | 0              | LTON-163 | STO      | /                 | 0                            | /                      |
|                        |                           |  |                | LTON-164 | MgO      | 560               | 0                            | 3,45                   |
|                        |                           |  | 25             | LTON-160 | STO      | /                 | 11                           | /                      |
|                        |                           |  |                | LTON-161 | MgO      | 350               | 6                            | 2,65                   |
|                        |                           |  | 50             | LTON-150 | Nb-STO   | /                 | 17                           | /                      |
|                        |                           |  |                | LTON-151 | MgO      | 260               | 18                           | 2,25                   |
|                        |                           |  | 71             | LTON-154 | STO      | /                 | 24                           | /                      |
|                        |                           |  |                | LTON-155 | MgO      | 350               | 21                           | 2,20                   |

Tableau 3.4. Paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique et caractéristiques de couches  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées sur  $\text{SrTiO}_3$  (001) et MgO (001) à  $T_{\text{S}} = 800^\circ\text{C}$ .

### II.1. Teneur en azote et band-gap des couches $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$

La Figure 3.5 montre la variation de la teneur en azote mesurée en fonction du pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation pour les couches déposées sur MgO. Nous observons que plus % $\text{N}_2$  augmente, plus % $\text{N}_{\text{mesuré}}$  augmente. La relation est pratiquement linéaire. Ainsi, on constate qu'il n'y a pas ou peu d'azote dans les couches quand il n'y a pas d'azote dans le gaz de pulvérisation (couche LTON-164), et ce, malgré la présence d'azote dans la cible de pulvérisation (composition initiale  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ ). Cela dit, la méthode EDS pour la mesure de composition chimique pour de faibles valeurs d'azote (< 5 %) étant peu adaptée,

et bien que la couche soit transparente, nous ne pouvons pas exclure la présence d'azote en dopage. Des mesures XPS en cours devrait éclaircir cette question.

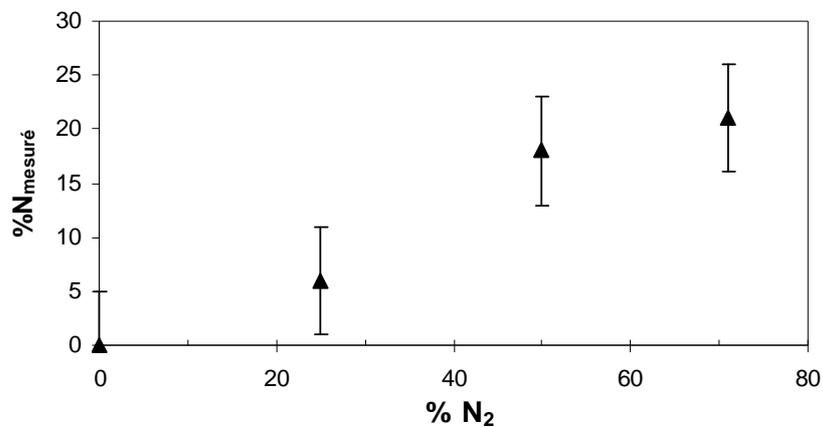


Figure 3.5. Evolution de la teneur en azote mesurée dans des couches minces  $LaTiO_xN_y$ , déposées par pulvérisation cathodique sur  $MgO(001)$  en fonction du pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation, à  $T_S = 800^\circ C$ .

La couleur des couches est visible sur les photographies présentées en Figure 3.6. Nous constatons que plus la teneur en azote de la couche augmente, plus la couche est colorée. On passe ainsi d'une couche mince transparente (LTON-164) à une couche de couleur marron-orange (LTON-155).

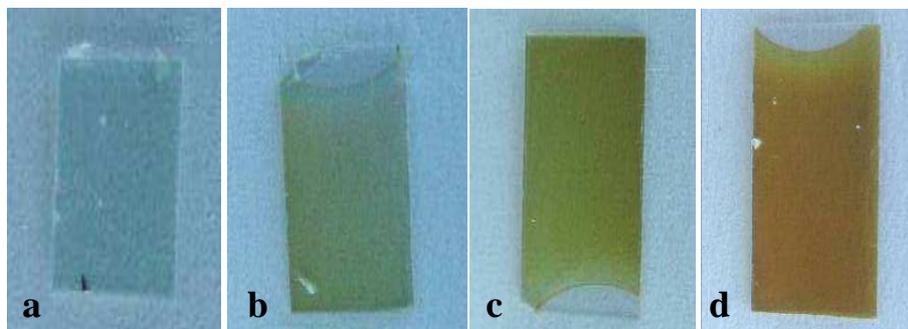


Figure 3.6. Evolution de la couleur des couches minces  $LaTiO_xN_y$ , déposées par pulvérisation cathodique sur  $MgO(001)$  en fonction du pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation, à  $T_S = 800^\circ C$  : (a) 0 %N<sub>2</sub>, (b) 25 %N<sub>2</sub>, (c) 50 %N<sub>2</sub>, (d) 71 %N<sub>2</sub>.

Cette évolution de couleur est corrélée à la transmittance optique des couches, Figure 3.7. La transmittance du substrat  $MgO$  est également tracée et montre que ce matériau absorbe les longueurs d'onde de l'Ultra-Violet à une longueur d'onde plus faible que celles des couches, ce qui permettra de déterminer, sans équivoque, le band-gap des couches les moins

nitrurées. Les spectres montrent un décalage continu du bord d'absorption vers des longueurs d'ondes plus grandes associé à l'augmentation de la teneur  $\%N_{\text{mesuré}}$  dans les couches.

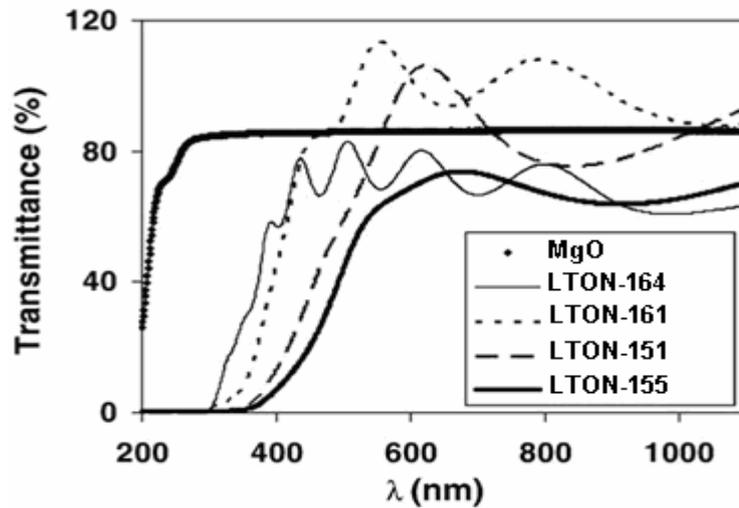


Figure 3.7. Courbes de transmittance UV-Visible de couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées par pulvérisation cathodique sur  $\text{MgO}$  (001), à  $T_s = 800^\circ\text{C}$ .

Sur les spectres de transmission UV-Visible, des oscillations sont observées dans la fenêtre de transparence du matériau. Ceci résulte du phénomène d'interférences constructives et destructives entre les interfaces substrat/couche et couche/air. L'amplitude et la largeur des oscillations dépendent de l'épaisseur, de la rugosité et de l'indice de réfraction de la couche [Swanepoel]. Les différences de compositions chimiques et des épaisseurs des couches élaborées expliquent les différences dans l'amplitude des oscillations observées sur les quatre échantillons.

Les valeurs de la bande interdite (ou band-gap  $E_g$ ) pour chaque couche ont été calculées à partir des spectres de transmittance selon le formalisme explicité en paragraphe II.6 du Chapitre 2. Leur évolution en fonction de la teneur en azote mesurée est tracée dans la Figure 3.8. L'introduction d'azote dans les couches induit une diminution progressive de la valeur de band gap. La couche LTON-164 est transparente ( $\%N_{\text{mesuré}} = 0$ ) et a un band-gap  $E_g = 3,45$  eV. Les couches nitrurées sont colorées et leur band-gap évolue de  $E_g = 2,65$  eV à  $E_g = 2,20$  eV, alors que la teneur évolue dans le même temps de 6 à 21% at. Ces valeurs sont en très bon accord avec celles mesurées sur couches minces  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  élaborées par sol-gel ( $E_g = 2,31$  eV [Aguiar2007]), ou ablation laser ( $E_g = 2,20$  eV [Aguiar2008a]) comme sur poudres  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  ( $E_g = 2,0$  eV [Chevire] ;  $E_g = 2,1$  eV [Kasahara] ;  $E_g = 2,28$  eV [Moriga]).

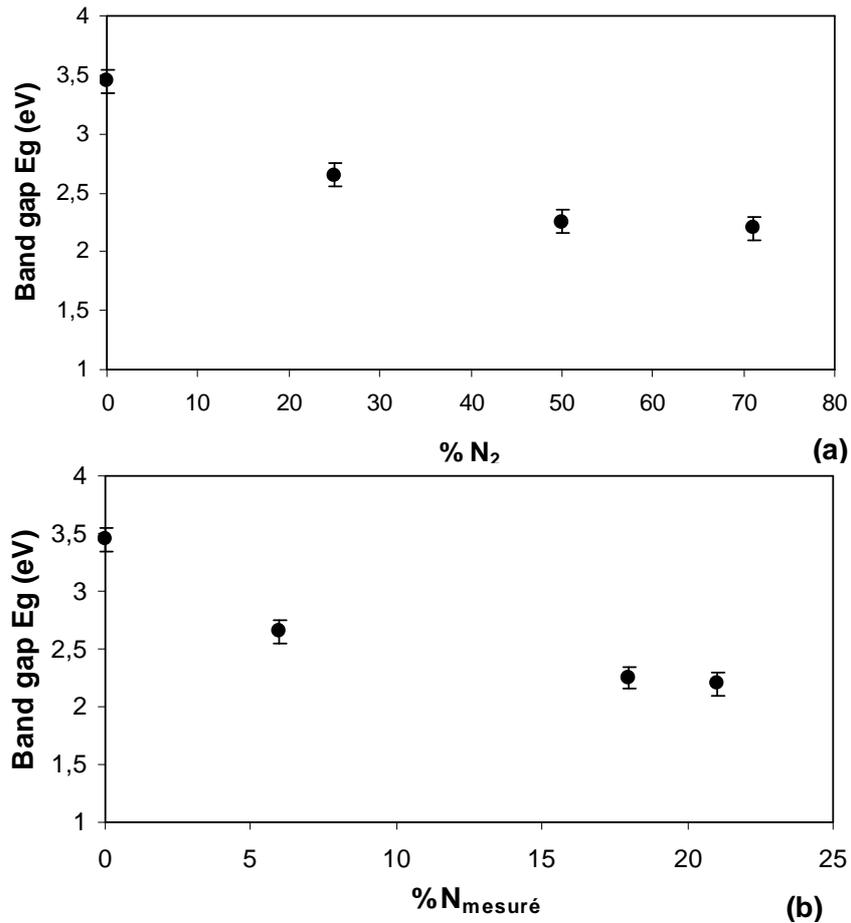


Figure 3.8. Evolution du band-gap en fonction : (a) du pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation, (b) de la teneur en azote mesurée dans des couches minces  $LaTiO_xN_y$  déposées par pulvérisation cathodique sur  $MgO(001)$  à  $T_S = 800^\circ C$ .

La diminution de  $E_g$  provient de la substitution de l'anion  $O^{2-}$  par l'anion  $N^{3-}$ . Dans la bande de valence, les orbitales atomiques O 2p et N 2p se superposent, O 2p se positionnant dans la partie inférieure de la BV et N 2p dans la partie supérieure du fait de leur différence d'électronégativité [Fang]. Comme l'orbitale moléculaire Ti 3d du métal de transition est pratiquement inchangée dans la bande de conduction, il s'en suit une diminution de la largeur de la bande interdite  $E_g$  proportionnelle à la quantité d'azote introduite (Figure 3.9).

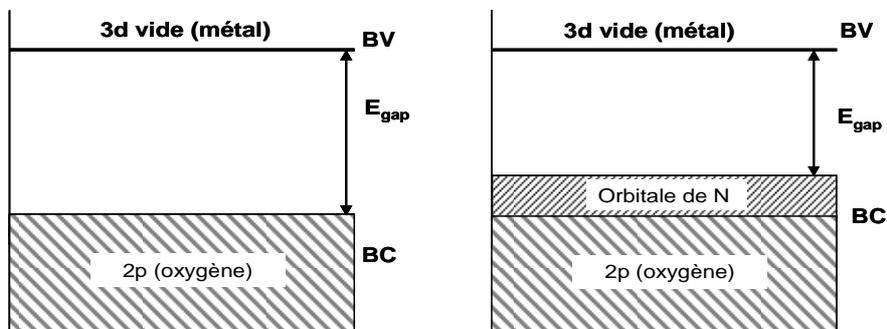


Figure 3.9. Schéma de principe du rétrécissement du band-gap de couches  $LaTiO_xN_y$  semiconductrices par substitution de l'oxygène par l'azote.

L'absence d'un double bord d'absorption sur les spectres UV-Visible associés aux mesures EDS induit l'existence d'une solution solide  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  de large amplitude. Une telle gamme de composition anionique n'a été mise en évidence sur poudre que tout dernièrement. Il a d'abord été reporté des compositions s'échelonnant entre  $\text{LaTiO}_{2,84}\text{N}_{0,06}$  et  $\text{LaTiO}_{1,97}\text{N}_{0,093}$  sur des poudres nitrurées pour différentes valeurs de flux d'ammoniac [Moriga] (teneurs mesurées par analyse élémentaire (Elemental Oxygen/Nitrogen Gas Analysis)). Des ratios  $\text{N}/(\text{N}+\text{O})$  entre 0,082 et 0,325 ont également été mesurés sur des nanoparticules  $\text{LaTi}(\text{O},\text{N})_3$  nitrurées sous ammoniac à différentes températures (résultats obtenus par ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)) [Aguiar2008b]. Nous reviendrons sur l'existence d'un tel domaine de composition en azote dans le paragraphe V.

## II.2. Cristallisation des couches $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$

### II.2.1. Détermination de la cristallisation des couches

Nous présentons en Figure 3.10 les diagrammes de diffraction de rayons X en mode  $\theta-2\theta$  enregistrés sur les quatre couches minces déposées sur substrat  $\text{SrTiO}_3$  (001), substrat qui possède le plus faible désaccord de maille avec  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  et qui sera préférentiellement utilisé lors des études diélectriques et de photocatalyse. Pour la température de substrat utilisée ( $T_s = 800^\circ\text{C}$ ), toutes les couches présentent des pics de diffraction, elles sont donc cristallisées. Les valeurs angulaires expérimentales  $2\theta$  des couches LTON-163 et LTON-154 sont présentées dans le Tableau 3.5, en comparaison du composé  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  (fiche JCPDS 48-1230, Annexe 1).

| $2\theta$ ( $^\circ$ ) $\text{LaTiO}_2\text{N}$ | (002)  | (112)  | (202)  | (004)  | (114)  | (204)  | (224)  | (006)  |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| JCPDS<br>48-1230                                | 22,531 | 32,077 | 39,527 | 45,985 | 51,814 | 57,166 | 67,141 | 71,777 |
| $2\theta$ ( $^\circ$ )<br><b>LTON-163</b>       | -      | -      | -      | 46,027 | -      | -      | -      | 71,815 |
| $2\theta$ ( $^\circ$ )<br><b>LTON-154</b>       | -      | 31,790 | 39,049 | -      | -      | 56,606 | -      | 70,970 |

Tableau 3.5. Positions angulaires  $2\theta$  répertoriées du composé  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  et positions angulaires  $2\theta$  expérimentales des couches LTON-163 (0 %  $\text{N}_2$ ) et LTON-154 (71 %  $\text{N}_2$ ).

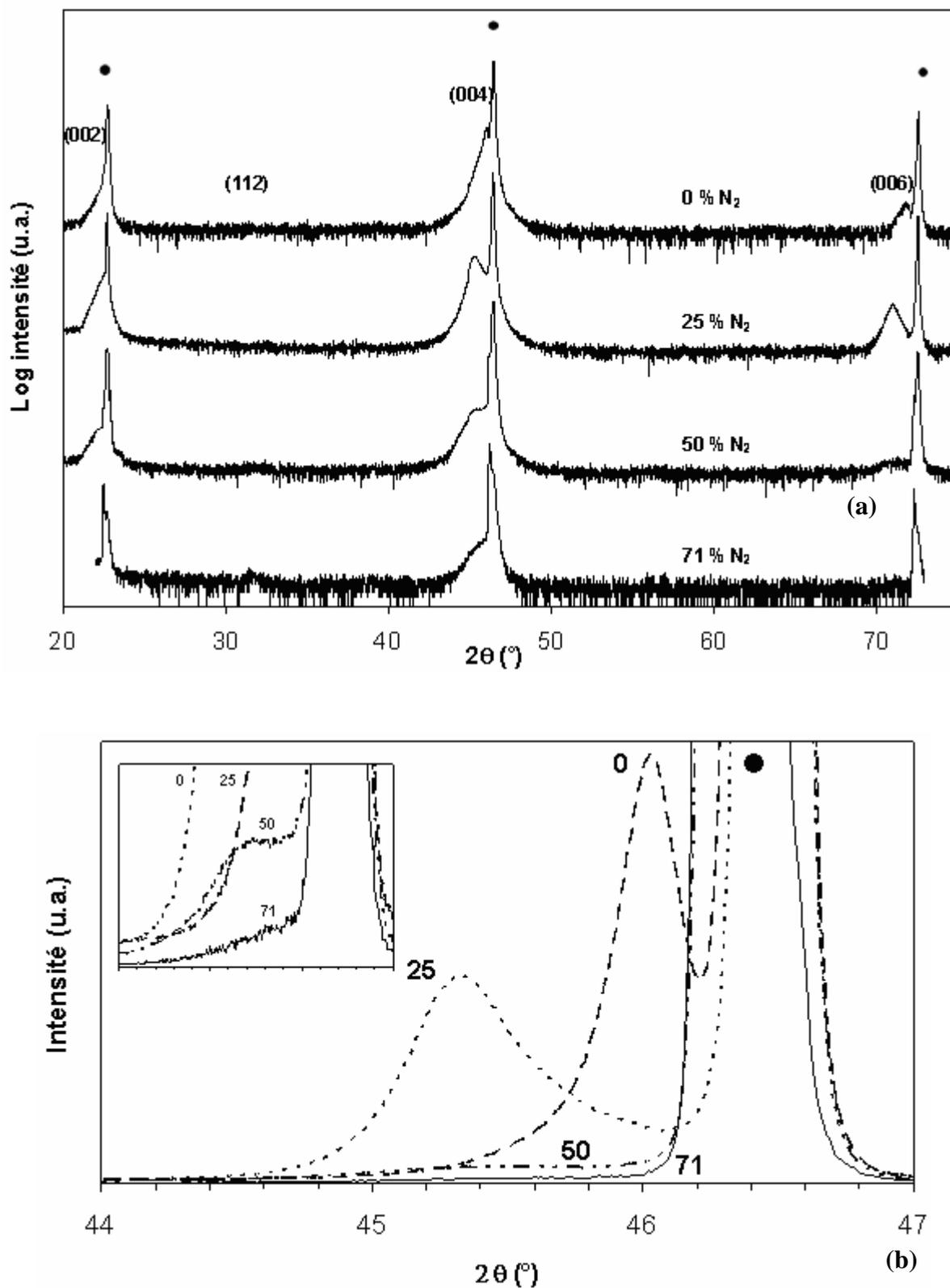


Figure 3.10. Diagrammes de diffraction de rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  de couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées par pulvérisation cathodique sur  $\text{SrTiO}_3(001)$ , à  $T_s = 800^\circ\text{C}$  : (a) diagrammes complets, (b) détail des pics (004) de  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  ( $\bullet$ ) pics relatifs au substrat  $\text{SrTiO}_3$ ). Sont indiqués les pourcentages en azote dans le gaz de pulvérisation.

En ce qui concerne la couche LTON-154, qui *contient de l'azote* (%at. N = 24 %), l'indexation des pics de diffraction peut se faire selon le composé  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , mais on remarque que les valeurs  $2\theta$  expérimentales sont systématiquement inférieures à celles du composé oxynitride sous forme de poudre. Deux explications peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène. D'une part, l'effet du substrat monocristallin sur la couche peut entraîner une compression ou une tension de la couche en croissance, modifiant ses paramètres cristallins, ses distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$ , et par la suite, les angles de diffraction. D'autre part, nous avons mis en évidence une non-stoéchiométrie en azote dans les couches déposées, qui peut conduire à une variation des paramètres des mailles cristallines et donc des angles de diffraction. Ce dernier processus nous semble prépondérant car tous les échantillons étudiés dans ce manuscrit ont des épaisseurs élevées (typiquement de 250 à 1200 nm), les couches sont donc, plus ou moins, relaxées, ce qui minore l'effet du substrat.

En ce qui concerne la couche LTON-163, qui *ne contient pas d'azote*, les valeurs expérimentales  $2\theta$  sont également proches de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , mais dans ce cas, il faut envisager un dopage en azote, qui conserverait la maille de l'oxynitride tout en assurant une couleur transparente. Cependant, l'indexation selon un composé oxyde doit être considérée. Dans le système oxyde La-Ti-O, les deux composés emblématiques sont  $\text{LaTiO}_3$  ( $n = \infty$ ) et  $\text{LaTiO}_{3,5}$  ( $n = 4$ ) de la série  $\text{La}_n\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$  [Lichentberg2001]. Ils peuvent également s'écrire sous la forme  $\text{LaTiO}_{3+\delta}$  ( $0 < \delta < 0,5$ ), dont le diagramme de phases est donné dans la Figure 3.11 [Lichentberg1991]. Pour  $\delta = 0$ , à *température ambiante*, le composé  $\text{LaTiO}_3$  est isolant. Une infime augmentation de sa teneur en oxygène amène à une transition vers un comportement métallique. Pour  $\delta \sim 0,3$ , le composé acquiert un caractère semi-conducteur et à  $\delta = 0,5$ , il est isolant. Les deux extrêmes de ce diagramme sont donc des isolants :  $\text{LaTiO}_3$ , isolant de Mott, et  $\text{LaTiO}_{3,5}$ , isolant de bande [Gariglio]. Les oxydes  $\text{LaTiO}_{3+\delta}$  métalliques sont de couleur grise ou noire, alors que les oxydes isolants sont, à priori, transparents. La Figure 3.12 montre les diagrammes de diffraction de rayons X en mode  $\theta-2\theta$  de couches oxydes La-Ti-O de la littérature, déposées sur  $\text{SrTiO}_3$  (001) selon diverses techniques. Pour des pressions de synthèse en oxygène faibles, les couches présentent un pic très intense à  $2\theta \sim 46^\circ$ , indexé suivant le composé  $\text{LaTiO}_3$  (orthorhombique ou cubique, fiches JCPDS 84-1089 et 75-0267, Annexe 2). A forte pression d'oxygène, seul A. Ohtomo identifie clairement le pic à  $2\theta \sim 43^\circ$  comme le (-210) de  $\text{LaTiO}_{3,5}$  (monoclinique, fiche JCPDS 28-0517, Annexe 3), les autres auteurs le référant à un composé  $\text{LaTiO}_3$  ou  $\text{LaTiO}_{3+\delta}$ . Le pic à  $2\theta = 46,027^\circ$  de la couche LTON-160 pourrait donc être attribué au composé  $\text{LaTiO}_3$ . Nous ajoutons que cette couche

est très isolante, et tout à fait transparente ; elle correspondrait donc à la stricte valeur  $\delta = 0$ , soit  $\text{LaTiO}_3$ .

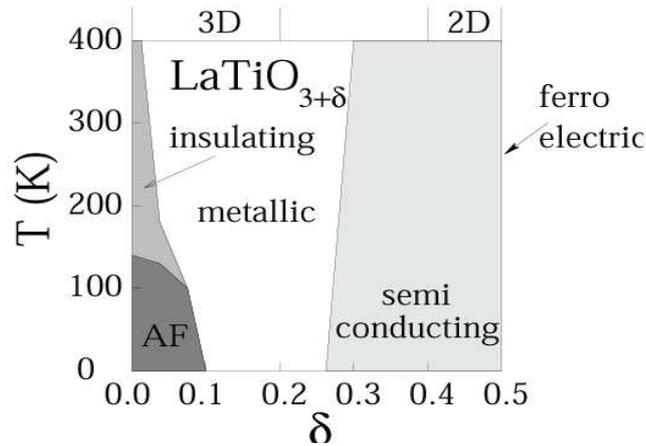


Figure 3.11. Diagramme de phase du système  $\text{LaTiO}_{3+\delta}$  [Lichtenberg1991].

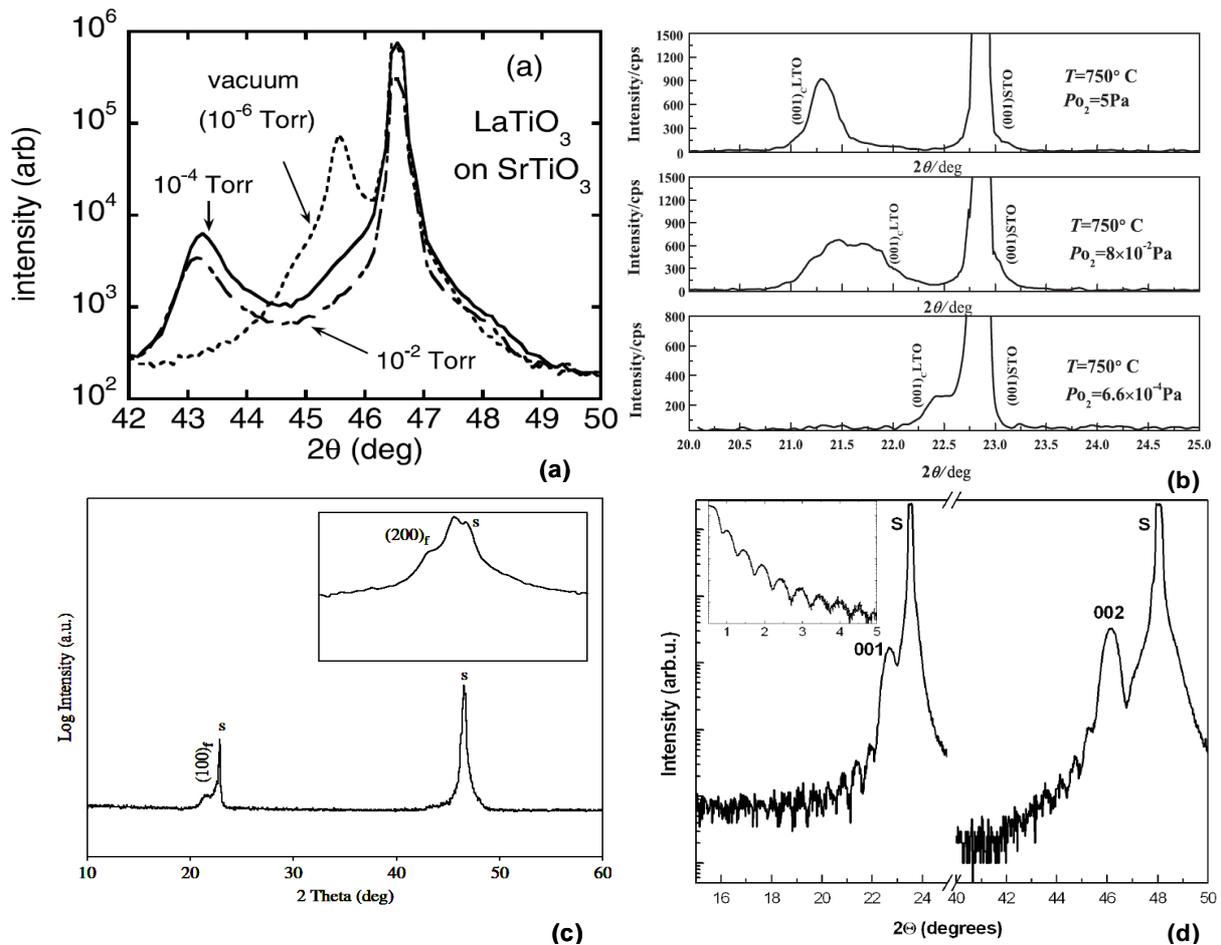


Figure 3.12. Diagrammes des de diffraction de rayons X de couches La-Ti-O de la littérature : (a) [KimK.], (b) [Wang], (c) [Havelia], (d) [Gariglio].

Pour les quatre échantillons étudiés, on remarque que la position angulaire des pics de diffraction diminue quand la teneur en azote des couches augmente (Figure 3.10.b). Aucun autre pic de diffraction, attribuable à une deuxième phase ou à une impureté n'est visible. Finalement, les pics de diffraction des quatre couches sont attribués à des composés oxynitrides  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ , isostructuraux au composé  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , les déviations angulaires étant dues principalement aux variations de la teneur en azote des couches. Le composé  $\text{LaTiO}_3$  étant très proche cristallographiquement de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , cette description reste valable pour la couche LTON-160, qu'elle contienne ou pas de l'azote. Cette notation sera utilisée, sauf mention explicite, dans tout le reste du manuscrit.

La couche LTON-154 affiche presque tous les pics de diffraction du parent  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , cette couche est donc polycristalline. Cependant, nous observons que les pics  $\{00l\}$  sont plus intenses que les autres, ce qui montre une orientation préférentielle  $(00l)$  de la couche : un grand nombre de ses cristallites est orienté selon l'axe  $\langle 001 \rangle$ , c'est à dire selon l'axe  $\bar{c}$  du matériau. Les plans  $(00l)$  de la couche sont donc préférentiellement parallèles à la surface de l'échantillon. Cette tendance est plus marquée pour la couche LTON-150, qui exhibe un pic  $(112)$  très peu intense. Les couches LTON-163 et LTON-160 présentent, quand à elles, uniquement trois pics, indexés selon les plans  $(002)$ ,  $(004)$  et  $(006)$  de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . Ces couches sont complètement orientées selon l'axe  $\bar{c}$ . La mosaïcité des cristallites est mesurée par balayage  $\theta$  (rocking-curve). Pour le pic  $(004)$  des couches LTON-163 et LTON-160, les valeurs de mosaïcité sont respectivement égales à  $\Delta\theta_{\text{LTON}} = 1,18^\circ$  et  $\Delta\theta_{\text{LTON}} = 1,1^\circ$ , en comparaison avec  $\Delta\theta_{\text{STO}} = 0,020^\circ$  mesuré sur le pic  $(002)$  du substrat. Ces valeurs sont moyennes et traduisent une certaine désorientation des axes  $\bar{c}$  des cristallites par rapport à la direction de croissance. Elles se situent dans la même gamme de valeur que celle mesurée sur une couche nitrurée  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sur monocristal de  $\text{LaTiO}_{3.5}$  ( $\Delta\theta_{\text{LTON}} = 1,80^\circ$  [Ebbinghaus]).

Pour une couche orientée, la technique  $\theta$ - $2\theta$  permet de sonder les plans parallèles à la surface de l'échantillon, ici les plans  $(00l)$ . Par contre, elle ne permet pas d'obtenir des informations sur les autres plans  $(hkl)$ , puisque ceux-ci ne sont pas en condition de diffraction selon la loi de Descartes (i.e.  $\theta_{\text{incident}} = -\theta_{\text{diffracté}}$ , soit le rayon diffracté se situe dans le plan d'incidence formé par le rayon incident et la normale au plan  $(hkl)$ ). Nous n'avons donc aucune information sur l'orientation des axes dans le plan de la couche, et par conséquent, sur l'existence éventuelle d'une épitaxie des couches. Pour ces échantillons, l'épitaxie a été

étudiée par canalisation d'électron (ECP). Les diagrammes des 4 couches déposées sur  $\text{SrTiO}_3$  sont montrés Figure 3.13 en comparaison de celui du substrat monocristallin.

Quand une couche est épitaxiée, les électrons incidents sont canalisés et rétrodiffusés par les plans cristallins et donnent lieu à un diagramme ECP en forme de croix. C'est ce que nous observons dans la Figure 3.13.a et b pour les couches LTON-163 et LTON-160, elles sont donc orientées  $\bar{c}$  et épitaxiées sur le substrat  $\text{SrTiO}_3$ . Cependant, les croix ne sont pas aussi détaillées que celle observée pour un substrat  $\text{SrTiO}_3$  monocristallin nu (Figure 3.13.e). Il existe donc dans les couches des imperfections cristallines qui abaissent le contraste et la netteté du diagramme. Nous qualifierions qualitativement l'épitaxie de ces couches comme moyenne, ce qui est corroboré par les valeurs élevées des rocking-curves.

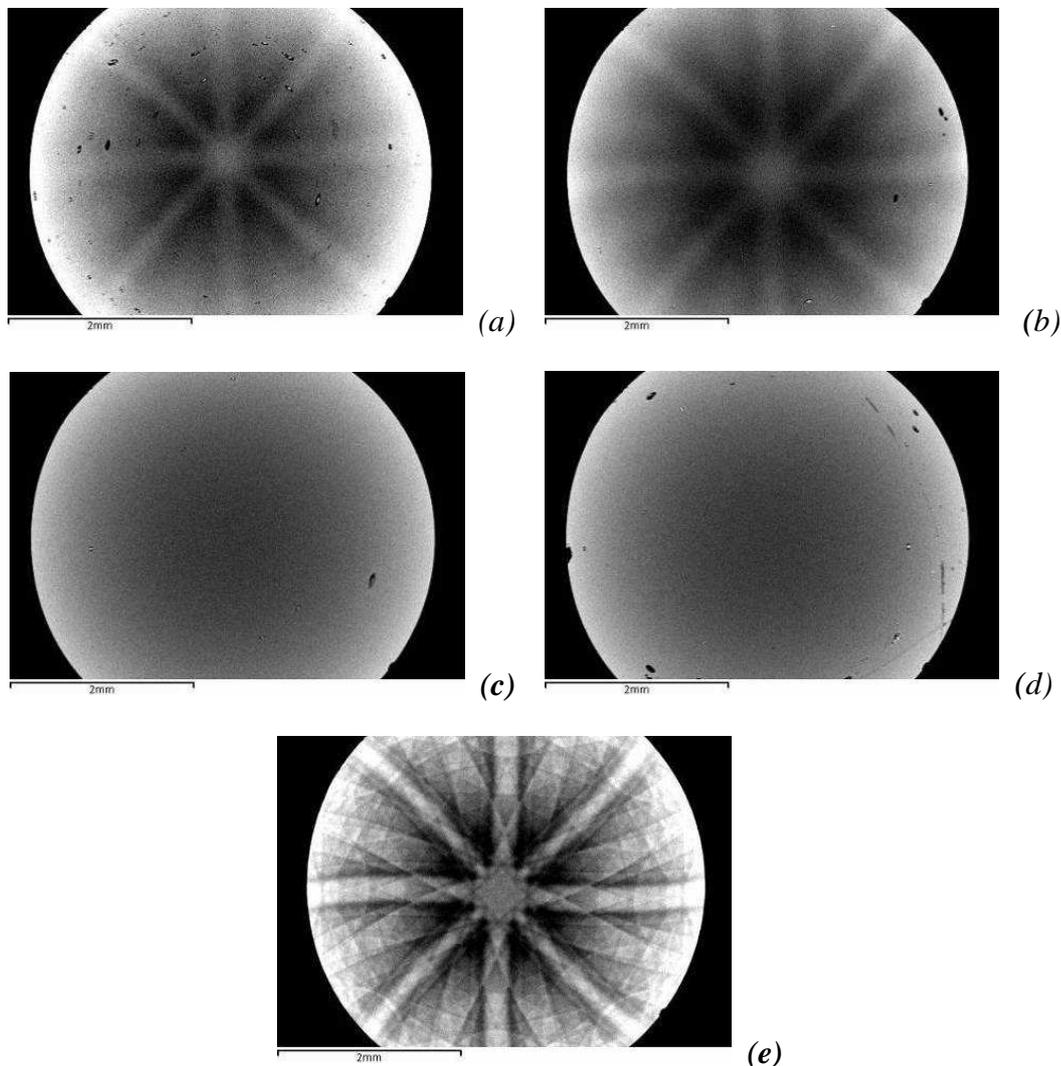


Figure 3.13. Diagrammes de canalisation d'électrons de couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées par pulvérisation cathodique sur  $\text{SrTiO}_3$  (001) à  $T_S = 800^\circ\text{C}$  : (a) LTON-163, (b) LTON-160, (c) LTON-150, (d) LTON-154, (e) substrat  $\text{SrTiO}_3$  (001).

Quand une couche est texturée, mais pas épitaxiée, les électrons incidents sont rétrodiffusés dans toutes les directions : un diagramme sans traits distinctifs apparaît. C'est le cas de la couche LTON-150 (Figure 3.13.b) : la couche est seulement orientée  $\bar{c}$ . Enfin, quand une couche est polycristalline, il n'y a aucun alignement des axes cristallographiques et le diagramme ECP est similaire à celui d'une couche texturée. C'est ce que nous observons Figure 3.13.d pour la couche LTON-154.

L'épitaixie de la couche LTON-160 (%N<sub>2</sub> = 25) a été vérifiée par diffraction des rayons X en mode balayage en  $\varphi$ . Cette couche étant orientée  $\bar{c}$ , à la position  $\chi = 0^\circ$ , les plans  $\{00l\}$  de la couche se trouvent en position de diffraction, soit en position verticale dans la géométrie de notre diffractomètre (Figure 3.14.a). Quelque soit l'angle  $\varphi$ , c'est à dire quelque soit la position de l'échantillon sur le porte échantillon, l'axe  $[001]$  (i.e.  $\bar{c}$ ) de la couche est confondu avec la normale à l'échantillon et donc toujours en condition de diffraction selon Descartes. On enregistre les pics de diffraction correspondants en balayant en mode  $\theta-2\theta$  (Cf Figure 3.10). En basculant l'échantillon d'un angle  $\chi \sim 45^\circ$ , on espère amener les plans  $\{110\}_{pc}$  (\*) de la couche en position verticale et donc en condition de diffraction. Durant le balayage en  $\varphi$ , c'est à dire durant la *rotation de l'échantillon autour de sa normale*, l'axe  $[110]_{pc}$  décrit un cône de demi-angle au sommet égal à  $45^\circ$  (Figure 3.14.b). Autrement dit, l'axe  $[110]_{pc}$  n'est pas toujours horizontal et donc pas toujours en condition de diffraction. Si la couche est épitaxiée et de symétrie cubique dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ , il y aura 4 positions de  $\varphi$  pour lesquelles les axes  $\langle 110 \rangle_{pc}$  seront horizontaux, c'est à dire les plans  $\{110\}_{pc}$  verticaux. Pour observer la diffraction, il faudra positionner l'échantillon et le détecteur en condition de diffraction selon Bragg, c'est à dire fixer la valeur  $2\theta$  du détecteur à celle de la famille de plans diffractants, ici,  $2\theta_{110pc} = 31,901^\circ$ , et la valeur  $\theta$  de l'échantillon à la moitié de  $2\theta$ . On obtiendra alors un diagramme constitué de 4 pics de diffraction intenses, séparés de  $90^\circ$  (Figure 3.15.a). Si la couche est simplement texturée, quelque soit l'angle  $\varphi$ , il y aura toujours quelques cristaux pour lesquels les axes  $\langle 110 \rangle_{pc}$  seront horizontaux et donc diffractants. On obtiendra alors un diagramme constitué d'une ligne d'intensité non-nulle mais faible (Figure 3.15.b).

Les diagrammes de diffraction de rayons X en mode de balayage en  $\varphi$  de la couche LTON-160 et de son substrat SrTiO<sub>3</sub> sont donnés Figure 3.16. Le diagramme de la couche autour de son pôle  $(110)_{pc}$  (Figure 3.16.a) montre 4 pics intenses séparés de  $90^\circ$ . Les plans  $\{110\}_{pc}$  sont donc bien tous parallèles entre eux. L'hypothèse d'une maille quadratique est en outre vérifiée. Les plans  $\{001\}$  étant également tous parallèles entre eux, on en déduit que tous les cristaux de la couche sont alignés les uns par rapport aux autres.

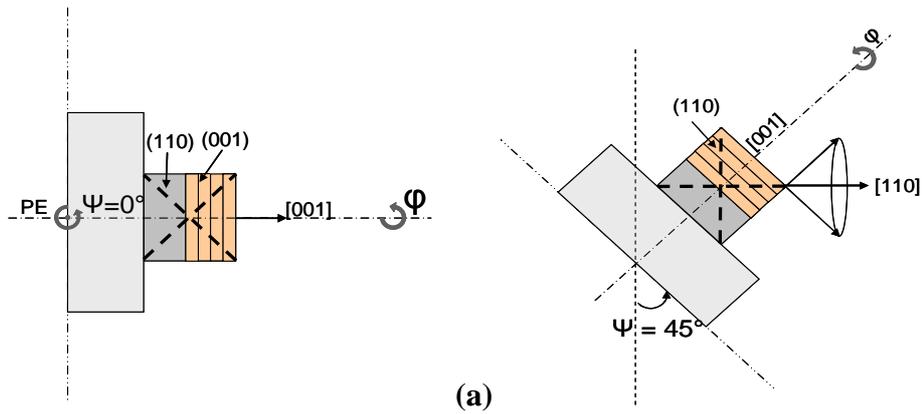


Figure 3.14. Représentation schématique des positions angulaires de la couche et de ses plans cristallins lors de la diffraction des rayons X : (a) en mode  $\theta-2\theta$  à  $\chi = 0^\circ$ , (b) en mode  $\varphi$ -scan à  $\chi = 45^\circ$ .

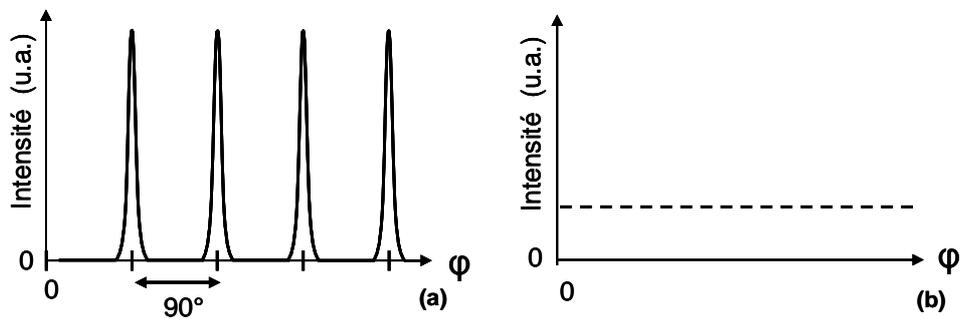


Figure 3.15. Diagrammes schématiques de diffraction de rayons X en mode  $\varphi$ -scan (a) couche épitaxiée (hypothèse d'une symétrie cubique), (b) couche texturée.

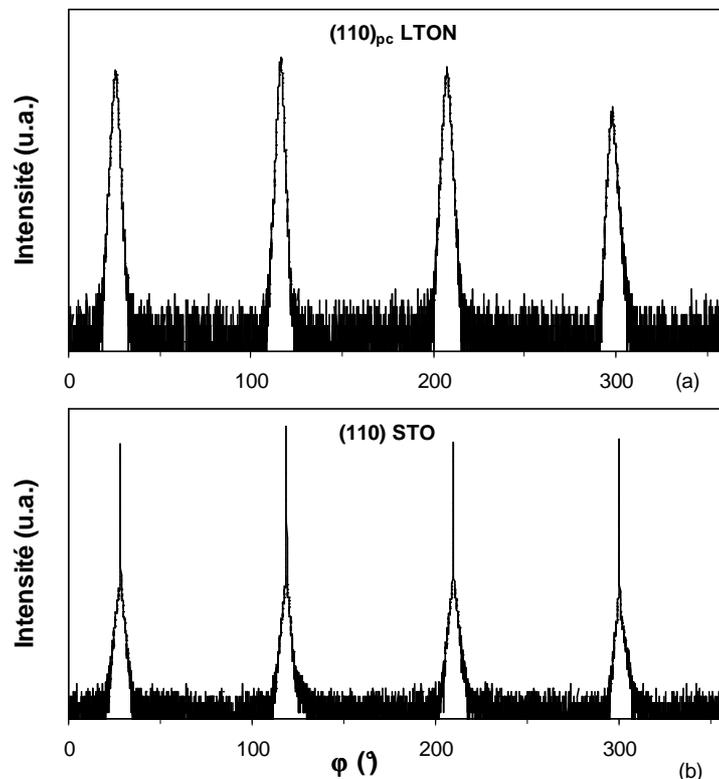


Figure 3.16. Diagramme de diffraction de rayons X en mode balayage en  $\varphi$  sur les réflexions : (a)  $(110)_{pc}$  de  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  ( $2\theta = 31,901^\circ$ ,  $\chi = 45,15^\circ$ ), (b)  $(110)$  du substrat  $\text{SrTiO}_3$  ( $2\theta = 32,330^\circ$ ,  $\chi = 44,35^\circ$ ).

Le diagramme enregistré autour du pôle (110) du substrat (Figure 3.16.b) nous renseigne sur les relations d'épitéxie entre la couche et son substrat, c'est à dire sur les directions d'alignement des axes cristallographiques des deux matériaux. On enregistre 4 pics de diffraction très intenses pour le substrat ( $\text{SrTiO}_3$  est de maille cubique), qui se situent aux mêmes positions angulaires  $\varphi$  que ceux de la couche. Les plans cristallographiques de la couche sont donc alignés avec ceux du substrat. Les relations d'épitéxie sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \{00l\}_{\text{LTON}} // \{00l\}_{\text{STO}} \\ [100]_{\text{pc-LTON}} // [100]_{\text{STO}} \end{aligned}$$

On note qu'en mode  $\varphi$ -scan, aucun pic de la couche n'est observé à  $45^\circ$  de ceux du substrat, ce qui élimine, pour cette couche, la possibilité d'une rotation des cristaux de  $45^\circ$  dans le plan de l'échantillon.

(\*) : Pour des raisons de facilité vis à vis de la maille cubique de  $\text{SrTiO}_3$ , nous avons utilisé la notation  $(110)_{\text{pc}}$  pour le pôle de la couche autour duquel la diffraction est effectuée en mode  $\varphi$ -scan. Cette notation est relative à une maille pseudo-cubique de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . La relation entre les paramètres de maille pseudo-cubique (pc) et quadratique (q) est la suivante:

$$c_{\text{pc}} = \frac{c_{\text{q}}}{2} = \frac{a_{\text{q}}\sqrt{2}}{2}$$

Dans le reste du manuscrit, la notation quadratique usuelle a été conservée pour l'indexation des diagrammes de diffraction X en mode  $\theta-2\theta$ .

### *II.2.2 Evolution de la cristallisation des couches en fonction du pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation*

Les différentes techniques mises en œuvre pour étudier la cristallisation des couches, déposées à  $T_{\text{S}} = 800^\circ\text{C}$  sur substrat  $\text{SrTiO}_3$  monocristallin, montrent que leur qualité cristalline diminue quand le pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation augmente. Ainsi, les couches épitaxiées sont obtenues pour  $\%N_2 = 0$  et 25, alors que les couches polycristallines sont obtenues pour  $\%N_2 = 50$  et 71. Il a également été mis en évidence un déplacement des positions angulaires des pics de diffraction avec la teneur en azote des couches. A partir des diagrammes  $\theta-2\theta$  réalisés à  $\chi = 0^\circ$  et  $\chi \sim 45^\circ$  (par exemple, LTON-160, Figure 3.17), on peut déterminer la valeur des paramètres cristallins  $a$  et  $c$  de la maille des couches  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ , le calcul ayant été fait dans l'hypothèse d'une maille quadratique. Les résultats sont donnés tableau 3.6.

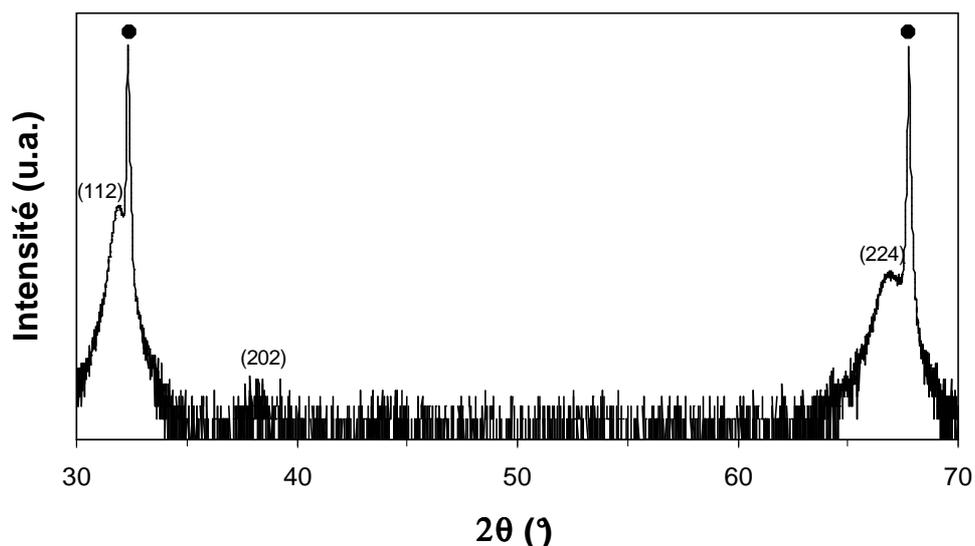


Figure 3.17. Diagramme de diffraction de rayons X en mode  $\theta-2\theta$  à  $\chi = 45.147^\circ$  et  $\varphi = -149^\circ$  de la couche LTON-160 déposée par pulvérisation cathodique sur  $\text{SrTiO}_3(001)$ , à  $\%N_2 = 25$  et  $T_S = 800^\circ\text{C}$  (• Pics relatifs au substrat  $\text{SrTiO}_3$ ).

| % N <sub>2</sub> | Couche   | a (Å) | c (Å) |
|------------------|----------|-------|-------|
| 0                | LTON-163 | 5,74  | 7,88  |
| 25               | LTON-160 | 5,53  | 8,00  |
| 50               | LTON-150 | 5,64  | 7,96  |
| 71               | LTON-154 | 5,62  | 7,96  |

Tableau 3.6. Paramètres de maille  $a$  et  $c$  de la maille quadratique des couches  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées sur  $\text{SrTiO}_3(001)$ , à  $T_S = 800^\circ\text{C}$ .

La variation des paramètres de maille en fonction du pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation est donnée Figure 3.18. En pointillés sont aussi tracées les valeurs correspondant aux composés  $\text{LaTiO}_3$  et  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  poudre (fiches JCPDS 75-0267 et 48-1230). La couche LTON-163 contient peu ou pas d'azote, nous pouvons la référer au composé oxyde  $\text{LaTiO}_3$  cubique (voir discussion ci-avant). Dans ce cas, il est nécessaire de déterminer les paramètres pseudo-quadratique pour cet oxyde selon  $a_{\text{pq}} = a_c \cdot \sqrt{2}$  et  $c_{\text{pq}} = c_c \cdot 2$ . Les valeurs sont, respectivement, égales à 5,544 Å et 7,84 Å (Figure 3.18). La valeur du paramètre  $c$  de la couche est proche de celle de  $\text{LaTiO}_3$ , mais  $a$  est plus élevée. Cela pourrait s'expliquer par une couche en tension sur le substrat monocristallin  $\text{SrTiO}_3$ .

Pour les couches déposées en présence d'azote, nous pouvons comparer les paramètres cristallins avec ceux de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . Nous remarquons que le paramètre  $c$  est systématiquement

supérieur à celui de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . Le paramètre  $a$  est, quand à lui, inférieur à celui de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  pour la couche LTON-160 ( $\%N_2 = 25$ ) et supérieur pour les deux autres couches LTON-151 ( $\%N_2 = 50$ ) et LTON-154 ( $\%N_2 = 70$ ). Pour la couche LTON-160, on peut dire que la valeur supérieure de  $c$  résulte d'une compression de la maille dans le plan de croissance  $(00\bar{0})$ . Pour les autres couches, la maille apparaît déformée par rapport à celle de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .

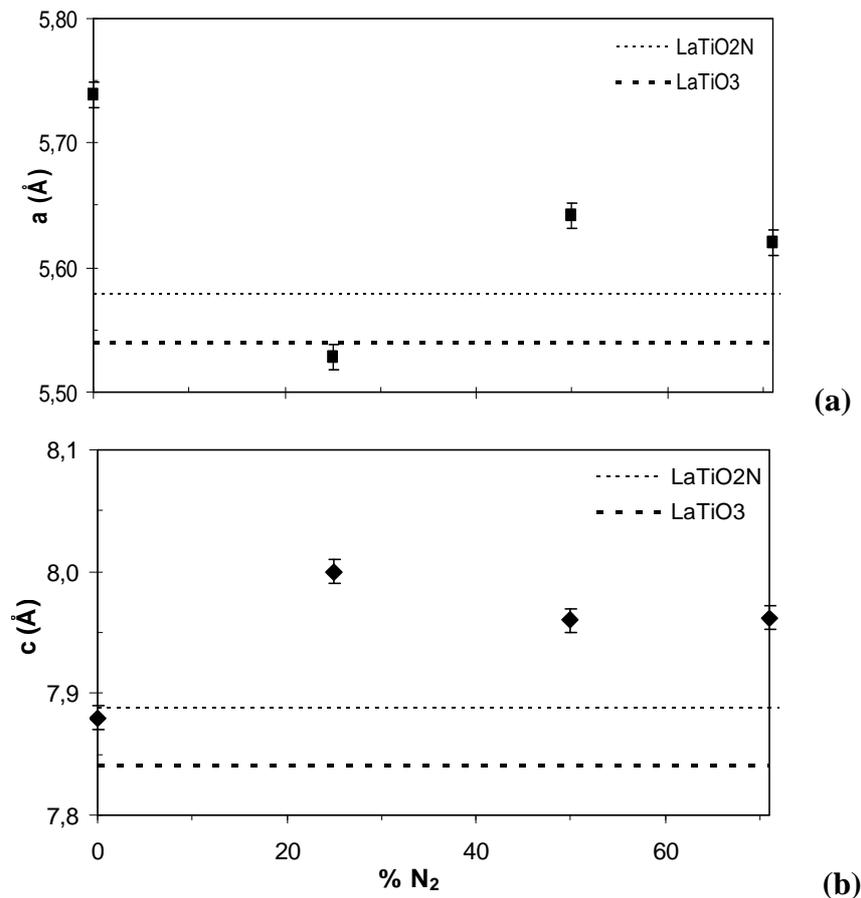


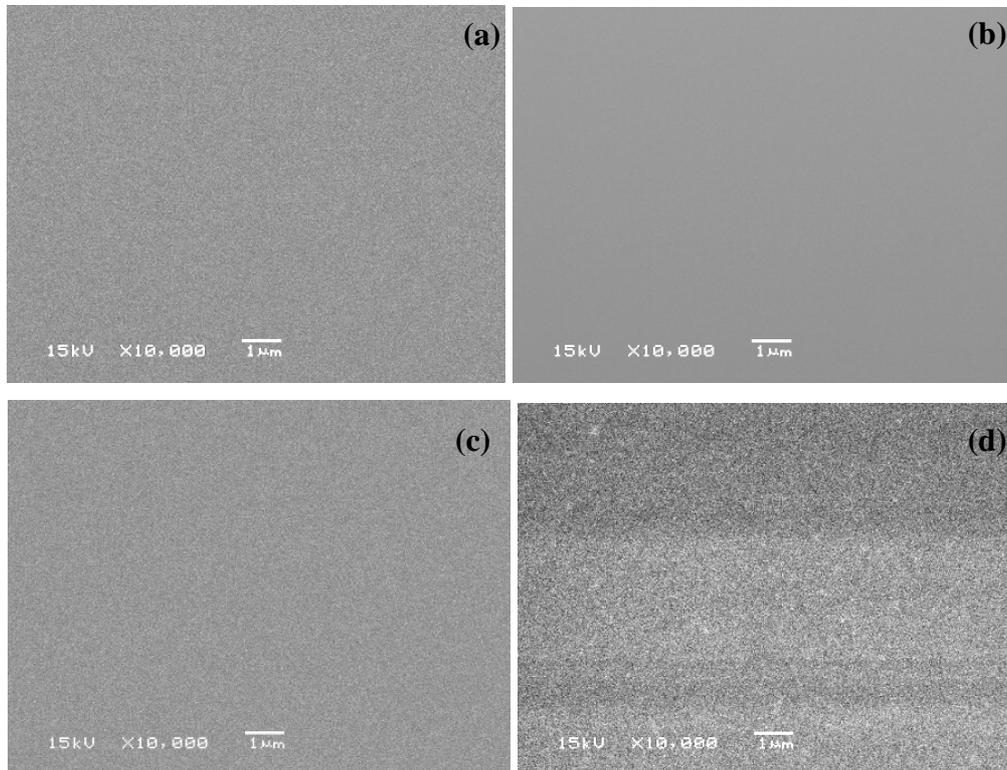
Figure 3.18. Evolution en fonction du pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation des paramètres de maille de couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées sur  $\text{SrTiO}_3(001)$  à  $T_S = 800^\circ\text{C}$  : (a) paramètre  $a$ , (b) paramètre  $c$  de la maille quadratique. En pointillés sont indiqués les paramètres des composés  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  et  $\text{LaTiO}_3$  sous forme de poudre.

### II.3. Morphologie des couches $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$

La Figure 3.19 rassemble les micrographies de microscopie électronique à balayage des quatre couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées sur  $\text{SrTiO}_3(001)$ .

Nous voyons que la morphologie de surface des couches est lisse quelque soit le pourcentage d'azote utilisé dans le gaz de pulvérisation, et ce malgré une température de

dépôt élevée ( $T_S = 800^\circ\text{C}$ ). Ce paramètre peut être important dans l'optique, par exemple, de former des structures multicouches. Pour les couches LTON-150 et LTON-154, la surface est plus granuleuse, en accord avec le caractère polycristallin de ces échantillons.



*Figure 3.19. Micrographies de la surface observée par microscopie électronique à balayage des couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées par pulvérisation cathodique sur  $\text{SrTiO}_3(001)$ , à  $T_S = 800^\circ\text{C}$  : (a)  $\%N_2 = 0$ , (b)  $\%N_2 = 25$ , (c)  $\%N_2 = 50$ , (d)  $\%N_2 = 71$ .*

En conclusion, cette série de dépôt a montré qu'il est possible de déposer des oxynitrides de composition  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  colorés, à condition d'injecter de l'azote dans le gaz de pulvérisation. Une gamme de composition anionique a été mise en évidence par la détermination de différents teneurs en azote et différents band-gaps d'un échantillon à l'autre. En l'absence d'azote dans le gaz de pulvérisation, les couches sont transparentes et contiennent peu ou pas d'azote. Les couches déposées à  $800^\circ\text{C}$  sont toutes cristallisées et correspondent à des composés  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ , isostructuraux de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  quadratique. Les couches sont épitaxiées, texturées ou polycristallines.

### III. COUCHES MINCES OXYNITRURES $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ DEPOSEES A DIFFERENTES TEMPERATURES DE SUBSTRAT.

Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'évolution des caractéristiques physico-chimiques des couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  en fonction de la température de substrat  $T_S$ . Nous présentons les résultats de séries de couches déposées avec un pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation égal à 25, 50 ou 71 %.

#### III.1. Dépôts à % $\text{N}_2 = 25$

Pour explorer le rôle de la température du substrat sur des propriétés physico-chimiques, une série de couches minces a été déposée à des températures de substrat  $T_S = 800, 850$  et  $900$  °C, avec un pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation égal à 25 %. Les conditions de dépôt et les caractéristiques des couches sont rassemblées dans le Tableau 3.7.

| $P_{RF}$<br>(W) | $P_T$<br>(mTorr) | % $\text{N}_2$ | $T_S$ (°C) | Couche   | Substrat | Epaisseur<br>(nm) | % $\text{N}_{mesuré}$ | $E_g$<br>(eV) |
|-----------------|------------------|----------------|------------|----------|----------|-------------------|-----------------------|---------------|
| 30              | 14               | 25             | 800        | LTON-159 | Nb-STO   | /                 | 6                     | /             |
|                 |                  |                |            | LTON-161 | MgO      | 350               | 6                     | 2,65          |
|                 |                  |                | 850        | LTON-177 | Nb-STO   | /                 | 9                     | /             |
|                 |                  |                |            | LTON-179 | MgO      | 300               | 15                    | 2,12          |
|                 |                  |                | 900        | LTON-180 | Nb-STO   | /                 | 12                    | /             |
|                 |                  |                |            | LTON-182 | MgO      | 310               | 17                    | 2,01          |

Tableau 3.7. Paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique et caractéristiques de couches  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées sur  $\text{SrTiO}_3$  (001) et  $\text{MgO}$  (001) à % $\text{N}_2 = 25$ .

Nous remarquons, tout d'abord, que les couches présentent des teneurs en azote % $\text{N}_{mesuré}$  différentes, malgré la présence d'un même pourcentage d'azote dans le plasma (25 %). Comme on peut le voir sur la Figure 3.20, quand la température de substrat augmente, la teneur en azote dans la couche augmente. Sur substrat MgO, on passe ainsi de % $\text{N}_{mesuré} = 6$  pour la couche déposée à  $T_S = 800$ °C (LTON-161) à % $\text{N}_{mesuré} = 17$  pour la couche déposée à  $T_S = 900$ °C (LTON-182). La diminution du band-gap s'effectue en conséquence, Figure 3.20.

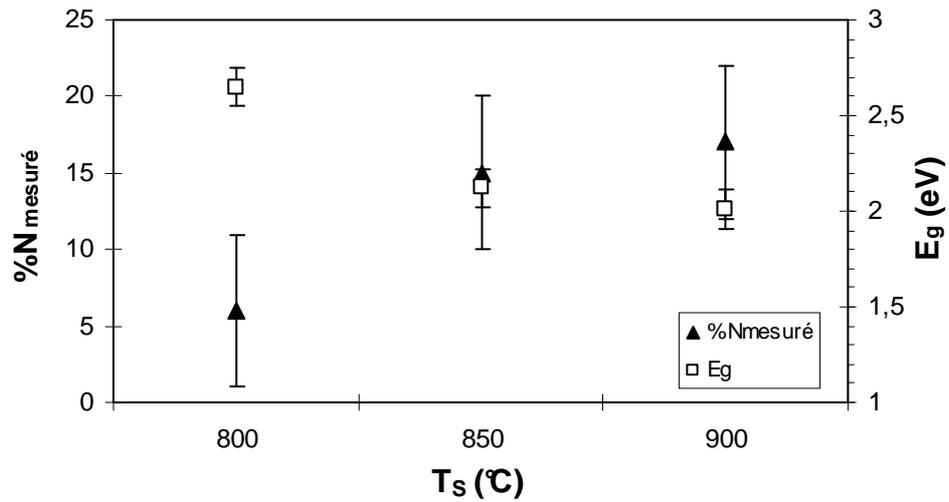
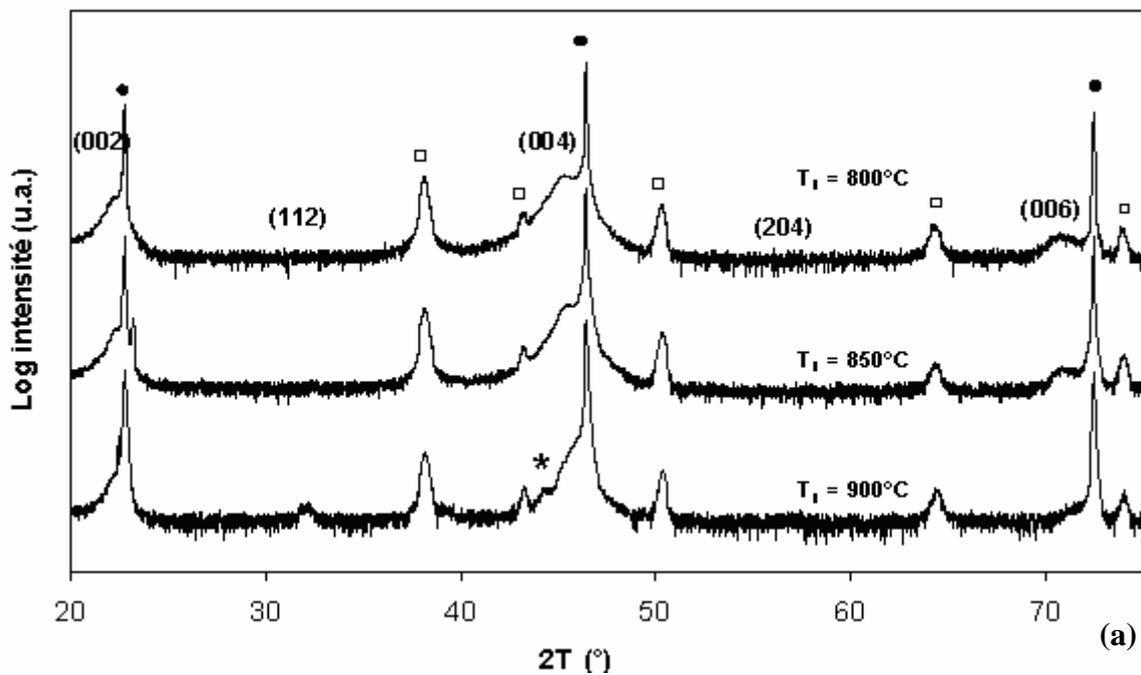


Figure 3.20. Evolution de la teneur en azote mesurée et du band-gap de couches minces  $LaTiO_xN_y$  déposées par pulvérisation cathodique sur  $MgO$  (001) en fonction de la température de substrat, à  $\%N_2 = 25$ .

Les diagrammes de diffraction X  $\theta-2\theta$  des couches déposées sur  $SrTiO_3$  (001) montrent que les trois couches sont cristallisées (Figure 3.21) et que le caractère polycristallin augmente avec la température de dépôt. Ainsi, pour  $T_s = 800^\circ C$  et  $850^\circ C$ , les couches sont orientées selon leur axe  $\vec{c}$ . Lorsque  $T_s = 900^\circ C$ , la couche LTON-180 est polycristalline. Il a été vérifié par ECP qu'aucune de ces couches n'est épitaxiée.



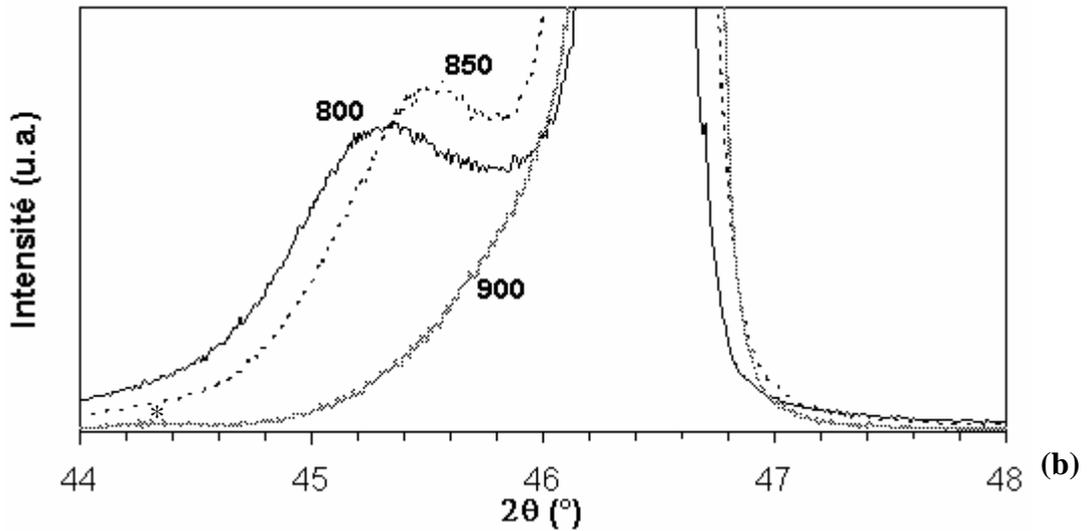


Figure 3.21. Diagrammes de diffraction de rayons X en mode  $\theta-2\theta$  de couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées par pulvérisation cathodique sur  $\text{SrTiO}_3(001)$ , à  $\%N_2 = 25$  : (a) diagrammes complets (d) détail des pics (004)  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  ((•) pics relatifs au substrat  $\text{SrTiO}_3$ , □ couches de métallisation, \* pic (-402) de  $\text{LaTiO}_{3,5}$  (voir discussion paragraphe III.2.2).

Sur les micrographies MEB de la Figure 3.22, nous observons des surfaces lisses pour les couches LTON-159 et LTON-177. Au contraire, la couche LTON-180 présente une surface très endommagée avec la présence de petits et gros grains, de trous, de fissures. La température  $T_S = 900^\circ\text{C}$  (avec  $P_T = 14$  mTorr et  $\% N_2 = 25$ ) est donc une température de dépôt trop élevée, qui marque le début de la destruction de la couche.

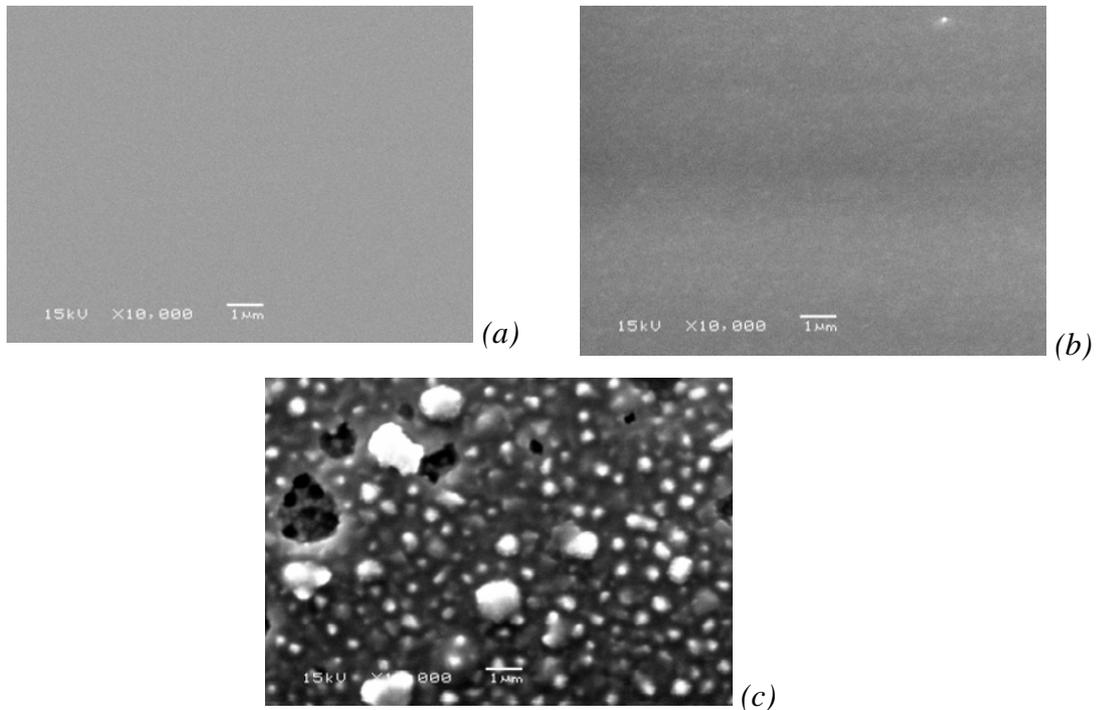


Figure 3.22. Micrographies de la surface observée par microscopie électronique à balayage de couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées par pulvérisation cathodique sur  $\text{SrTiO}_3(001)$ , à  $\%N_2 = 25$ : (a)  $T_S = 800^\circ\text{C}$ , (b)  $T_S = 850^\circ\text{C}$ , (c)  $T_S = 900^\circ\text{C}$ .

En conclusion, une température de dépôt élevée, outre le fait qu'elle influence considérablement la vitesse de dépôt, conduit à des couches polycristallines à forte teneur en azote. Une corrélation similaire entre teneur en azote et cristallisation a été observée dans la série précédente, pour les couches déposées avec différents pourcentages d'azote dans le gaz de pulvérisation.

### III.2. Dépôts à % N<sub>2</sub> = 50

La série de dépôts présentée dans ce paragraphe est la dernière à avoir été menée dans le cadre de cette thèse. Elle va mettre en évidence la difficulté à obtenir des conditions homogènes de pulvérisation et de dépôt, compte tenu de la géométrie du bâti utilisé.

#### III.2.1. Influence de la position des échantillons sur le porte-substrat sur les couches déposées

Au fil des dépôts, nous avons remarqué une dérive des propriétés des couches déposées. En particulier, deux couches positionnées à des endroits différents sur le porte-substrat présentaient des teneurs en azote et des états de cristallisation différents. Des dépôts ont été réalisés à température ambiante et à haute température sur des wafers de silicium. Ces substrats permettent en effet de visualiser aisément le dépôt. Comme nous le voyons sur la Figure 3.23, le dépôt n'est pas symétrique : le centre du dépôt par pulvérisation est en position décentrée par rapport au porte-substrat et il y a une grande inhomogénéité sur l'ensemble de la surface.

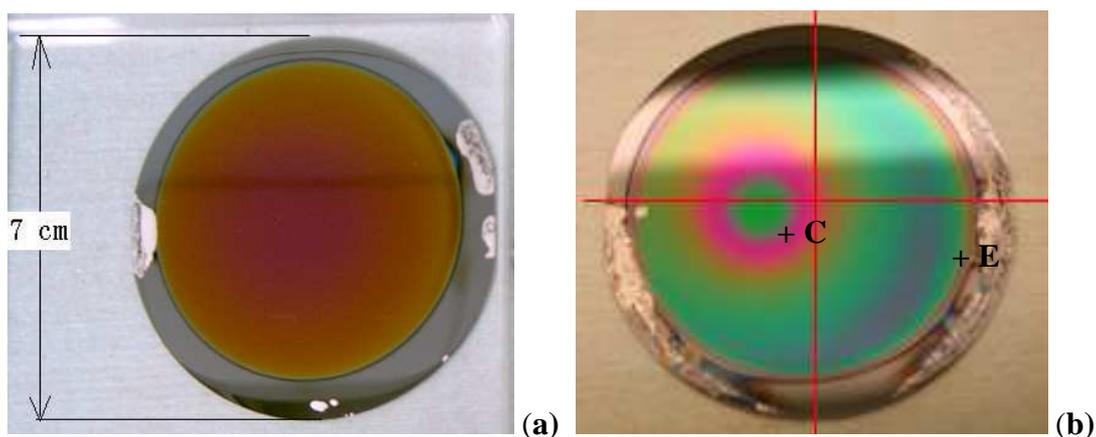


Figure 3.23. Micrographies de couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées par pulvérisation cathodique sur  $\text{Si (001)}$  : (a)  $T_S = 25^\circ\text{C}$ , (b)  $T_S = 750^\circ\text{C}$ .

Nous pensons que ce décentrage du dépôt sur le porte substrat peut provenir d'un flux de particules trop directionnel induit par le magnétron (dimensionnement, position). Ceci pourrait également provenir d'une inhomogénéité de la température de chauffage comme observé par Hodak et al. [Hodak] lors des dépôts de couches minces SrTiO<sub>3</sub> par PLD. Bien qu'à l'œil nu, nous n'ayons pas visualisé une telle différence de température, nous n'excluons pas un effet conjoint des deux paramètres.

Ce processus se traduit par tout un panel de conditions de dépôt en fonction de la position sur le porte-substrat, et donc, pour les couches déposées, par des états de cristallisation, des teneurs en azote et des vitesses de dépôt différentes. Ceci est très dommageable pour notre étude, le principal inconvénient étant que, en l'état, nous ne pouvons pas déposer des échantillons homogènes de grande surface. Nous sommes restreints à des surfaces maximales de 10 x 10 mm<sup>2</sup>.

A partir de cette constatation, nous avons repéré deux positions sur le porte-substrat, position Centre et position Externe (Figure 3.23). Pour le moment, nous ne pouvons pas donner les conditions de dépôt exactes à ces positions. Nous conserverons, par la suite, les notations utilisées précédemment. Il est à noter que toutes les couches étudiées dans ce manuscrit, à l'exception de la présente série déposée à %N<sub>2</sub> = 50, ont été disposées en position Centre sur le porte-substrat.

### *III.2.2. Evolution des caractéristiques physico-chimiques en fonction de la température de dépôt*

Dans cette série de dépôts, les échantillons ont été disposés en position Externe sur le porte-substrat. L'étude a porté sur des températures de substrat T<sub>S</sub> s'échelonnant de 500°C à 800°C, avec P<sub>RF</sub> = 15 W, P<sub>T</sub> = 14 mTorr et % N<sub>2</sub> = 50. Les conditions de dépôt et les caractéristiques des couches sont données Tableau 3.8.

La variation de la teneur en azote des couches déposées sur substrats MgO en fonction de la température du substrat est représentée Figure 3.24. Le pourcentage d'azote mesuré augmente puis atteint un plateau pour T<sub>S</sub> ≥ 650°C. La valeur associée se situe aux alentours de 24. Si on corrèle la teneur en azote des couches à leur band-gap (Figure 3.24), on voit que, comme dans les séries précédentes, E<sub>g</sub> diminue quand %N<sub>mesuré</sub> augmente. Un plateau est atteint pour T<sub>S</sub> ≥ 650°C avec un E<sub>g</sub> aux alentours de 2,40 eV. Au vu de l'inhomogénéité de l'échantillon LTON-414, il n'a pas été possible de déterminer une teneur en azote et un band-gap corrects.

| $P_{RF}$<br>(W) | $P_T$<br>(mTorr) | $\%N_2$ | $T_S$<br>(°C) | Couche   | Substrat | Epaisseur<br>(nm) | $\%N_{mesuré}$ | $E_g$<br>(eV) | $\Delta\theta$<br>(°) |
|-----------------|------------------|---------|---------------|----------|----------|-------------------|----------------|---------------|-----------------------|
| 15              | 14               | 50      | 500           | LTON-409 | STO      | /                 | 15             | /             | /                     |
|                 |                  |         |               | LTON-410 | MgO      | 610               | 12             | 3,06          | /                     |
|                 |                  |         | 550           | LTON-391 | STO      | /                 | 20             | /             | 3,25                  |
|                 |                  |         |               | LTON-392 | MgO      | 620               | 18             | -             | /                     |
|                 |                  |         | 600           | LTON-387 | STO      | /                 | 25             | /             | 1,65                  |
|                 |                  |         |               | LTON-388 | MgO      | 550               | 22             | 2,45          | /                     |
|                 |                  |         | 650           | LTON-413 | STO      | /                 | 26             | /             | 2,29<br>0,18          |
|                 |                  |         |               | LTON-414 | MgO      | 580               | -              | -             | /                     |
|                 |                  |         | 700           | LTON-433 | STO      | /                 | 25             | /             | 0,15                  |
|                 |                  |         |               | LTON-432 | MgO      | 330               | 24             | 2,40          | /                     |
|                 |                  |         | 750           | LTON-424 | STO      | /                 | 24             | /             | 0,18                  |
|                 |                  |         |               | LTON-425 | MgO      | 410               | 24             | 2,40          | /                     |
|                 |                  |         | 800           | LTON-420 | STO      | /                 | 24             | /             | 0,13                  |
|                 |                  |         |               | LTON-421 | MgO      | 230               | 24             | 2,50          | /                     |

Tableau 3.8. Paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique et caractéristiques de couches  $LaTiO_xN_y$  déposées sur  $SrTiO_3$  (001) et  $MgO$  (001) à  $\%N_2 = 50$ .

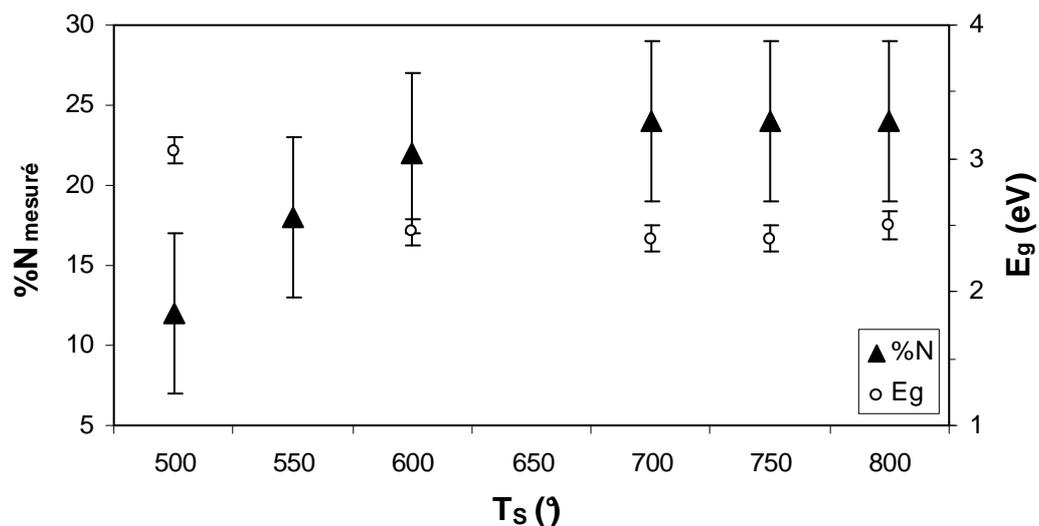
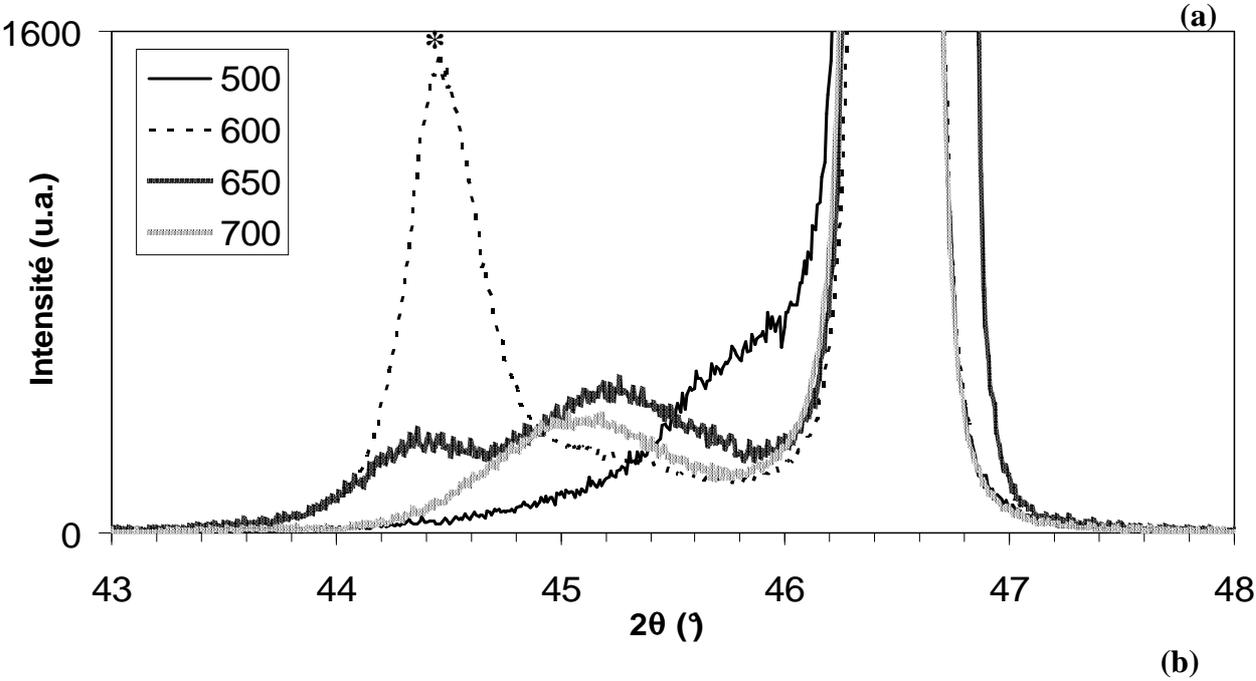
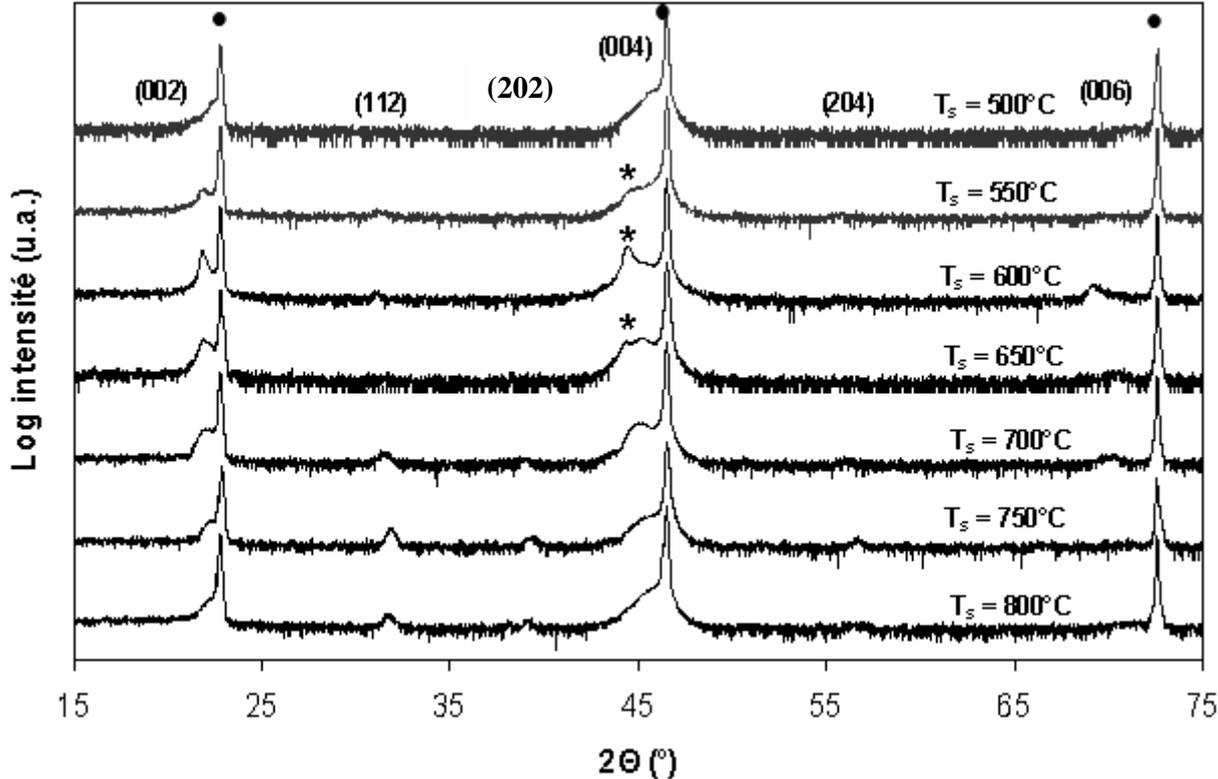


Figure 3.24. Evolution de la teneur en azote mesurée et du band-gap de couches minces  $LaTiO_xN_y$  déposées par pulvérisation cathodique sur  $MgO$  (001) en fonction de la température de substrat, à  $\%N_2 = 50$ .

La Figure 3.25 montre les diffractogrammes de rayons X  $\theta-2\theta$  des couches déposées sur substrat SrTiO<sub>3</sub> (001).



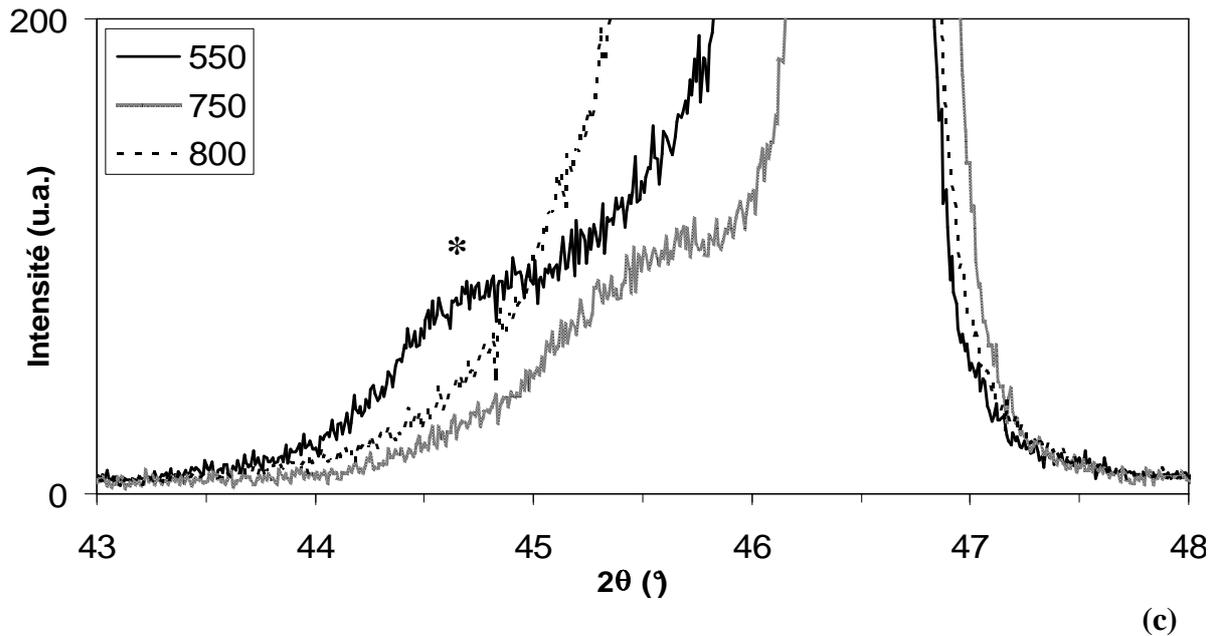


Figure 3.25. Diagrammes de diffraction de rayons X en mode  $\theta-2\theta$  de couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées par pulvérisation cathodique sur  $\text{SrTiO}_3(001)$ , à  $\%N_2 = 50$  : (a) diagrammes complets, (b) et (c) détails des pics (004) de  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ . Le pic (\*) a été indexé selon le pic (-402) de  $\text{LaTiO}_{3,5}$ .

Dans l'intervalle  $[44 - 46^\circ]$  (Figure 3.25.b), nous constatons que l'échantillon déposé à  $T_S = 500^\circ\text{C}$  (LTON-409) présente uniquement une ébauche de pic, accolé à celui du substrat. On peut parler d'un épaulement associé à un début de cristallisation de la couche. Pour  $T_S = 550^\circ\text{C}$  (LTON-391), ce pic est plus marqué mais assez peu intense. Pour  $T_S = 600^\circ\text{C}$  (LTON-387), un pic très intense est observé. Pour  $T_S = 650^\circ\text{C}$  (LTON-413), deux pics de diffraction existent, aux valeurs angulaires  $2\theta_1 = 44,409^\circ$  et  $2\theta_2 = 45,228^\circ$ . Pour  $T_S < 650^\circ\text{C}$ , les couches ne présentent qu'un seul pic de diffraction situé au voisinage de  $2\theta_1$ . Pour  $T_S > 650^\circ\text{C}$ , les couches ne présentent qu'un seul pic de diffraction situé au voisinage de  $2\theta_2$ . La position  $2\theta_2$  correspond au plan (004) de  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  mais aucun pic n'est répertorié pour l'oxynitride aux environs de  $44,5^\circ$  (Cf Tableau 3.5).

Comparons ces résultats à ceux obtenus au laboratoire sur une couche LTO-59, déposée sur MgO à partir d'une cible oxyde  $\text{LaTiO}_{3,5}$  sous 25 % d'oxygène ( $\text{O}_2$ ) dans le gaz de pulvérisation, à une température de substrat  $T_S = 900^\circ$  (Figure 3.26), et qui ne contient donc pas d'azote [Lu]. Nous observons deux pics pour la couche : un pic à  $2\theta_a = 44,500^\circ$  et un pic à  $2\theta_b = 46,128^\circ$ . La similitude du pic  $2\theta_a$  avec le pic  $2\theta_1$  de LTON-413 est grande,  $2\theta_1$  pourrait donc correspondre à un composé oxyde. Pour LTO-59, la position  $2\theta_b$  peut être indexée selon le plan (002) de  $\text{LaTiO}_3$  cubique (Annexe 2), par contre, aucun pic diffractant aux environs de

44,5° n'est répertorié pour cet oxyde. La position  $2\theta_a$  peut correspondre au plan (-420) de  $\text{LaTiO}_{3,5}$  (monoclinique, Fiche JCPDS 28-0517, Annexe 3). Des couches minces oxydes orientées (-210) sur  $\text{SrTiO}_3$  (001) ont déjà été reportées par A. Ohtomo [Ohtomo]. Les positions angulaires répertoriées de  $\text{LaTiO}_{3,5}$  ne sont pas très proches de celles des couches LTO-59 et LTON-413, mais l'écart pourrait être dû à un effet de contrainte du substrat. Il est à noter que le pic  $2\theta_1$  correspond à une direction d'orientation de la couche LTON-413 car on retrouve un pic similaire à la valeur  $2\theta_1' = 21,810^\circ$ . Nous n'avons trouvé aucun autre composé (oxyde de lanthane, oxyde de titane, nitrure de titane, oxynitrure de titane, titanate de lanthane,...) qui pourrait correspondre simultanément à la condition de position angulaire et d'orientation. Pour le moment, nous décidons d'attribuer les positions " $2\theta_1$ " au composé oxyde  $\text{LaTiO}_{3,5}$ . La couche LTON-413 est donc biphasée, oxyde et oxynitrure.

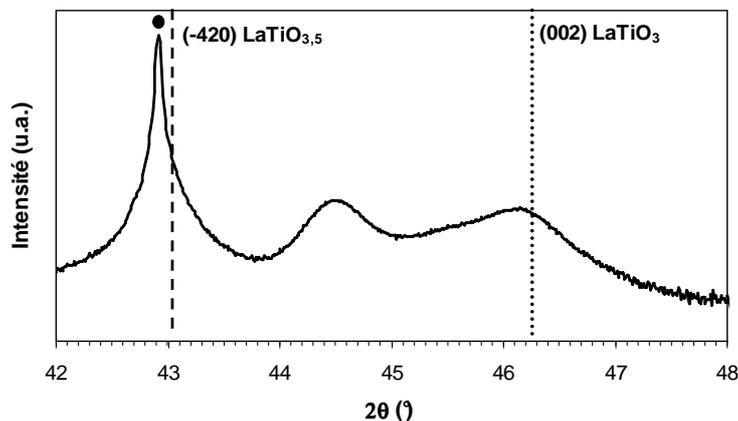


Figure 3.26. Diagramme de diffraction de rayons X en mode  $\theta-2\theta$  de la couche LTO-59 déposée par pulvérisation cathodique sur  $\text{MgO}$  (001), à partir d'une cible oxyde  $\text{LaTiO}_{3,5}$ , à  $\%O_2 = 25$  et  $T_S = 900^\circ\text{C}$  [Lu] ((●) pic relatif au substrat). Les lignes pointillées correspondent aux valeurs angulaires répertoriées de  $\text{LaTiO}_{3,5}$  et  $\text{LaTiO}_3$  cubique (Annexes 2 et 3).

Pour  $T_S < 650^\circ\text{C}$ , les couches exhibent un seul pic correspondant à la position  $2\theta_1$  ; comme elles contiennent de l'azote, nous en concluons qu'elles sont biphasées, mais avec une contribution oxynitrure abaissée. Pour  $T_S > 650^\circ\text{C}$ , les couches exhibent un seul pic correspondant à la position  $2\theta_2$  ; elles contiennent toutes de l'azote en quantité importante, nous en concluons qu'elles sont majoritairement composées de l'oxynitrure  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ , la présence d'une faible quantité d'oxyde  $\text{LaTiO}_{3,5}$  ne pouvant cependant pas être exclue.

Concernant la contribution de l'oxynitrure, les couches ont une orientation préférentielle  $\vec{c}$ . Les valeurs de rocking-curve correspondantes se situent aux alentours de  $0,15^\circ$ , ce qui est faible et témoigne donc d'un très bon alignement des cristallites. Pour ce qui est de l'oxyde, l'orientation est préférentiellement selon l'axe  $\langle -210 \rangle$  ; l'alignement n'est pas

bon avec des rocking-curves qui s'étalent de  $1,65^\circ$  à  $3,25^\circ$ . La contribution de l'oxyde  $\text{LaTiO}_{3,5}$  est donc associée à une grande mosaïcité des cristallites.

En conclusion, ces divers résultats indiquent que la cristallisation d'un oxynitride correctement nitruré, et se rapprochant de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , s'effectue à  $T_S > 650^\circ\text{C}$  sous 50 % d'azote dans le gaz de pulvérisation. Les couches correspondantes sont orientées préférentiellement selon l'axe  $\vec{C}$ , avec un très bon alignement des cristallites. Il est, cependant, aussi possible d'obtenir des couches biphasées, avec la présence de l'oxyde  $\text{LaTiO}_{3,5}$  en orientation (-210).

### III.3. Dépôts à % $\text{N}_2 = 71$

Pour ces dépôts sous plasma fortement nitruré, notre objectif était d'obtenir des couches contenant des teneurs en azote élevées et pouvoir, ainsi, diminuer les températures de dépôt, en particulier les températures d'obtention de couches épitaxiées et texturées. Nous avons également mené une étude sur l'emploi de divers substrats dans l'optique de les utiliser pour les études diélectriques et de photocatalyse.

#### III.3.1. Couches déposées sur substrats (001) $\text{SrTiO}_3$

Cette étude a porté sur des températures de substrat  $T_S$  s'échelonnant de 200 à  $800^\circ\text{C}$  avec  $P_{\text{RF}} = 30 \text{ W}$ ,  $P_{\text{T}} = 14 \text{ mbar}$  et  $\%N_2 = 71$ . Les conditions de dépôt et les caractéristiques des couches sont données Tableau 3.9.

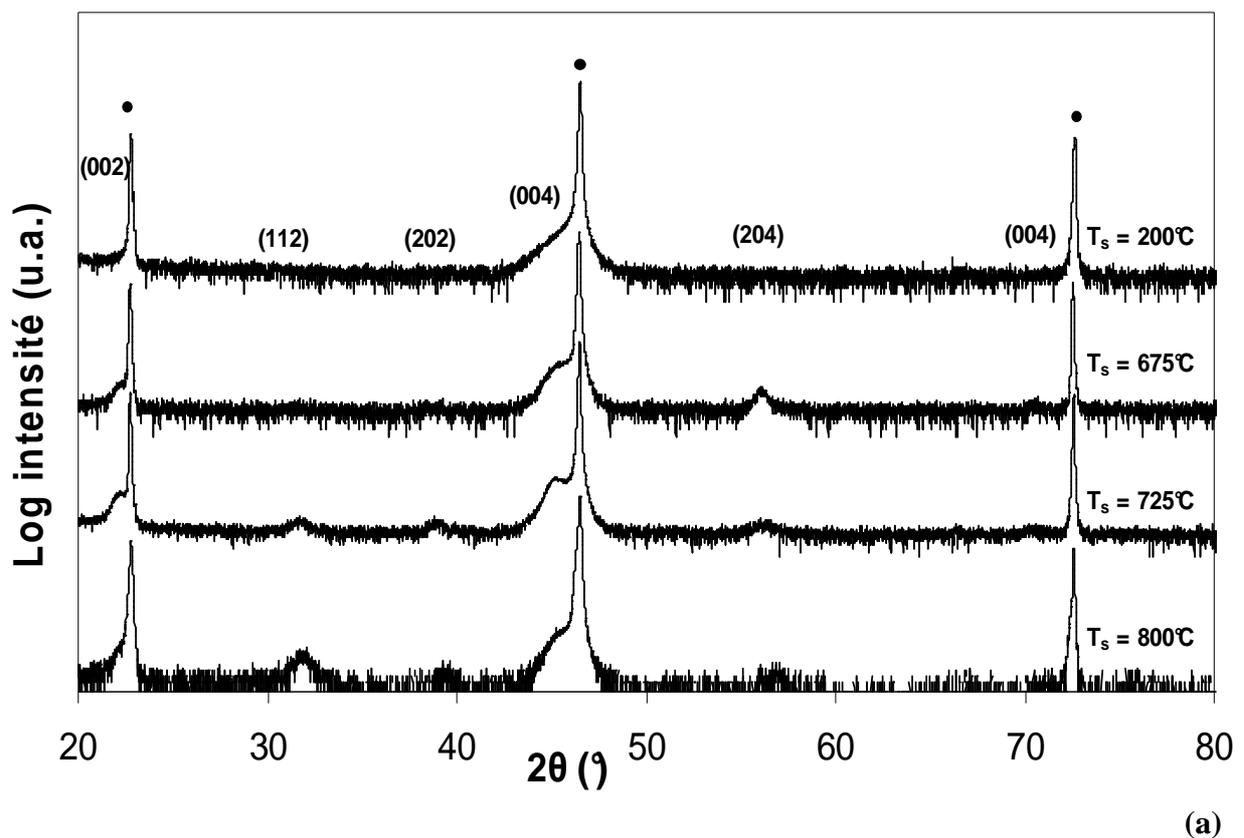
| $P_{\text{RF}} \text{ (W)}$ | $P_{\text{T}} \text{ (mTorr)}$ | $\text{N}_2 \text{ (\%)} $ | $T_S \text{ (}^\circ\text{C)}$ | Couche   | $\%N_{\text{mesuré}}$ | $\Delta\theta \text{ (}^\circ)$ |
|-----------------------------|--------------------------------|----------------------------|--------------------------------|----------|-----------------------|---------------------------------|
| 30                          | 14                             | 71                         | 200                            | LTON-327 | 0                     | /                               |
|                             |                                |                            | 675                            | LTON-332 | 20                    | 0,10                            |
|                             |                                |                            | 725                            | LTON-325 | 20                    | 0,11                            |
|                             |                                |                            | 800                            | LTON-289 | 21                    | -                               |

Tableau 3.9. Paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique et caractéristiques de couches  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées sur  $\text{SrTiO}_3$  (001) à  $\%N_2 = 71$ .

A l'exception de la couche déposée à basse température et qui ne contient pas d'azote, on remarque que la teneur en azote mesurée dans les couches est pratiquement inchangée quand la température de substrat augmente.

La Figure 3.27 montre les diagrammes de diffraction de rayons X  $\theta-2\theta$  enregistrés sur ces couches. A  $T_s = 200^\circ\text{C}$ , aucun pic de diffraction de la couche n'est visible ; cette couche est amorphe. A partir de  $T_s = 675^\circ\text{C}$ , on observe plusieurs pics avec, à chaque fois, un pic intense dont la position est supérieure à  $45^\circ$  (Figure 3.27.a). Aucun double pic n'est visible. Les positions angulaires sont compatibles avec celles de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . Les couches sont préférentiellement orientées  $\vec{c}$ . Les valeurs de rocking-curves  $\Delta\theta$  attestent que l'alignement de l'axe  $\vec{c}$  est très bon.

L'utilisation d'un plasma fortement azoté a donc permis de diminuer la température d'obtention de couches oxynitrures  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  orientées  $\vec{c}$  à une valeur de  $650^\circ\text{C}$ . C'est un réel progrès car cela permet de diminuer les diffusions chimiques entre le substrat et la couche déposée, présentes à ces hautes températures de synthèse. Pour ce type de plasma, aucune contribution oxyde n'est obtenue.



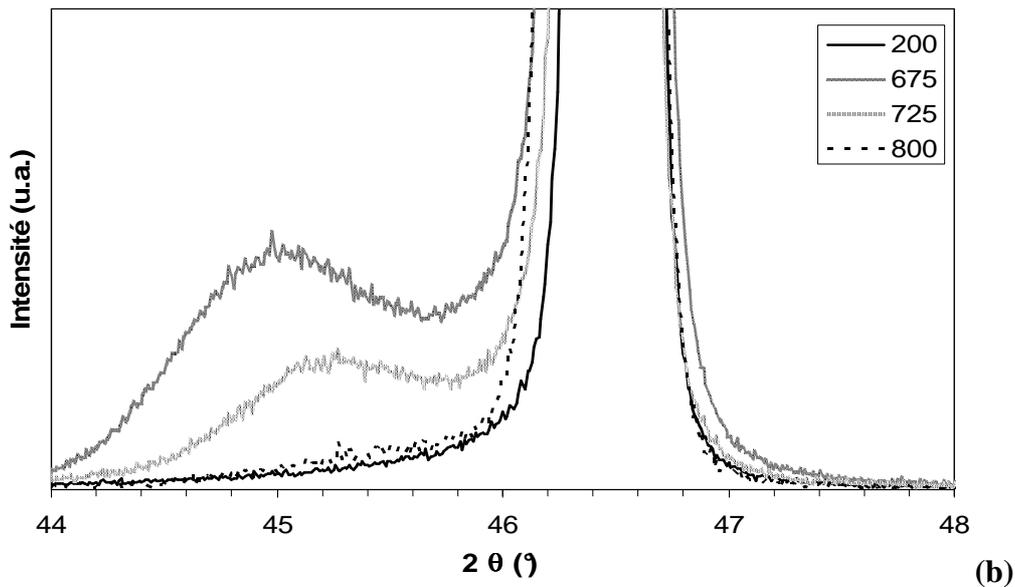


Figure 3.27. Diagrammes de diffraction de rayons X en mode  $\theta-2\theta$  de couches minces  $LaTiO_xN_y$  déposées par pulvérisation cathodique sur  $SrTiO_3(001)$ , à  $\%N_2 = 71$  :  
 (a) diagrammes complets (b) détail des pics (004) de  $LaTiO_xN_y$ .

### III.3.2. Couches déposées sur substrats (1-102) $Al_2O_3$

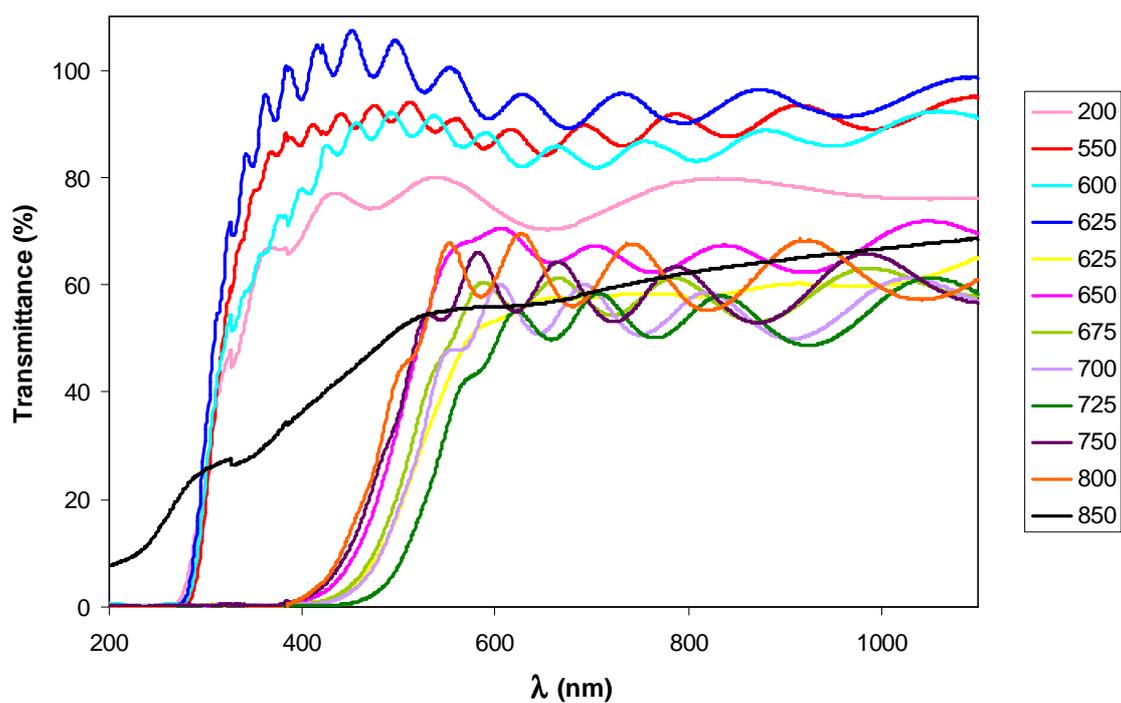
Nous présentons ici une série de dépôts réalisés sur substrats monocristallins de saphir, orientés R-plane. Le saphir est un substrat de choix pour des applications en hyperfréquence, car il présente des pertes diélectriques très faibles ( $\tan\delta \sim 10^{-5}$  à 10 GHz (77K)). Cependant, l'anisotropie de ses caractéristiques selon les axes cristallographiques oblige à des mesures diélectriques complexes.

L'étude a porté sur des températures de substrat  $T_S$  s'échelonnant de 200 à 850°C, avec  $P_{RF} = 30$  W,  $P_T = 14$  mbar et  $\%N_2 = 71$  (Tableau 3.10). Les courbes de transmittance UV-Visible sont données Figure 3.28. Elles peuvent se séparer en deux groupes bien distincts. Pour  $T_S = 200, 550$  et  $600^\circ C$ , les couches absorbent dans l'Ultra-Violet, elles sont transparentes. Pour  $T_S = 625^\circ C$ , l'échantillon est inhomogène : il montre deux zones de couleur différente, une qui absorbe dans l'UV (courbe bleu foncé) et une qui absorbe dans le visible (courbe jaune). Les couches déposées à des températures supérieures absorbent toutes dans le visible. La température  $T_S = 625^\circ C$  marque donc la formation d'un composé oxynitride. Le maximum d'absorption dans le visible est obtenu pour la couche déposée à  $T_S = 725^\circ C$ . Pour les températures supérieures, les courbes se décalent vers la gauche et on obtient finalement une transmittance très chaotique pour  $T_S = 850^\circ C$ . Cela est dû à un état déplorable de la surface de la couche, avec la présence de trous, voire carrément des pans

entiers de couche arrachés (Figure 3.29). Les températures de dépôt supérieures à 725°C conduisent à la détérioration, puis à la destruction des dépôts.

| $P_{RF}$ (W) | $P_T$ (mTorr) | $N_2$ (%) | $T_S$ (°C) | Couche   |
|--------------|---------------|-----------|------------|----------|
| 30           | 14            | 71        | 200        | LTON-326 |
|              |               |           | 550        | LTON-318 |
|              |               |           | 600        | LTON-317 |
|              |               |           | 625        | LTON-328 |
|              |               |           | 625        | LTON-328 |
|              |               |           | 650        | LTON-316 |
|              |               |           | 675        | LTON-321 |
|              |               |           | 700        | LTON-315 |
|              |               |           | 725        | LTON-323 |
|              |               |           | 750        | LTON-314 |
|              |               |           | 800        | LTON-319 |
|              |               |           | 850        | LTON-320 |

Tableau 3.10. Paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique et caractéristiques de couches  $LaTiO_xN_y$  déposées sur  $Al_2O_3$  (1-102) (R-plane) à  $\%N_2 = 71$ .



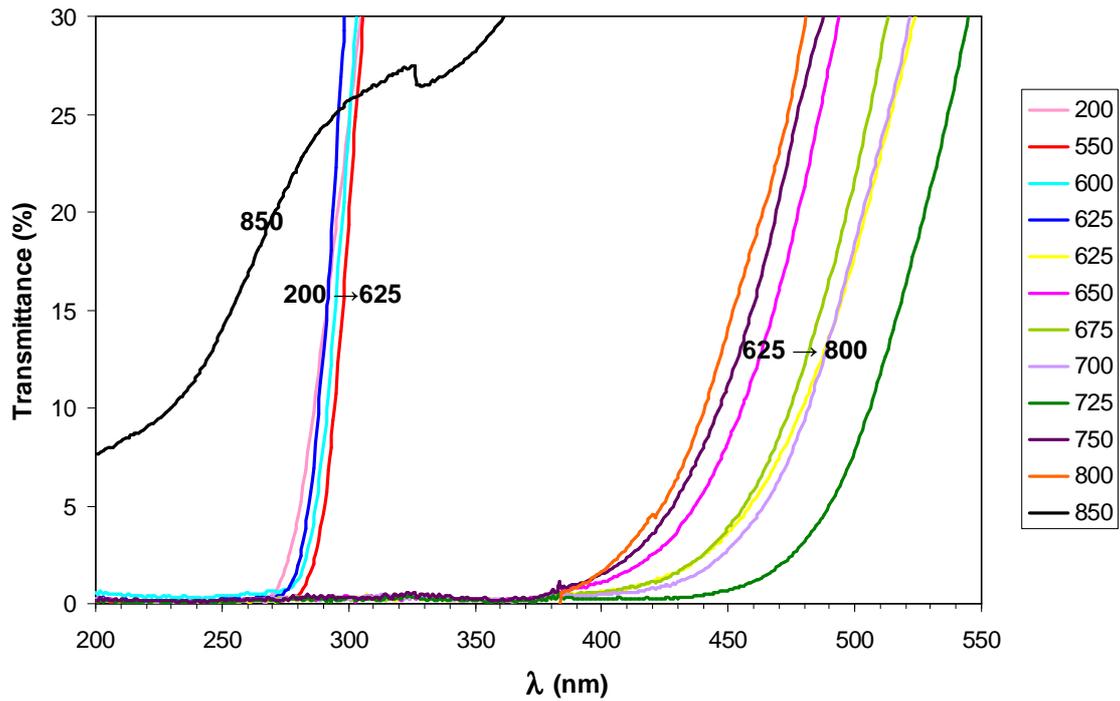


Figure 3.28. Courbes de transmittance UV-Visible de couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées par pulvérisation cathodique sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1-102) en fonction de la température du substrat, à  $\%N_2 = 71$ .

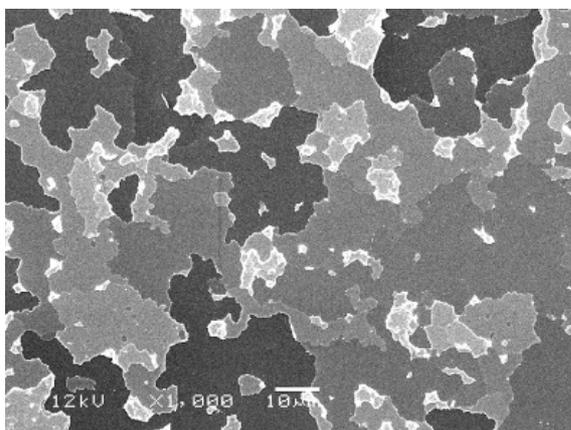
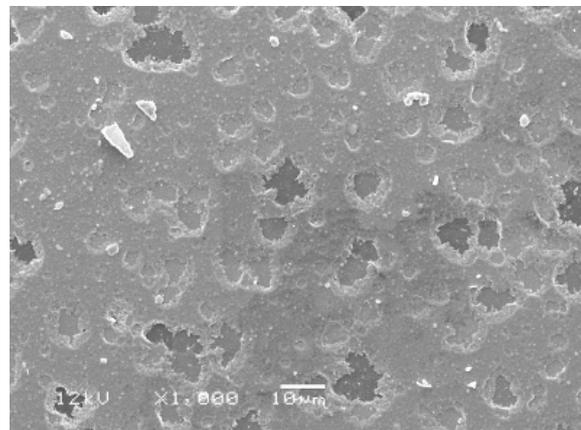
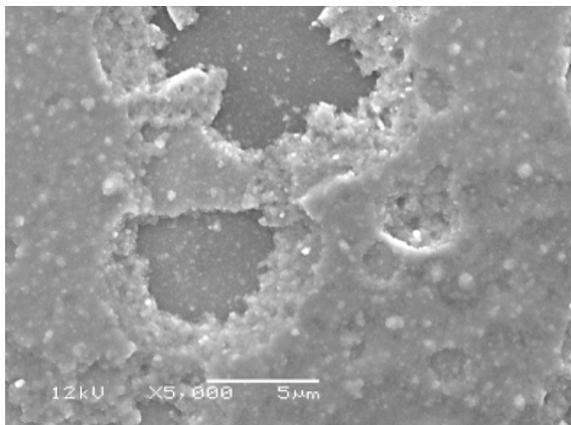


Figure 3.29. Micrographies de la surface observée par microscopie électronique à balayage de la couche LTON-320 déposée par pulvérisation cathodique sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1-120), à  $\%N_2 = 71$  et  $T_S = 850^\circ\text{C}$ .

La formation du composé  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  à la température  $T_S = 625^\circ\text{C}$  est confirmée par diffraction des rayons X en mode  $\theta-2\theta$ , Figure 3.30. De  $T_S = 200^\circ\text{C}$  à  $T_S = 600^\circ\text{C}$ , aucun pic de diffraction autre que ceux du substrat n'est visible ; les couches sont donc considérées comme amorphes. A partir de  $T_S = 625^\circ\text{C}$ , des pics de diffraction sont observés et attribués au composé  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ , isostructural à  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . A  $T_S = 625^\circ\text{C}$ , un seul pic de diffraction est visible et correspond au plan (204). La couche est donc orientée selon l'axe  $\langle 204 \rangle$ . Cette orientation préférentielle persiste pour les couches déposées jusqu'à  $T_S = 800^\circ\text{C}$ . L'emploi d'une grande proportion d'azote dans le plasma semble donc favoriser la croissance de la famille de plans {204}. A  $T_S = 850^\circ\text{C}$ , la couche est polycristalline (zones granulaires observées dans la Figure 3.29).

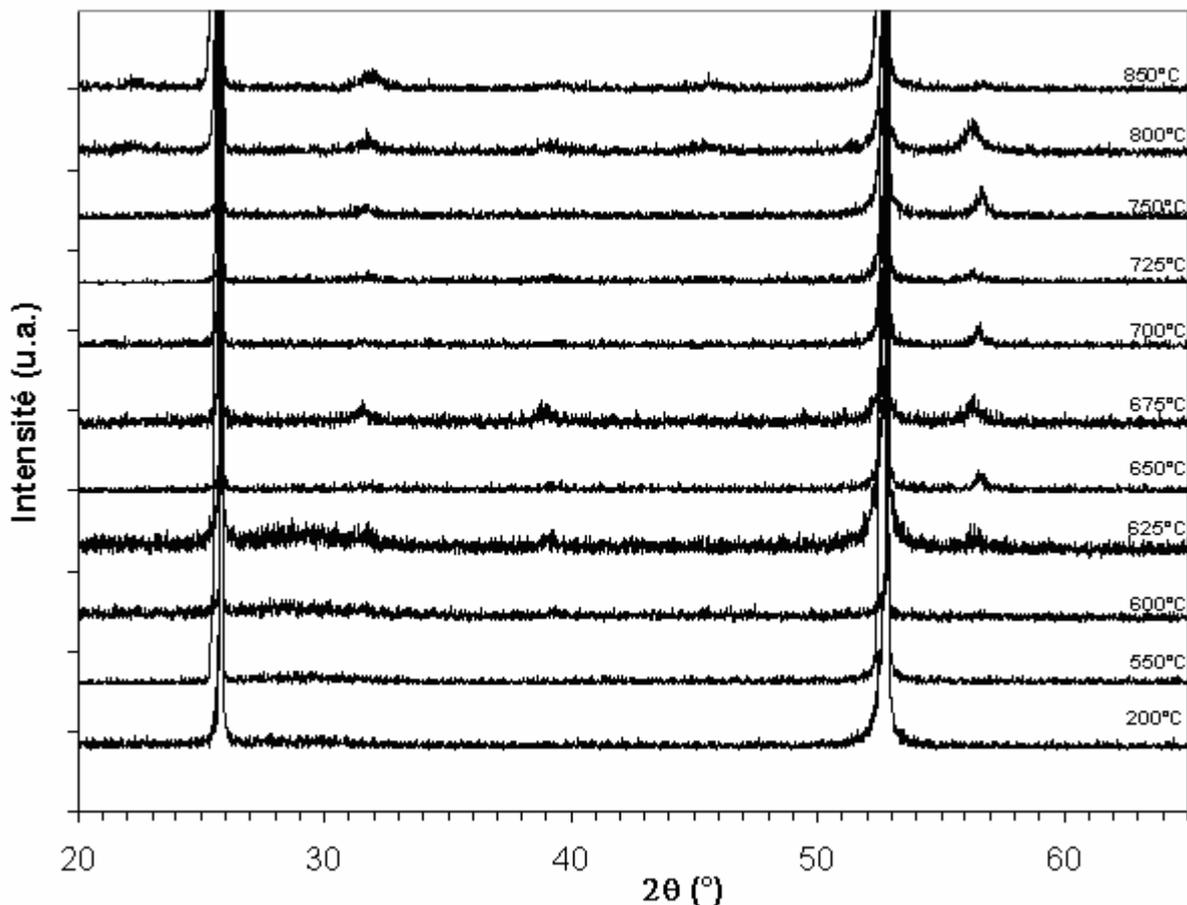


Figure 3.30. Diagrammes de diffraction de rayons X en mode  $\theta-2\theta$  de couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées par pulvérisation cathodique sur  $\text{Al}_2\text{O}_3(1-102)$  à  $\%N_2 = 71$ .

En conclusion générale, il est donc possible de déposer  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  sur saphir (1102). La température de substrat optimale est  $725^\circ\text{C}$ , température pour laquelle la couche absorbe la lumière visible à une longueur d'onde maximale ; la couche est alors polycristalline avec une orientation préférentielle (204).

### III.3.3. Couches déposées sur différents substrats

Nous présentons ici les caractéristiques de couches déposées sur différents substrats selon les mêmes conditions de dépôt, à savoir,  $P_{RF} = 30$  W,  $P_T = 14$  mbar,  $\%N_2 = 71$  et  $T_S = 800^\circ\text{C}$  (Tableau 3.11). Les substrats ont été choisis pour leur adéquation à une application des couches  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ , soit dans le domaine diélectrique (MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pt/Si, Ag/verre), soit dans le domaine de la photocatalyse (Nb:STO, Ta).

| $P_{RF}$ (W) | $P_T$ (mTorr) | $N_2$ (%) | $T_S$ ( $^\circ\text{C}$ ) | Couche   | Substrat                | $\%N_{\text{mesuré}}$ |
|--------------|---------------|-----------|----------------------------|----------|-------------------------|-----------------------|
| 30           | 14            | 71        | 800                        | LTON-285 | Pt/Si                   | 22                    |
|              |               |           |                            | LTON-291 | Ag/verre                | 22                    |
|              |               |           |                            | LTON-294 | MgO                     | 25                    |
|              |               |           |                            | LTON-298 | Ta                      | 21                    |
|              |               |           |                            | LTON-289 | Nb:STO                  | 21                    |
|              |               |           |                            | LTON-319 | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 16                    |

Tableau 3.11. Paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique et caractéristiques de couches  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées sur différents substrats à  $\%N_2 = 71$ .

Par mesure EDS, nous avons vérifié que les couches contiennent toutes les éléments constitutifs de l'oxynitride recherché, La, Ti, O et particulièrement N. Nous observons que les teneurs en azote mesurées sont homogènes, à l'exception de la couche déposée sur saphir (sans doute dû à une température de dépôt trop élevée). Les conditions de dépôt utilisées sont donc adéquates pour former des couches oxynitrides proches de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .

En ce qui concerne la cristallisation des couches, observons les diagrammes de diffraction de rayons X  $\theta-2\theta$ , Figure 3.31. On remarque sur tous les diagrammes un pic, peu intense, aux alentours de  $2\theta = 31,80^\circ$ , que l'on attribue au plan (112) de  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ . Ce pic étant celui de plus grande intensité dans la fiche JCPDS de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , on en déduit que tous les substrats permettent, dans ces conditions de dépôt, la cristallisation de l'oxynitride de titane et de lanthane. D'autres pics également attribuables à  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  étant observés, on en déduit que ces couches sont polycristallines. Le substrat  $\text{SrTiO}_3$  (001) monocristallin montre des pics (00 $l$ ) plus intenses, c'est donc le seul substrat qui permette la croissance de couches préférentiellement orientées  $\vec{c}$ . Pour le substrat Ta, on observe la présence de pics additionnels, non attribuables au tantale ou à  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ ; ils sont le signe de l'existence de

phases parasites, sans doute des oxydes, nitrures et/ou oxynitrures de tantale, formés par diffusion chimique entre le substrat et la couche à cette haute température de synthèse.

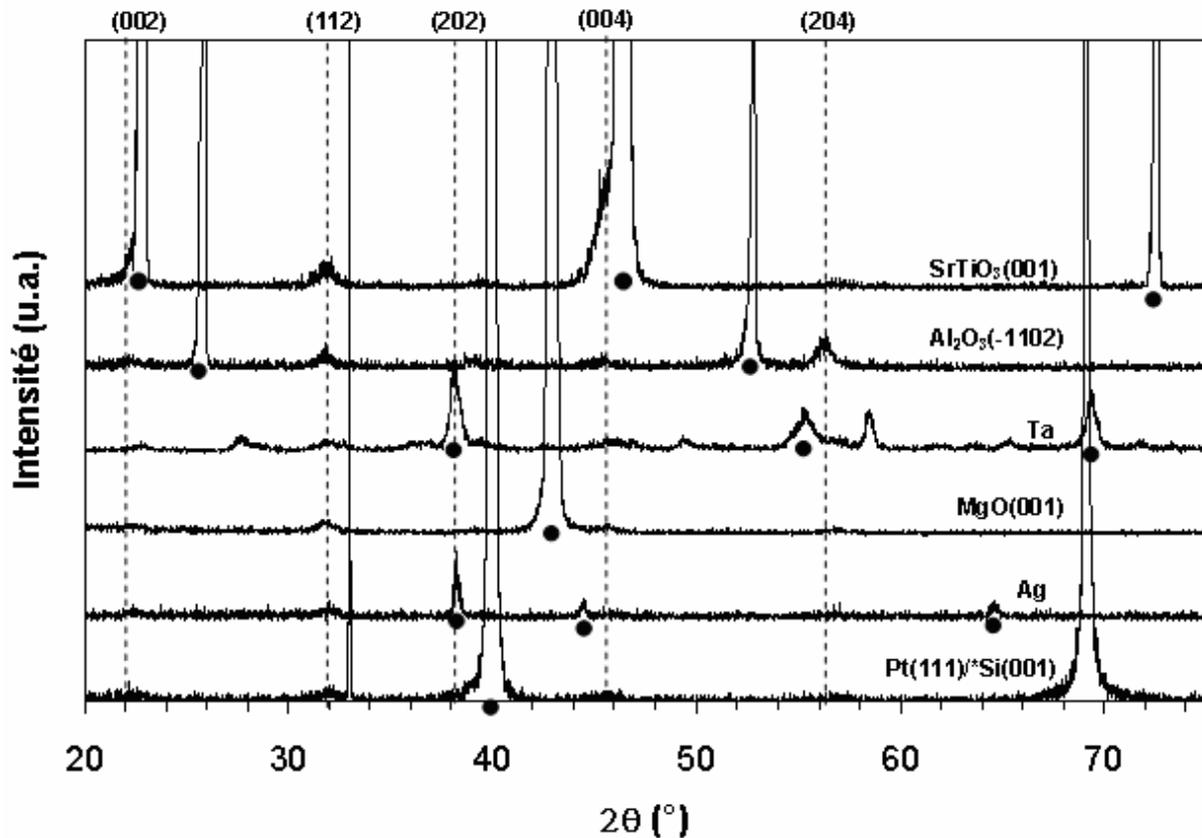


Figure 3.31. Diagrammes de diffraction de rayons X en mode  $\theta-2\theta$  de couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées par pulvérisation cathodique sur différents substrats à  $P_{RF} = 30 \text{ W}$ ,  $P_T = 14 \text{ mTorr}$ ,  $T_S = 800^\circ\text{C}$  et  $\%N_2 = 71$ . Les pics avec des symboles sont relatifs aux substrats.

Cette étude a montré que, pour la suite de cette thèse, il va être possible de synthétiser des oxynitrures  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  sur d'autres substrats que  $\text{SrTiO}_3(001)$  monocristallin. Ce dernier est le plus adapté pour une croissance épitaxiale des couches oxynitrures, mais ses caractéristiques diélectriques, en particulier des pertes assez élevées ( $\tan\delta = 2 \cdot 10^{-2}$  à 10 GHz), ne sont pas adéquates pour des applications en hyperfréquences. Il est possible de synthétiser des couches polycristallines  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  sur d'autres monocristaux, tels le saphir, l'oxyde de magnésium, le silicium platiné, sur des substrats polycristallins, tels le tantale, l'alumine, voire même sur des substrats amorphes, comme le verre. Pour chacun de ces substrats, une étape d'optimisation du dépôt sera nécessaire si on souhaite obtenir des couches texturées ou épitaxiées. Cependant, l'obtention de couches simplement polycristallines sur des substrats à très faibles pertes peut s'avérer être un très bon compromis pour des applications électroniques dans le domaine des hyperfréquences.

#### IV. DISCUSSION

Nous avons mis en évidence une variation de la teneur en azote des couches selon les conditions de dépôt, d'où la notation  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ . Ceci a été vérifié par différentes méthodes de caractérisation :

- variation de la position du front d'absorption des spectres de transmittance UV-visible, menant au calcul de différentes valeurs de band-gap.
- variation de la teneur en azote mesurée dans les mesures de composition chimique par EDS.
- variation de la position angulaire des pics de diffraction de rayons X  $\theta-2\theta$ .

Quoique sujettes à des plus ou moins grandes incertitudes de mesure, ces observations vont toutes dans le même sens : quand la teneur en azote des couches augmente, leur front d'absorption se décale vers les hautes longueurs d'onde, le band-gap diminue et la position des pics de diffraction attribués aux plans  $(00l)$  se décale vers les positions angulaires plus faibles. Quelques couches montrent un comportement déviant sans doute dû à une inhomogénéité et une mauvaise qualité.

Sous forme de poudre, pendant longtemps, aucune variation de la teneur en azote n'a été reportée. La seule composition mise en évidence était la stoechiométrie  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . Récemment, R. Aguiar a publié l'existence de différents ratios  $\text{N}/(\text{N}+\text{O})$  dans des nanoparticules colorées  $\text{LaTi}(\text{O},\text{N})_3$  [Aguiar2008b]. Selon la température de synthèse des poudres (par ammonolyse), elle mettait en évidence des ratios  $\text{N}/(\text{N}+\text{O})$  variant de 0,082 à 0,325. Par ailleurs, elle observait un décalage des fronts d'absorption vers les hautes longueurs d'onde, les band-gaps s'échelonnant alors de 2,60 à 2,30 eV. Parallèlement, les diagrammes de diffraction  $\theta-2\theta$  ne montraient aucun pic de diffraction autre que ceux apparentés à  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . Après des mesures de la photo-décomposition d'acétone, montrant une réponse optimale avec les échantillons  $\text{LaTi}(\text{O},\text{N})_3$  présentant des caractéristiques médianes, en particulier un ratio  $\text{N}/(\text{N}+\text{O}) = 0,225$ , elle proposait une description cristallographique nouvelle. Lors de la synthèse de ses échantillons, le précurseur est l'oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , de structure pérovskite de type  $n = 4$  dans la classification  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  [Lichtenberg2001], constituée de l'empilement périodique de 4 couches de blocs octaédriques  $\text{Ti}(\text{O},\text{N})_6$  séparés par des inter-couches d'oxygène, sites actifs de la photodécomposition. Le composé ultime de la synthèse est l'oxynitride  $\text{LaTi}(\text{O},\text{N})_3$ , de structure pérovskite de type  $n = \infty$ , constituée d'un empilement périodique infini d'octaèdres  $\text{Ti}(\text{O},\text{N})_6$ , ne présentant plus d'inter-couches d'oxygène, mais permettant une absorption accrue dans le domaine du visible. Au cours de la

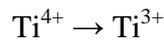
synthèse, elle proposait le passage progressif de  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  à  $\text{LaTi}(\text{O},\text{N})_3$  par l'existence de phases ayant au niveau atomique des structures à  $4 < n < \infty$ , pour lesquelles la répétition périodique des inter-couches d'oxygène était perdue et qui donnaient lieu à un diagramme de diffraction ne montrant que la contribution de la forme  $n = \infty$  de  $\text{LaTi}(\text{O},\text{N})_3$ .

D'autre part, S.M. Ji a reporté sur des poudres du composé  $\text{SrNbO}_2\text{N}$ , obtenu par nitruration en réaction classique chimie du solide de l'oxyde  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  [Ji]. La couleur des poudres passait de l'orange profond au brun profond avec la température de synthèse. Les mesures de transmittance montraient un décalage vers le rouge des spectres d'absorption. Les spectres XPS montraient l'existence pour tous les échantillons nitrurés d'un pic N 1s, dont l'intensité augmentait avec la température de nitruration. Ce pic est caractéristique d'un azote "oxynitride" lié au niobium (cation B) dans la maille pérovskite du composé. L'augmentation de la concentration en azote dans les composés était également attestée par le décalage vers le rouge des pics Nb 3d, expliqué par le caractère moins électronégatif de l'azote par rapport à l'oxygène, et donc par une covalence accrue des liaisons N-Nb. Les diagrammes de diffraction montraient la co-existence dans certains échantillons de l'oxyde  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  et de l'oxynitride  $\text{SrNbO}_2\text{N}$ . Ceci était confirmé par l'existence d'un pied dans les spectres d'absorption. En relation avec les résultats de photo-catalyse, montrant, à nouveau, une réponse optimale pour les échantillons médians, il proposait l'existence de phases intermédiaires  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -dopées-azote, présentant à la fois des inter-couches d'oxygène favorables à la photocatalyse et des teneurs en azote permettant une absorption dans le visible.

Les propositions de R. Aguiar et S.M. Ji se rejoignent mais montrent, quelquefois, des résultats contradictoires, surtout au niveau de l'analyse par diffraction de rayons X des phases en présence.

La variation observée de la teneur en azote de nos couches pose la question de l'existence possible d'un domaine de composition anionique, voire d'une solution solide. Dans une solution solide  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x$ , l'atome B se substitue à l'atome A, et pour cela il doit posséder un rayon et une électronégativité proches de ceux de A. La maille cristalline est conservée au fur et à mesure de la substitution, avec une variation possible des paramètres cristallins puisque les atomes sont différents. Dans le cas d'une solution solide  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ , si on substitue de façon progressive l'oxygène divalent ( $\text{O}^{2-}$ ) par l'azote trivalent ( $\text{N}^{3-}$ ), il faut que l'augmentation de la charge totale anionique ainsi créée soit compensée par la même augmentation de la charge totale cationique. Puisque la nature des cations (La, Ti) restent inchangés, cela peut se faire de diverses façons :

- le titane subit une réduction partielle et passe à un état d'oxydation plus faible :



- on augmente la quantité d'un cation au détriment de l'autre, ce qui imposera une modification du rapport  $\frac{La}{Ti}$ .

- on crée des lacunes anioniques, par exemple, si on substitue 3 atomes d'oxygène par 2 atomes d'azote, on crée 1 lacune selon :  $3 \text{O}^{2-} \equiv 2 \text{N}^{3-} + V_{\text{anion}}$

Dans tous les cas, l'impact de ces mécanismes sur les propriétés des composés est important.

Dans le système La-Ti-O-N, trois composés perovskites stœchiométriques sont généralement mis en avant :

- l'oxyde  $\text{LaTiO}_3$ , isolant à température ambiante, de maille orthorhombique, qui peut être vue comme pseudo-cubique.
- l'oxyde  $\text{LaTiO}_{3,5}$ , isolant, et même annoncé comme ferroélectrique, de couleur blanche et de maille monoclinique.
- l'oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , semiconducteur, de couleur orange et de maille quadratique (ou orthorhombique), qui peut être vue comme pseudo-cubique.

Les couches explicitées dans ce manuscrit ont toujours montré :

- une couleur orange ou transparente.
- un caractère semiconducteur ou isolant.
- l'existence d'un band-gap (optique).

Dans ces conditions, l'existence d'une solution solide de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  avec  $\text{LaTiO}_3$  ou avec  $\text{LaTiO}_{3,5}$  peut être discutée.

Le modèle d'une solution solide avec  $\text{LaTiO}_{3,5}$  est attractif mais il se heurte au fait que les mailles cristallines et les structures perovskites de  $\text{LaTiO}_{3,5}$  et  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sont très différentes. La maille de  $\text{LaTiO}_{3,5}$  est monoclinique et celle de l'oxynitride quadratique, avec un angle  $\beta = 98,64^\circ$  pour l'oxyde. En diffraction des rayons X  $\theta-2\theta$  d'échantillons poudre, les positions angulaires et les intensités des pics de diffraction de ces deux composés sont très différentes, ce qui permet de les identifier sans ambiguïté. Mais en couche mince, l'orientation du substrat monocristallin et la possibilité de sites en coïncidence peuvent engendrer une croissance de la couche selon une orientation particulière, menant à la disparition des pics de certaines familles de plans  $\{h\ k\ l\}$ . Les positions angulaires peuvent être décalées suivant l'effet de contrainte du substrat et des quantités anioniques. Pour les séries de couches déposées à  $\%N_2 = 0, 25$  ou  $71$ , nous n'avons pas mis en évidence la présence de l'oxyde  $\text{LaTiO}_{3,5}$  en phase secondaire. Il en est autrement pour la série à  $50\ \%N_2$

pour laquelle nous avons postulé la présence de cet oxyde en orientation (-210). Ceci va dans le sens des résultats obtenus par A. Ohtomo [Ohtomo], mais en contradiction avec ceux de Fompeyrine [Fompeyrine] et Havelia [Havelia] qui indiquent l'impossibilité de sites en coïncidence entre  $\text{SrTiO}_3$  (001) et  $\text{LaTiO}_{3,5}$  et donc d'une croissance texturée ou épitaxiée de l'oxyde (ils ont obtenu des couches amorphes). D'autre part, l'oxyde  $\text{LaTiO}_{3,5}$  constitue un membre  $n = 4$  de la série homologue  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ , alors que  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  est un membre  $n = \infty$ . La principale objection à une solution solide entre ces deux composés est la complexité de passer d'une structure avec des inter-couches d'oxygène à une structure sans. Un modèle tel celui proposé par R Aguiar peut alors être envisagé.

L'existence d'une solution solide entre  $\text{LaTiO}_3$  et  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  s'avère intéressante, car du point de vue structural les deux composés sont très proches et appartiennent tous deux à la série  $n = \infty$ . Cette proposition est également compatible avec un dopage en azote pour les couches déposées sous argon pur. Le bémol provient du fait qu'une faible augmentation de la teneur en oxygène des couches les feraient passer à  $\text{LaTiO}_{3+\delta}$ , qui sont des composés métalliques de couleur noire. Nous avons obtenu dans certaines conditions de dépôt des couches légèrement grises. Leurs pics de diffraction ne sont pas situés aux valeurs angulaires des couches transparentes étudiées ici : par exemple dans l'intervalle  $[44-48]^\circ$ ,  $2\theta = 45,597^\circ$  (couche grise, LTON-61),  $2\theta = 46,027^\circ$  (couche transparente, LTON-163),  $2\theta_1 = 44,409^\circ$  et  $2\theta_2 = 45,228^\circ$  (couche colorée, LTON-413). La valeur angulaire de la couche grise est compatible avec le pic (220) (et/ou (004)) de  $\text{LaTiO}_3$  orthorhombique), qui se place à la même position que le pic (004) de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , mais la différenciation peut être faite par la couleur des couches.

A ce point de notre étude, l'existence d'une gamme de composition anionique peut même être mise en doute, en arguant du fait que la variation des positions angulaires des pics de diffraction de rayons X peut simplement s'expliquer par des effets de contrainte (compression, tension) des couches sur leur substrat, bien que nous ayons pris soin de comparer des couches d'épaisseur similaires. Par contre, on s'expliquerait mal la déviation observée des fronts d'absorption des courbes de transmittance associées. Seules des caractérisations chimiques plus poussées pourraient nous donner les teneurs exactes en azote des couches afin d'identifier sans équivoque les phases en présence dans nos couches. Il pourra s'agir d'analyse par réaction nucléaire (ERDA), de spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS), de spectrométrie de photoélectrons X (XPS) et aussi de microscopie électronique à transmission (TEM).

## V. CONCLUSION

La première partie de notre étude a porté sur l'influence des paramètres de dépôt par pulvérisation sur la vitesse de dépôt de couches minces oxynitrides de titane et de lanthane. Nous avons montré qu'il existe une pression totale optimale, aux alentours de 14 mTorr, pour laquelle la vitesse de dépôt est maximale. Par ailleurs, nous avons mis en évidence une forte baisse de la vitesse quand le pourcentage en azote  $N_2$  dans le gaz de pulvérisation et la température de substrat augmentent. Selon les conditions de dépôt, la vitesse de dépôt varie, typiquement, entre 200 nm/h et 15 nm/h.

Les premiers dépôts à  $T_S = 800^\circ\text{C}$  ont montré des couches de couleurs différentes, du transparent au marron-orange quand le pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation augmente. Ceci est corrélé avec un décalage vers les grandes longueurs d'onde de la transmittance des couches et une teneur accrue en azote. L'absorption dans le visible est due à un pincement du band-gap quand l'azote substitue l'oxygène dans la maille pérovskite du composé. La cristallisation des couches selon des composés  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ , isostructuraux à  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  a été confirmée par diffraction des rayons X, le caractère polycristallin des échantillons augmentant quand la teneur en azote des couches augmente. Des couches épitaxiées, orientées  $\bar{c}$ , sont obtenues pour des pourcentages faibles d'azote dans le gaz de pulvérisation.

Les études en fonction de la température de substrat  $T_S$  ont montré des comportements assez différents selon le pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation. Pour  $\%N_2 = 25$ , l'augmentation de  $T_S$  conduit à une augmentation de la teneur en azote et du caractère polycristallin des couches. La température de  $900^\circ\text{C}$  marque le début de la détérioration des couches. Pour  $\%N_2 = 50$ , la cristallisation de composés proches de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  s'effectue pour des températures de substrat supérieures à  $650^\circ\text{C}$ . En dessous, les couches présentent une phase secondaire, sans doute de l'oxyde  $\text{LaTiO}_{3,5}$  en orientation  $(-210)$ . Pour  $\%N_2 = 71$ , il a été possible d'abaisser la température d'obtention de couches orientées  $\bar{c}$  contenant une forte teneur en azote, sans présence de phases secondaires. Le dépôt sur différents substrats a montré qu'il sera possible, par la suite, de les utiliser pour des applications spécifiques.

La caractérisation des couches doit se poursuivre afin de connaître sans ambiguïté les phases en présence et étudier leur impact sur les propriétés des couches oxynitrides  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- [Aguiar2007] R. Aguiar, A. Weidenkaff, C.W. Schneider, A. Reller, G. Ebbinghaus, *Progr. Solid State Chem.* 35 (2007) 291.
- [Aguiar2008a] R. Aguiar, D. Logvinovich, A. Weidenkaff, H. Karl, C.W. Schneider, A. Reller, S.G. Ebbinghaus, *Mat.Res. Bull.* 43 (2008) 1376.
- [Aguiar2008b] R. Aguiar, A. Kalytta, A. Reller, A. Weidenkaff, S. G. Ebbinghaus, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 4260.
- [Berg] S. Berg, T. Nyberg, *Thin Solid Films* 476 (2005) 215.
- [Chevire] F. Chevire, F. Tessier, R. Marchand, *Eur. J. Inorg.Chem.* 6 (2006) 1223.
- [Ebbinghaus] S.G. Ebbinghaus, R. Aguiar, A. Weidenkaff, S. Gsell, A. Reller, *Solid Stat. Sci.* 10 (2008) 709.
- [Fang] C.M. Fang, G.A. de Wijs, E. Orhan, G. de With, R.A. de Groot, H.T. Hintzen, R. Marchand, *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003) 281.
- [Fompeyrine] J. Fompeyrine, J.W. Seo, J.P. Locquet, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1493.
- [Gariglio] Thèse Stephano Gariglio, Faculté des sciences de l'Université de Genève (2003).
- [Havelia] S. Havelia, K.R. Balasubramaniam, S. Spurgeon, F. Cormack, P.A. Salvador, *J. Crystal Growth* 310 (2008) 1985.
- [Ji] S. M. Ji, P. H. Borse, H. G. Kim, D. W. Hwang, J. S. Jang, S. W. Bae, J. S. Lee, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 1315.
- [Kasahara] A. Kasahara, K. Nukumizu, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 6750.
- [Kim] K. Kim, Y.W. Kwon, D.P. Norton, D.K. Christen, J.D. Budai, B.C. Sales, M.F. Chisholm, C. Cantoni, K. Marken, *Solid State Electronics* 47 (2003) 2177.
- [Lichtenberg1991] F. Lichtenberg, D. Widmer, J.G. Bednorz, T. Williams, A. Reller, *Z. Phys. B – Condensed Matter* 82 (1991) 211.
- [Lichtenberg2001] F. Lichtenberg, A. Herrnberger, K. Widenmann, J. Mannhart, *Progr. Solid State Chem* 29 (2001) 1.
- [Lu] Y. Lu, Rapport de 3<sup>ème</sup> année Ingénieur INSA Rennes.
- [Moriga] T. Moriga, D. Aoki, Y. Nishida, K. Kitaji, K. Takahara, K. Murai, I. Nababayashi, *Phys. Stat. Sol A* 203 (2006) 2818.
- [Ohtomo] A. Ohtomo, D.A. Muller, J.L. Grazul, H.Y. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 3922.
- [Safi] I Safi, *Surf. Coat. Technol.* 127 (2000) 203.

[Swanepoel] R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci. Instrum. 16 (1983) 1214.

[Thornton] J. Thornton, J. Vac. Sci. Technol. 11 (1977) 666.

[Wang] F.B.Wang, J. Li, P. Wang, X.H. Zhu, M.J. Zhang, Z.H. Peng, S.L. Li, L.P. Yong, Y.F. Chen, X.S. Sun, D.N. Zheng, J. Phys. Condens. Matter 18 (2006) 5835.



# Chapitre 4

Couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  :  
Propriétés diélectriques



|   |            |
|---|------------|
| <b>I. GENERALITES</b>   | <b>107</b> |
| <b>I.1. Les matériaux diélectriques</b>   | <b>107</b> |
| <b>I.2. Classification cristalline et propriétés diélectriques</b>                              | <b>108</b> |
| <b>I.3. Matériaux ferroélectriques</b>  | <b>109</b> |
| <b>I.4. Différents types de polarisation</b>  | <b>110</b> |
| <i>I.4.1. Polarisation par charges d'espace (<math>P_c</math>)</i>                              | 111        |
| <i>I.4.2. Polarisation par dipôles (<math>P_d</math>)</i>                                       | 112        |
| <i>I.4.3. Polarisation atomique ou ionique (<math>P_a</math>)</i>                               | 112        |
| <i>I.4.4. Polarisation électronique (<math>P_e</math>)</i>                                      | 113        |
| <b>I.5. Applications des matériaux ferroélectriques</b>   | <b>113</b> |
| <b>I.6. Couches minces ferroélectriques</b>   | <b>114</b> |
| <b>II. MESURES DIELECTRIQUES BASSE FREQUENCE</b>  | <b>115</b> |
| <b>II.1. Généralités</b>  | <b>115</b> |
| <b>II.2. Dispositif de mesure diélectrique basse fréquence</b>                                  | <b>116</b> |
| <b>II.3. Résultats</b>  | <b>117</b> |
| <i>II.3.1. Première série de mesures</i>  | 118        |
| <i>II.3.2. Deuxième série de mesures</i>  | 121        |
| <i>II.3.3. Mesures préliminaires d'accordabilité sur substrat Pt/Si</i>                         | 124        |
| <b>III. MESURES DIELECTRIQUES HAUTE FREQUENCE</b>   | <b>127</b> |
| <b>III.1. Méthode et dispositif de mesure diélectrique haute fréquence</b>                      | <b>127</b> |
| <b>III.2. Résultats</b>   | <b>128</b> |
| <b>IV. DISCUSSION</b>   | <b>133</b> |
| <b>IV.1. Caractéristiques diélectriques de couches minces diélectriques et ferroélectriques</b> | <b>133</b> |
| <b>IV.2. Caractéristiques diélectriques de composés oxynitrures</b>                             | <b>138</b> |
| <b>V. CONCLUSION</b>  | <b>141</b> |
| <b>BIBLIOGRAPHIE</b>  | <b>142</b> |



De nos jours, les bonnes performances des couches minces ferroélectriques les propulsent comme candidats sérieux pour le remplacement des semi-conducteurs ou des systèmes MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) dans le domaine des micro-ondes en termes de coût, de taille, de facilité d'intégration, de consommation, de tension d'excitation faible et de performance électrique. Les matériaux ferroélectriques représentent une solution intéressante pour la réalisation de fonctions agiles aux fréquences [Scott]. Ces matériaux ont des propriétés diélectriques, notamment de fortes constantes diélectriques, qui peuvent être modifiées sous l'action d'un champ électrique, et ce pour des applications électroniques ou micro-ondes (de type filtres réglables, déphaseurs, mélangeur de fréquences, ...) [Laur].

## I. GENERALITES

En chimie du solide, on peut procéder à des dopages ou des substitutions atomiques dans les matériaux afin de modifier leurs propriétés (physiques, chimiques, électriques, optiques...). Les composés oxynitrides perovskites, dans lesquels on a substitué l'oxygène par de l'azote, présentent ainsi des propriétés diélectriques intéressantes mises en évidence, par exemple, sur des couches minces SrTiO<sub>3</sub> dopé azote [Kohara] ou des couches minces de Zr-Sn-Ti-O-N [Lu]. C'est dans ce contexte que l'on s'est intéressé à un composé original, jusqu'alors uniquement étudié sous forme de poudre céramique : LaTiO<sub>2</sub>N.

### I.1. Les matériaux diélectriques

La permittivité diélectrique  $\epsilon$  est une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique. Elle est définie comme le rapport entre le déplacement électrique  $\vec{D}$  (appelé aussi induction électrique) et le champ électrique appliqué au matériau  $\vec{E}$  :

$$\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E} = (\epsilon_0 \cdot \epsilon_r) \cdot \vec{E} \quad (1)$$

où  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_r$  sont, respectivement, la permittivité du vide et la permittivité relative du milieu.

La polarisation du milieu  $\vec{P}$  sous l'action du champ électrique  $\vec{E}$  s'écrit sous la forme :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad (2)$$

où  $\chi$  est la susceptibilité électrique du milieu telle que :

$$\epsilon_r = 1 + \chi \quad (3)$$

Un matériau diélectrique est un matériau non-conducteur dans lequel va se produire, sous l'effet d'une sollicitation extérieure (champ électrique, force mécanique), une séparation des barycentres des charges positives et des charges négatives, engendrant la création de moments dipolaires électriques. La polarisation caractérise l'aptitude des moments dipolaires du milieu (induits ou permanents) à s'orienter dans le sens du champ électrique appliqué. Plus grande sera la polarisation, plus grande sera la permittivité diélectrique du milieu.

Il existe un déphasage entre le champ électrique appliqué  $\vec{E}$  et le déplacement électrique  $\vec{D}$  (voir aussi la Figure 4.11), ce qui se traduit par l'écriture de  $\epsilon_r$  sous la forme complexe :

$$\epsilon_r = \epsilon' + j \epsilon'' \quad (4)$$

où  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  sont, respectivement, la partie réelle (que l'on appellera constante diélectrique) et la partie imaginaire de la permittivité relative du milieu.  $\epsilon''$  traduit la conductivité du milieu et est donc à l'origine des pertes diélectriques. On quantifie les pertes par la tangente de perte

$\tan\delta$ , définie par :

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (5)$$

## I.2. Classification cristalline et propriétés diélectriques

L'application d'un champ électrique dans un matériau diélectrique provoque une orientation des moments dipolaires de la matière, qui donne lieu à une polarisation électrique macroscopique. Lorsqu'on coupe le champ, cette polarisation disparaît par effet de désorientation des moments (sauf dans le cas des matériaux ferroélectriques, comme nous allons le voir après). Parmi les 32 classes cristallines possibles pour les matériaux diélectriques (Figure 4.1), 21 sont non-centrosymétriques, c'est à dire qu'elles ne possèdent pas de centre de symétrie. Parmi les classes non-centrosymétriques, 20 sont piézoélectriques, c'est à dire que, dans le cas d'un cristal soumis à l'action d'une contrainte mécanique, il y a création d'un moment dipolaire électrique, qui donne lieu à une polarisation macroscopique non-nulle (le mécanisme inverse se produit également, l'action d'un champ électrique engendre une déformation mécanique du matériau). Parmi les classes piézoélectriques, 10 présentent une polarisation spontanée (permanente), les classes sont dites polaires. La polarisation spontanée varie avec la température, les classes sont pyroélectriques. Parmi celles-ci, certaines présentent la propriété d'avoir leur polarisation renversable sous l'effet d'un champ électrique : ce sont les classes ferroélectriques. Les matériaux ferroélectriques

cumulent donc les propriétés de ferroélectricité, pyroélectricité, piézoélectricité, ont une classe cristalline non-centrosymétrique et sont, bien sûr, des diélectriques.

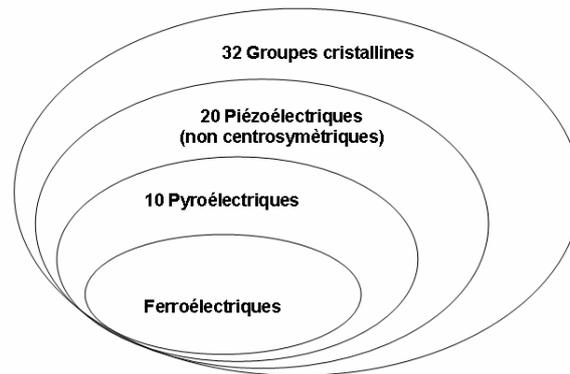


Figure 4.1. Classification cristalline des matériaux diélectriques.

### I.3. Matériaux ferroélectriques

Un cristal ferroélectrique possède des dipôles électriques permanents même en l'absence d'un champ électrique extérieur. Lorsqu'un matériau est dans l'état ferroélectrique, le centre de gravité des charges négatives ne correspond pas au centre de gravité des charges positives (Figure 4.2.b). Chaque région d'un cristal ferroélectrique dans laquelle la polarisation est uniforme est appelée domaine. Lorsqu'on soumet le ferroélectrique à un champ électrique, la polarisation du matériau ne varie pas linéairement : elle présente un cycle d'hystérésis (Figure 4.3.b). Lors de l'application du champ électrique, les domaines s'orientent et croissent (les uns au détriment des autres) pour arriver à une structure mono-domaine présentant une polarisation maximale. Lors de l'annulation du champ, une partie des domaines reste orientée dans une même direction et la polarisation résultante est non nulle (polarisation rémanente  $P_r$ ). Il faut appliquer un champ électrique inverse (champ coercitif  $-E_c$ ) pour annuler la polarisation, c'est à dire recouvrer une structure multi-domaines aléatoire.

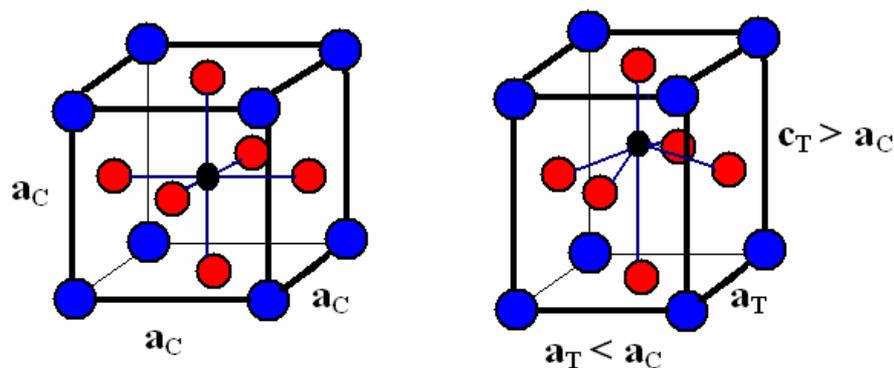


Figure 4.2. Maille perovskite  $BaTiO_3$  : (a) phase paraélectrique (cubique) et (b) phase ferroélectrique (tétragonale).

La ferroélectricité disparaît au dessus d'une certaine température appelée température de Curie ( $T_C$ ), par analogie au ferromagnétisme. Au dessus de cette température de transition, le matériau ne possède pas de polarisation spontanée, il est dans l'état paraélectrique (Figure 4.2.a). L'évolution de la polarisation est alors linéaire avec le champ électrique appliqué (Figure 4.3.a). La permittivité diélectrique obéit alors à la loi de Curie-Weiss pour  $T > T_C$  :

$$\epsilon(T) = \frac{C}{T - T_C} \quad (6)$$

où  $C$  est la constante de Curie-Weiss.

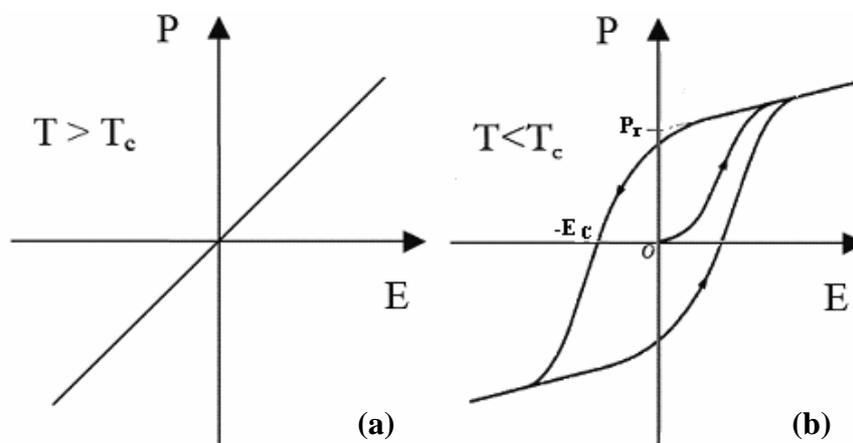


Figure 4.3. Courbe de polarisation en fonction du champ électrique appliqué dans un matériau ferroélectrique, (a) dans l'état paraélectrique et (b) dans l'état ferroélectrique.

Les matériaux ferroélectriques sont aussi caractérisés par une valeur très élevée de leur permittivité diélectrique, signe de la très grande polarisabilité de la matière. Pour les applications en agilité, on utilisera le matériau dans son état paraélectrique afin d'éviter toute variation hystéritique de la constante diélectrique en fonction du champ continu appliqué.

#### I.4. Différents types de polarisation

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique, le déplacement des charges positives et négatives provoque l'apparition de moments dipolaires. A des fréquences suffisamment faibles, tous les moments se réorientent dans la direction du champ et tous les mécanismes de la polarisation sont concernés. La polarisation est alors maximale et égale à  $P_T$ . Lorsque la fréquence augmente, un déphasage peut se produire entre le basculement du champ et la réorientation des moments dipolaires ; ce phénomène est à l'origine de la

dissipation d'une partie de l'énergie du champ dans le matériau (encore appelées pertes diélectriques) autour d'une fréquence  $F_R$  dite de relaxation.

Les moments dipolaires, de par leur nature et leur inertie, réagissent à l'action du champ électrique extérieur à des fréquences différentes (Figure 4.4). Ainsi, la polarisation totale d'un matériau diélectrique résulte de la contribution de divers mécanismes selon :

$$P_T = P_c + P_d + P_a + P_e \quad (7)$$

où  $P_c$ ,  $P_d$ ,  $P_a$ ,  $P_e$  et représentent, respectivement, la polarisation par charges d'espace, de dipôles, atomique (ou ionique) et électronique.

Chaque passage d'un type de polarisation à un autre va induire un saut de la constante diélectrique vers une valeur plus faible et un pic de relaxation ou de résonance pour les pertes diélectriques.

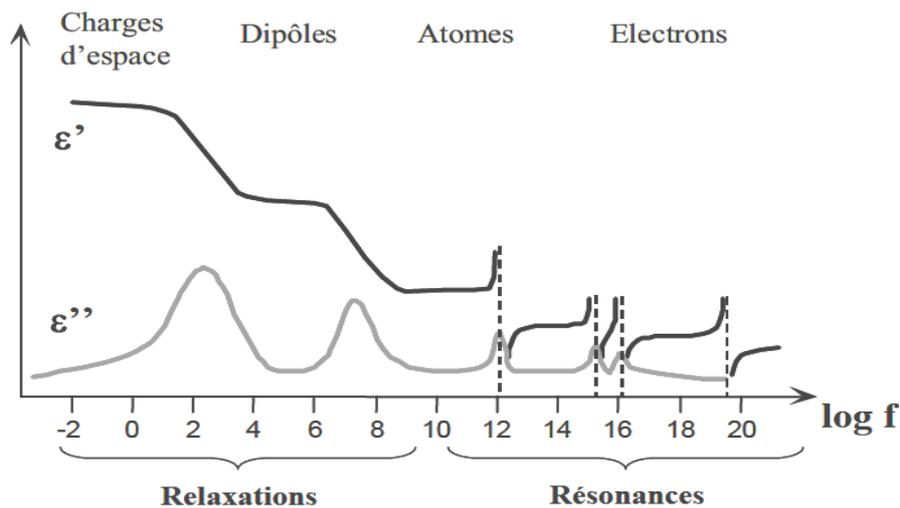


Figure 4.4. Phénomènes de dispersion diélectrique (à température ambiante) liés aux différents mécanismes de polarisation : parties réelles et imaginaires de la permittivité en fonction de la fréquence [Reymond].

#### 1.4.1. Polarisation par charges d'espace ( $P_c$ )

Il existe des zones, par exemple les joints de grains dans les matériaux polycristallins, où des charges libres (ions en positions interstitielles, lacunes, électrons dus à un dopage,...) peuvent s'accumuler. De par leur faible mobilité, une polarisation peut être créée (Figure 4.5). Elle se manifeste aux basses fréquences (autour de 100 Hz).

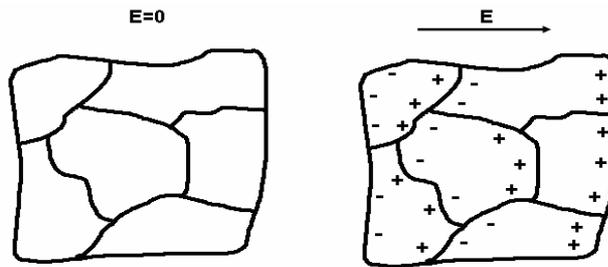


Figure 4.5. Déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux défauts, joints de grains, surfaces,..., créant une polarisation aux interfaces.

#### I.4.2. Polarisation par dipôles ( $P_d$ )

En l'absence de champ électrique, les dipôles permanents du matériau sont orientés de manière aléatoire de sorte que le moment dipolaire global est nul (Figure 4.6). Sous l'effet d'un champ électrique externe, les dipôles ont tendance à s'orienter parallèlement à celui-ci et il en résulte un moment dipolaire global non nul. Les moments dipolaires peuvent être orientés sous l'action d'un champ électrique à des fréquences voisines de  $10^5$  Hz (100 kHz).

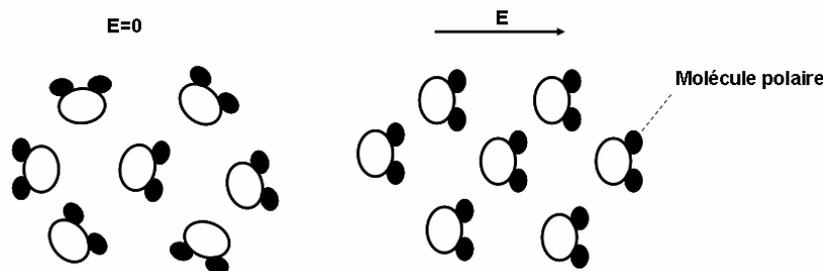


Figure 4.6. Déplacement de dipôles permanents (molécules par exemple) qui s'orientent pour être parallèles au champ.

#### I.4.3. Polarisation atomique ou ionique ( $P_a$ )

Une polarisation ionique apparaît sous l'effet d'un champ électrique extérieur dans les matériaux à liaisons ioniques. Les ions quittent leurs positions d'équilibre moyennes et se déplacent ou non dans le sens du champ électrique (Figure 4.7). Cette polarisation se manifeste à des fréquences de l'ordre de  $10^{10}$ - $10^{12}$  Hz (10 GHz-1 THz).

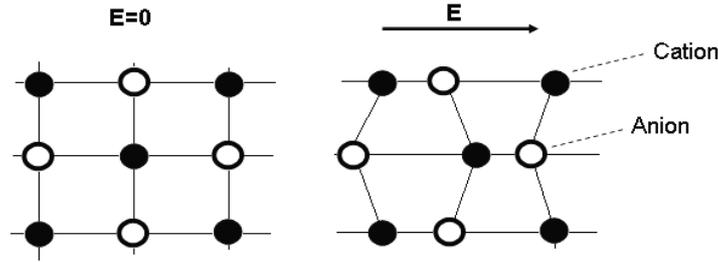


Figure 4.7. Déplacement relatif d'ions de charges opposées les uns par rapport aux autres.

#### 1.4.4. Polarisation électronique ( $P_e$ )

Sous l'influence d'un champ électrique  $E$ , une orbitale électronique a tendance à se déformer. Il en découle un déplacement des électrons par rapport au noyau, qui entraîne la formation d'un moment dipolaire électrique induit (Figure 4.8). Cette polarisation se manifeste autour des fréquences de  $10^{18}$  Hz.

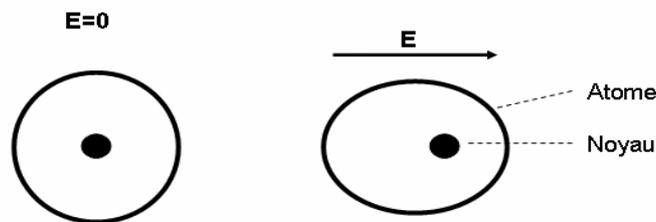


Figure 4.8. Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes.

### 1.5. Applications des matériaux ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques possèdent des caractéristiques physiques très attractives car ils cumulent des propriétés piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques (Figure 4.9). L'effet piézoélectrique inverse peut être exploité pour générer des forces mécaniques relativement élevées sous faible tension appliquée. Les matériaux peuvent alors être utilisés comme transducteurs de déplacement ou comme déclencheurs. Dans ce domaine, les MEMS (MicroElectroMechanical Systems) sont en plein essor. Ils sont principalement utilisés dans l'automobile comme transducteurs de déplacement (airbags, systèmes d'aide au pilotage), et ils viennent de faire leur apparition dans d'autres objets de la vie courante, tels les téléphones portables, en créant des interfaces "intuitives" basées sur les mouvements de la main. Les propriétés pyroélectriques peuvent être mises à profit pour la détection thermique ou l'imagerie IR. Les détecteurs infrarouges pyroélectriques sont notamment utilisés dans la détection d'intrusion dans des locaux. Les oxydes ferroélectriques, tels  $PbTiO_3$  et  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ .

$x$ )O<sub>3</sub> (PZT), sont à la base de dispositifs électro-optiques tels que les modulateurs rapides (>20 GHz), des dispositifs de filtres couleurs, des écrans, des systèmes de stockage d'images ou des commutateurs optiques.

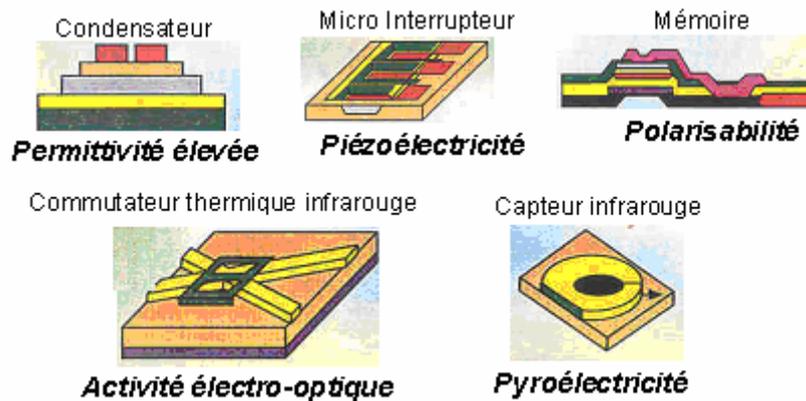


Figure 4.9. Les différentes applications des couches minces ferroélectriques [Auciello].

## I.6. Couches minces ferroélectriques

En comparaison des céramiques (massives) et des monocristaux (difficiles à synthétiser), les couches minces présentent l'avantage de pouvoir être facilement intégrées dans les structures actuelles à technologie planaire. En outre, dans les dispositifs agiles, elles requièrent des sollicitations (mécaniques, électriques) faibles au vu de leur petite épaisseur. En ce qui concerne les couches minces ferroélectriques, elles sont facilement commandables par champ électrique, au contraire des couches magnétiques qui nécessitent un dispositif de commande relativement complexe. D'un autre côté, les couches minces ferroélectriques sont handicapées par leurs fortes tangentes de pertes, qui sont de l'ordre de quelque % et qui sont supérieures aux valeurs reportées pour les céramiques.

La majorité des couches ferroélectriques sont des oxydes de type perovskite. Le composé emblématique est PZT, qui est progressivement abandonné en raison de la toxicité du plomb (directive européenne RoHs, 1er juillet 2006). Ses constantes diélectriques se situent entre 400 et 1500 en fonction des compositions en Zirconium et Titane avec un maximum pour le rapport 50:50 [Dimos, Mueller]. Les tangentes de pertes sont typiquement de 1 à 2 %. Un composé également très étudié est BST ( $\text{BaSr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ). C'est une solution solide entre le titanate de baryum,  $\text{BaTiO}_3$ , et le titanate de strontium,  $\text{SrTiO}_3$ . Les couches BST ont généralement une constante diélectrique se situant dans la fourchette 200 – 1300, et des tangentes de perte inférieures à 5%. Les valeurs dépendent de la technique de dépôt utilisée et de la composition chimique [Zhu, Lee], de l'effet des lacunes en oxygène [Zafar],

des effets de contrainte entre la couche et le substrat [Chang], des effets de l'épaisseur des couches et de la taille des grains [Sinnamon], de l'effet du dopage [Jain] et de l'orientation des échantillons [Moon]. On assiste aujourd'hui à l'émergence d'autres composés perovskites, comme KTN ( $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ ) [Moussavou, Laur], avec des constantes diélectriques entre 200 et 1500, selon le type de substrat et des tangentes de pertes aux environs 7 % ( $T_{\text{amb}}$ , 10 GHz).

## II. MESURES DIELECTRIQUES BASSE FREQUENCE

### II.1. Généralités

Les propriétés électromagnétiques des matériaux sont définies à partir de deux paramètres constitutifs : la perméabilité magnétique  $\mu$ , qui décrit le comportement du matériau vis à vis d'une excitation magnétique (champ H de l'onde électromagnétique), et la permittivité diélectrique  $\epsilon$ , qui traduit la réaction du milieu face à une excitation électrique (champ E de l'onde électromagnétique). Une écriture adéquate des équations de Maxwell permet de prendre en compte la conductivité électrique du milieu au travers d'une expression généralisée de la permittivité [Combes]. La permittivité diélectrique est liée à la polarisabilité électrique des molécules ou atomes constituant le milieu. C'est une grandeur tensorielle (la réponse au matériau peut dépendre de l'orientation des axes cristallographiques du matériau), qui se réduit à un scalaire dans les milieux homogènes. C'est une variable complexe, dont la partie imaginaire reflète l'absorption du champ électromagnétique par le matériau.

Pour mesurer la permittivité diélectrique complexe d'un matériau, on prélève un échantillon de matière et on le place sur le trajet d'une onde électromagnétique progressive, soit dans l'espace libre, soit à l'intérieur d'une structure de propagation (ligne de transmission ou guide d'ondes). On peut également positionner l'échantillon à l'emplacement d'un ventre du champ électrique ou du champ magnétique d'une onde stationnaire (cavité résonnante, par exemple). En basses fréquences, la méthode la plus répandue reste la mesure d'une structure Metal/Isolant/Metal (MIM), où on mesure la capacité d'un condensateur formé par le matériau diélectrique enserré entre deux plaques conductrices.

## II.2. Dispositif de mesure diélectrique basse fréquence

Les mesures ont été réalisées par Didier Fasquelle, Maître de conférences, en collaboration avec Jean-Claude Carru, Professeur, au LEMCEL (Laboratoire d'Etude des Matériaux et Composants pour l'Electronique) à l'Université Côte d'Opale de Calais. C'est une caractérisation basse fréquence [100Hz – 1MHz], à température ambiante, réalisée sur des couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées sur des substrats conducteurs  $\text{SrTiO}_3$  dopés à 2%at. par du Niobium (Nb:STO). Dans la structure condensateur, l'électrode inférieure est constituée par une plaque de cuivre, collée par de la laque d'argent au dos de l'échantillon, c'est à dire au dos du substrat Nb:STO. (Figure 4.10). L'électrode supérieure est constituée par des plots de métallisation de diamètre entre 200 et 500  $\mu\text{m}$ , déposés sur la couche  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  par pulvérisation. Les mesures des variations de la capacité et du facteur de dissipation en fonction de la fréquence sont réalisées à l'aide d'un pont RLC (Figure 4.11). Les mesures diélectriques ont été faites avec un analyseur d'impédance HP4284A.

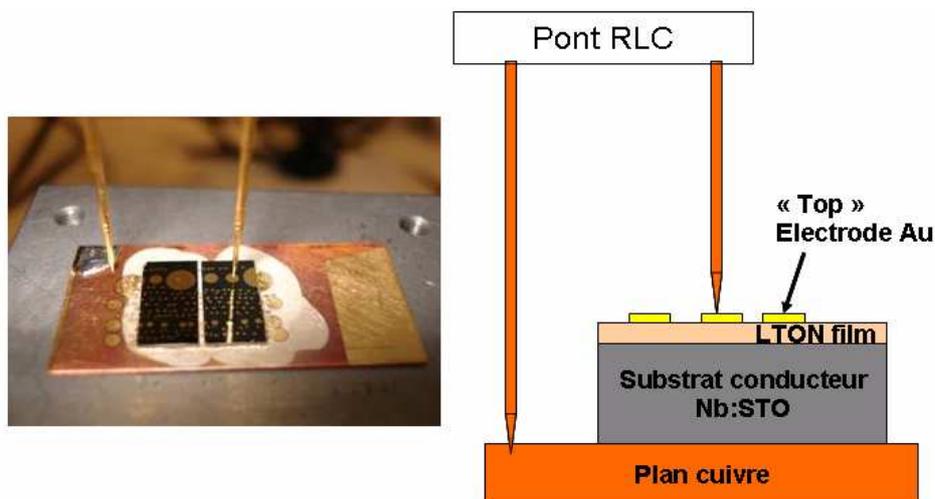


Figure 4.10. Schéma de principe de caractérisation diélectrique par structure condensateur.

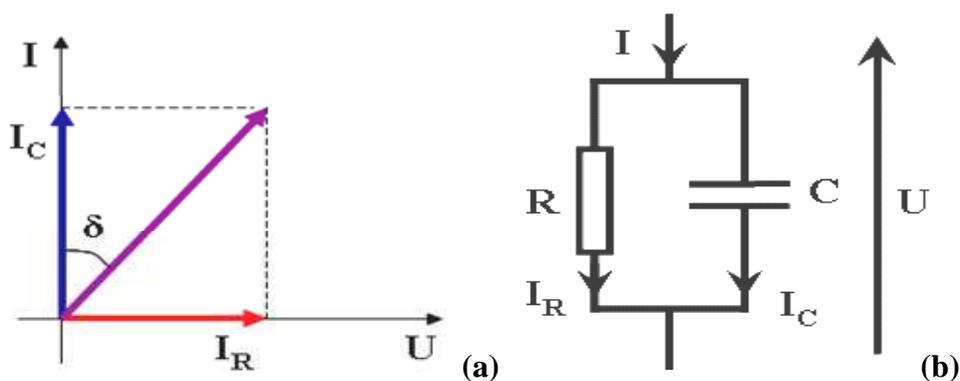


Figure 4.11. (a) Diagramme de Fresnel, (b) schéma électrique équivalent.

Les valeurs des parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique ( $\epsilon', \epsilon''$ ) sont déduites des mesures de la capacité  $C$  et du facteur de perte diélectrique  $\tan \delta$ , selon les deux expressions (4) et (5). Les pertes diélectriques correspondent à l'énergie qui est dissipée dans le matériau lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique. La notion de pertes diélectriques peut être introduite en utilisant le diagramme de Fresnel et le schéma équivalent (Figure 4.11.b). Ce diagramme met en relation l'intensité et la tension appliquées aux bornes d'un condensateur, afin de mettre en évidence le déphasage existant entre ces deux grandeurs.

D'après le diagramme de Fresnel, on a :

$$\tan \delta = \frac{I_R}{I_C} \quad (8)$$

D'après le schéma équivalent, on a bien :  $I = I_R + I_C$  (9)

D'où : 
$$U = R \cdot I_R = \frac{I_C}{jC\omega} \quad (10)$$

Et donc : 
$$\tan \delta = \frac{U/R}{UC\omega} = \frac{1}{\omega RC} \quad (11)$$

Dans le cas d'un dipôle idéal,  $R$  tend vers l'infini et le schéma équivalent n'est plus représenté que par une capacité. Les pertes diélectriques d'un condensateur sont donc caractérisées par la tangente de l'angle des pertes  $\delta$ . Il est à noter que les pertes diélectriques peuvent être exprimées à l'aide d'une autre grandeur appelée facteur de qualité ou facteur de surtension. Ce paramètre, noté  $Q$ , est lié aux pertes diélectriques par la relation :

$$Q = \frac{1}{\tan \delta} \quad (12)$$

### II.3. Résultats

Dans le but de mettre à jour les propriétés diélectriques du matériau oxynitride  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ , des dépôts de couches minces ont été effectués par pulvérisation cathodique radio fréquence réactive magnétron sur substrats Nb:STO, en faisant varier le pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation et la température du substrat, la puissance radiofréquence et la pression totale dans la chambre de croissance. Le but était d'obtenir des couches de composition chimique et de qualité cristalline différentes.

### II.3.1. Première série de mesures

La première série de mesures a été réalisée sur six échantillons déposés dans la même période de dépôt et sur la même cible.

Quatre couches ont été déposées en variant le pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation de 0 à 71 %, à température de substrat fixe ( $T_S = 800^\circ\text{C}$ ). Les conditions de dépôt et les caractéristiques des couches sont résumées dans le Tableau 4.1. Ces couches ont été déposées en même temps que celles décrites dans le paragraphe II du chapitre 3.

| $T_S$<br>(°) | Couches  | %N <sub>2</sub> | Épaisseur<br>(nm) | %N <sub>mesuré</sub> | Etat de<br>cristallisation    | $\epsilon'$<br>(RT, 10 kHz) | $\tan\delta$<br>(RT, 10 kHz) |
|--------------|----------|-----------------|-------------------|----------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 800          | LTON-162 | 0               | 560               | 0                    | Epitaxiée                     | 1220                        | 0,270                        |
|              | LTON-159 | 25              | 350               | 6                    | Orientée                      | 995                         | 0,097                        |
|              | LTON-148 | 50              | 260               | 15                   | Orientation<br>préférentielle | 745                         | 0,074                        |
|              | LTON-152 | 71              | 350               | 24                   | Polycristalline               | 290                         | 0,177                        |

Tableau 4.1. Paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique et caractéristiques structurales et diélectriques de couches  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées à  $T_S = 800^\circ\text{C}$  sur  $\text{Nb:STO (001)}$  en faisant varier le pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation.

Un exemple de la variation en fréquence de la constante diélectrique  $\epsilon'$  et des pertes  $\tan\delta$  est donné Figure 4.12 pour la couche LTON-152. La dispersion en fréquence est assez faible, ce qui n'est pas le cas pour tous les échantillons. Une moyenne a été faite sur les mesures les plus proches. Du fait de la mesure ponctuelle sur les plots de métallisation de diamètre aussi petit que  $200\ \mu\text{m}$ , nous n'excluons pas, sur certaines zones, une inhomogénéité de la couche (épaisseur, composition chimique, cristallisation, défauts) ou la présence de d'impuretés (les dépôts ne sont pas réalisés en salle blanche) expliquant alors les dispersions en fréquence et en valeur.

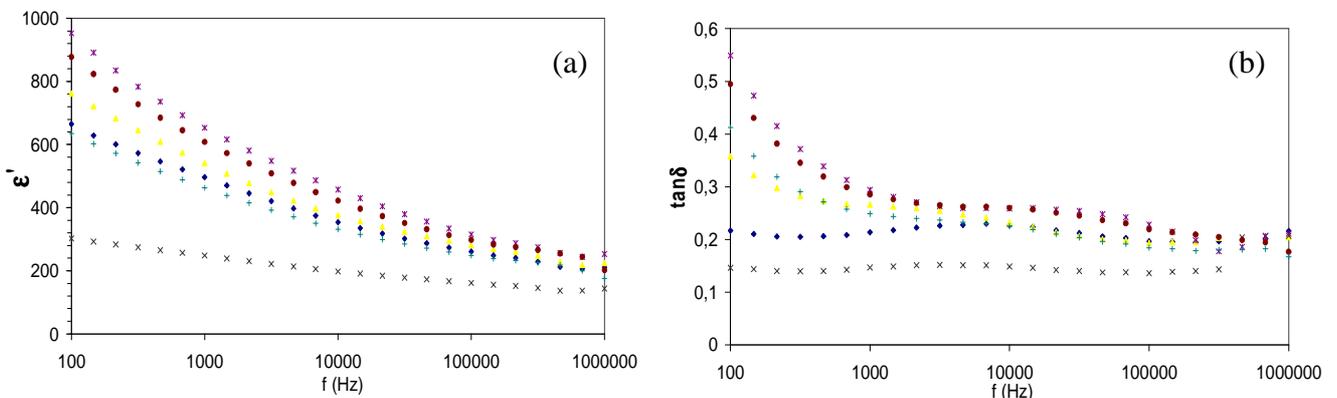


Figure 4.12. Evolution de la constante diélectrique  $\epsilon'$  (a) et des pertes  $\tan\delta$  (b) en fonction de la fréquence de mesure (les différentes courbes correspondent à différents plots de mesure).

La Figure 4.13. présente l'évolution de  $\epsilon'$  et  $\tan\delta$  (10 kHz, température ambiante) en fonction du pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation pour les quatre échantillons étudiés. Tout d'abord, nous notons que les valeurs de  $\epsilon'$  sont élevées. Ensuite,  $\epsilon'$  diminue quand le pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation augmente. On passe ainsi de  $\epsilon' = 1220$ , pour la couche déposée sans azote, à  $\epsilon' = 290$ , pour la couche déposée sous 71 %  $N_2$ . La valeur maximale est obtenue pour la couche épitaxiée et la valeur minimale pour la couche polycristalline, c'est-à-dire qu'ici la constante diélectrique augmente avec la qualité cristalline de la couche. Concernant les pertes diélectriques, les valeurs de  $\tan\delta$  sont élevées, trop élevées pour envisager une utilisation de tels échantillons. Cependant, on note une valeur minimale (aux environs de  $75.10^{-3}$ ) pour  $\%N_2 = 50$ . Les couches les mieux cristallisées ne sont pas celles de plus faibles pertes.

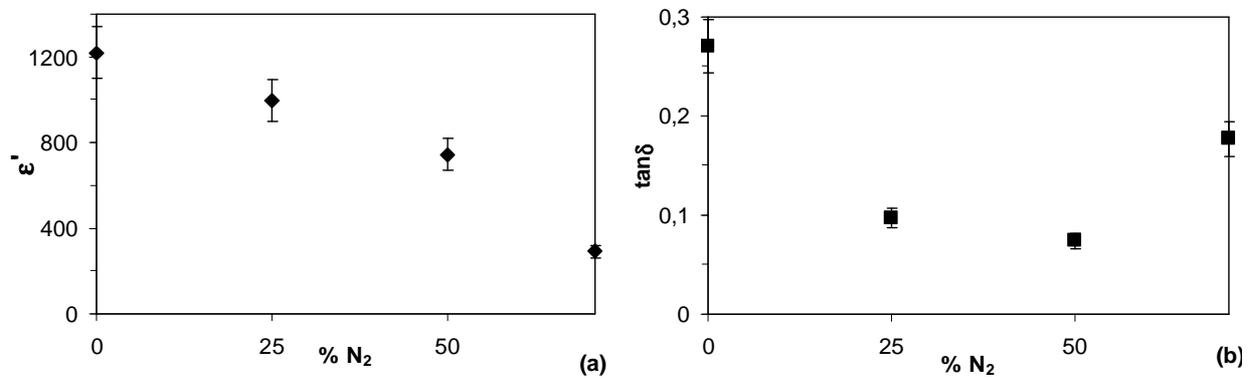


Figure 4.13. Evolution de la constante diélectrique  $\epsilon'$  (a) et des pertes  $\tan\delta$  (b) de couches minces  $LaTiO_xN_y$  déposées sur  $Nb:SrTiO_3$  en fonction du pourcentage d'azote  $\%N_2$  dans le gaz de pulvérisation.

Trois autres couches ont été déposées en faisant varier la température du substrat de 800 à 900°C, à pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation fixe ( $\%N_2 = 25$ ). Les conditions de dépôt et les caractéristiques des couches sont résumées dans le Tableau 4.2. Ces couches sont les mêmes que celles décrites en paragraphe III.1 du chapitre 3.

| $\%N_2$ | Couches  | $T_s$ (°C) | Épaisseur (nm) | $\%N_{mesuré}$ | Etat Cristallisation       | $\epsilon'$ (RT, 10 kHz) | $\tan\delta$ (RT, 10 kHz) |
|---------|----------|------------|----------------|----------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|
|         | LTON-159 | 800        | 350            | 6              | Orientée                   | 995                      | 0,097                     |
| 25      | LTON-177 | 850        | 300            | 9              | Orientation préférentielle | 685                      | 0,200                     |
|         | LTON-180 | 900        | 310            | 12             | Polycristalline            | 615                      | 0,060                     |

Tableau 4.2. Paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique et caractéristiques structurales et diélectriques de couches  $LaTiO_xN_y$  déposées à  $\%N_2 = 25$  sur  $Nb:STO$  (001) en faisant varier la température de substrat.

L'évolution de  $\epsilon'$  et  $\tan\delta$  en fonction de la température de substrat est donnée Figure 4.14. La permittivité  $\epsilon'$  diminue quand la température du substrat  $T_S$  augmente, en bonne corrélation avec la diminution de la qualité cristalline, comme pour les quatre premières couches. Les pertes sont minimales à  $T_S = 900^\circ\text{C}$ , ce qui est assez étonnant compte tenu du mauvais état de surface de cette couche (Cf Figure 3.23.c Chapitre 3), mais qui peut s'expliquer par le caractère très local de la mesure diélectrique sur plots et donc la possibilité de mesurer une zone « saine ».

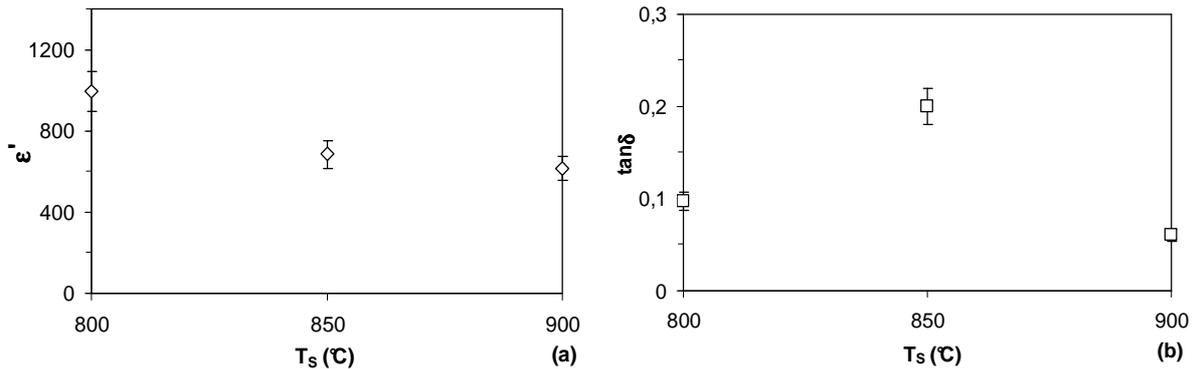


Figure 4.14. Evolution de la constante diélectrique  $\epsilon'$  (a) et des pertes  $\tan\delta$  (b) de couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées sur  $\text{Nb:SrTiO}_3$  en fonction de la température de substrat  $T_S$ .

Finalement, si on trace la variation de  $\epsilon'$  et de  $\tan\delta$  en fonction de la teneur en azote mesurée dans les couches (Figure 4.15), on voit que les résultats des 6 échantillons de cette première série sont homogènes. Ils montrent que la constante diélectrique diminue quand la teneur en azote des couches  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  augmente. Cette variation est corrélée à la qualité cristalline des échantillons : les couches épitaxiées et orientées, qui ont des teneurs en azote minimales, présentent les  $\epsilon'$  les plus élevés, alors que les couches polycristallines, qui ont des teneurs en azote plus élevées, ont des  $\epsilon'$  plus faibles. En ne tenant pas compte de la valeur de LTON-177, les pertes présentent un minimum pour une teneur en azote  $\%N_{\text{mesuré}} \sim 12$ .

En conclusion, cette série de couches oxynitrides perovskites  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  a montré des valeurs de constantes diélectriques élevées, mais avec des pertes trop importantes. Nous avons mis en évidence l'existence d'un minimum des pertes diélectriques pour une teneur moyenne en azote des couches. La constante diélectrique diminue avec la teneur en azote et le caractère polycristallin des couches.

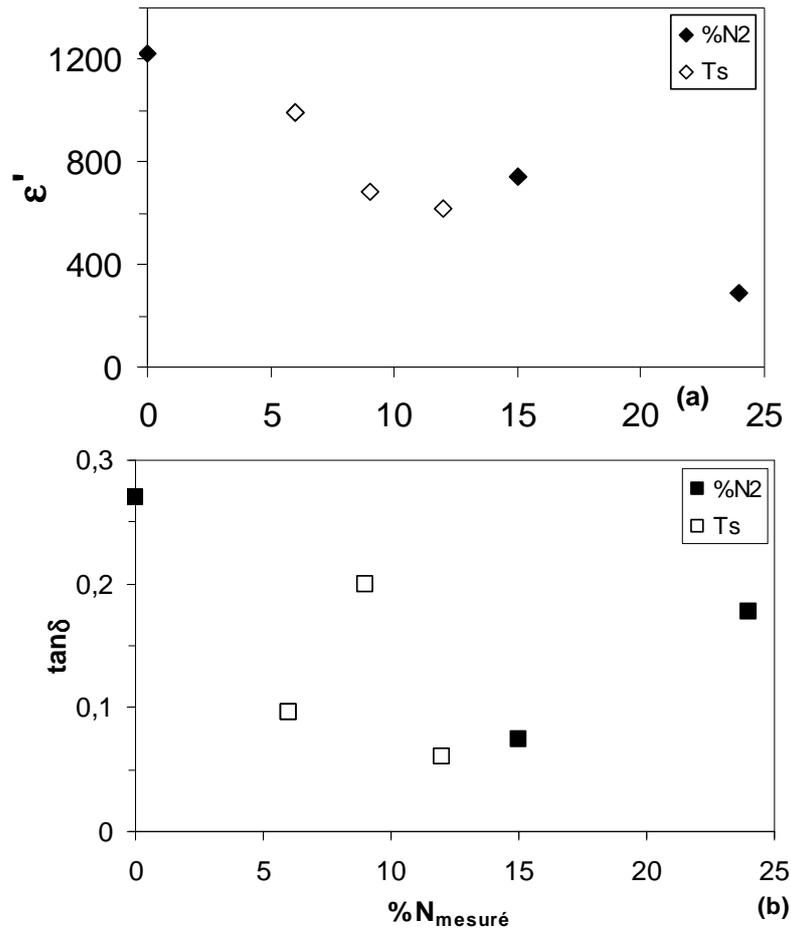


Figure 4.15. Evolution de la constante diélectrique  $\epsilon'$  (a) et des pertes  $\tan\delta$  (b) en fonction de la teneur en azote mesurée de couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées sur  $\text{Nb:SrTiO}_3$ .

### II.3.2. Deuxième série de mesures

Les conditions de dépôt et les caractéristiques des couches testées lors de la deuxième série de mesures sont résumées en Tableau 4.3.

| T <sub>s</sub><br>(°C) | Couches  | %N <sub>2</sub> | Épaisseur<br>(nm) | %N <sub>mesuré</sub> | Etat<br>Cristallisation | ε'<br>(RT,100 kHz) | tanδ<br>(RT,100 kHz) |
|------------------------|----------|-----------------|-------------------|----------------------|-------------------------|--------------------|----------------------|
| 800                    | LTON-260 | 0               | 380               | 0                    | Epitaxiée               | 240 - 150          | 0,030                |
|                        | LTON-258 | 25              | 220               | -<br>(N/La = 0,50)   | Epitaxiée               | 150                | 0,006                |
|                        | LTON-252 | 71              | 180               | -<br>(N/La = 0,95)   | Orientée                | 175                | 0,140                |

Tableau 4.3. Paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique et caractéristiques structurales et diélectriques de couches  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées sur  $\text{Nb:STO}$  (001) en faisant varier le pourcentage d'azote dans le gaz de pulvérisation.

La variation en fréquence de la constante diélectrique  $\epsilon'$  et des pertes  $\tan\delta$  des trois échantillons est présentée Figure 4.16. Pour ces deux caractéristiques, on remarque qu'une seule couche présente une très faible dispersion dans la gamme de fréquence, la couche LTON-258, déposée à  $\%N_2 = 25$ . Cette couche est épitaxiée, comme en atteste la présence d'une croix dans le diagramme ECP (LTON-258 est épitaxiée, au contraire de LTON-159 (tableau 4.1) déposée dans les mêmes conditions mais positionnée différemment sur le porte-substrat). Vu la faible épaisseur de LTON-258, il n'est pas possible de donner une teneur en azote mesuré ; cependant, le rapport  $N/La = 0,50$  mesuré par EDS semble indiquer une teneur médiane en azote. Sa constante diélectrique est pratiquement constante, aux alentours de 150, avec des pertes très faibles,  $\tan\delta = 6.10^{-3}$  de 1 à 100 kHz.

La couche LTON-260, ne présentant pas ou peu d'azote, affiche des valeurs de  $\epsilon'$  non uniformes en fréquence et en fonction du plot de mesure : par exemple à 100 kHz, deux mesures ont donné  $\epsilon' = 150$  et  $\epsilon' = 240$ . L'évolution de  $\tan\delta$  présente une plus grande dispersion encore. On observe ainsi une décroissance de  $\tan\delta$  de 0,9 à 1 kHz à 0,027 à 1 MHz, et des valeurs différentes d'un plot à l'autre, sauf à partir de 10 kHz ( $\tan\delta = 0,03$  à 100 kHz). Les variations de  $\tan\delta$  sont intimement liées à celles de la conductivité alternative, et comme cette dernière traduit les mécanismes de conduction liés à la structure microscopique et puisque l'échantillon est bien cristallisé (il est même épitaxié), nous pensons qu'il est inhomogène en composition chimique, voire en épaisseur.

La couche LTON-252, déposée à  $\%N_2 = 71$  est préférentiellement orientée, mais sa cristallisation est faible en regard des deux autres couches. C'est une couche très mince, pour laquelle la teneur en azote ne peut être donnée. Cependant, un rapport  $N/La = 0,95$  semble indiquer une couche à forte teneur en azote. Cette couche présente une forte variation en fréquence de  $\epsilon'$  et  $\tan\delta$ . La constante diélectrique varie ainsi de 250 à 100 Hz à 150 à 1 MHz, alors que  $\tan\delta$  montre de fortes variations (de 0,05 à 0,14). L'augmentation importante de  $\tan\delta$  au delà de 10 kHz ( $\tan\delta = 0,140$  à 100 kHz) est en rapport avec la décroissance observée de  $\epsilon'$  mais surtout avec la décroissance de la résistance de la couche en fréquence (par exemple,  $\sigma_{ac} = 1,2 \cdot 10^{-3}$  S/m à 1 MHz). La forte teneur en azote de cette couche et son manque de cristallisation sont sans doute les défauts majeurs responsables de la haute conductivité mesurée. La présence d'une couche interfaciale altérée aura, dans le cas de cette couche très mince, des conséquences importantes sur ses caractéristiques diélectriques.

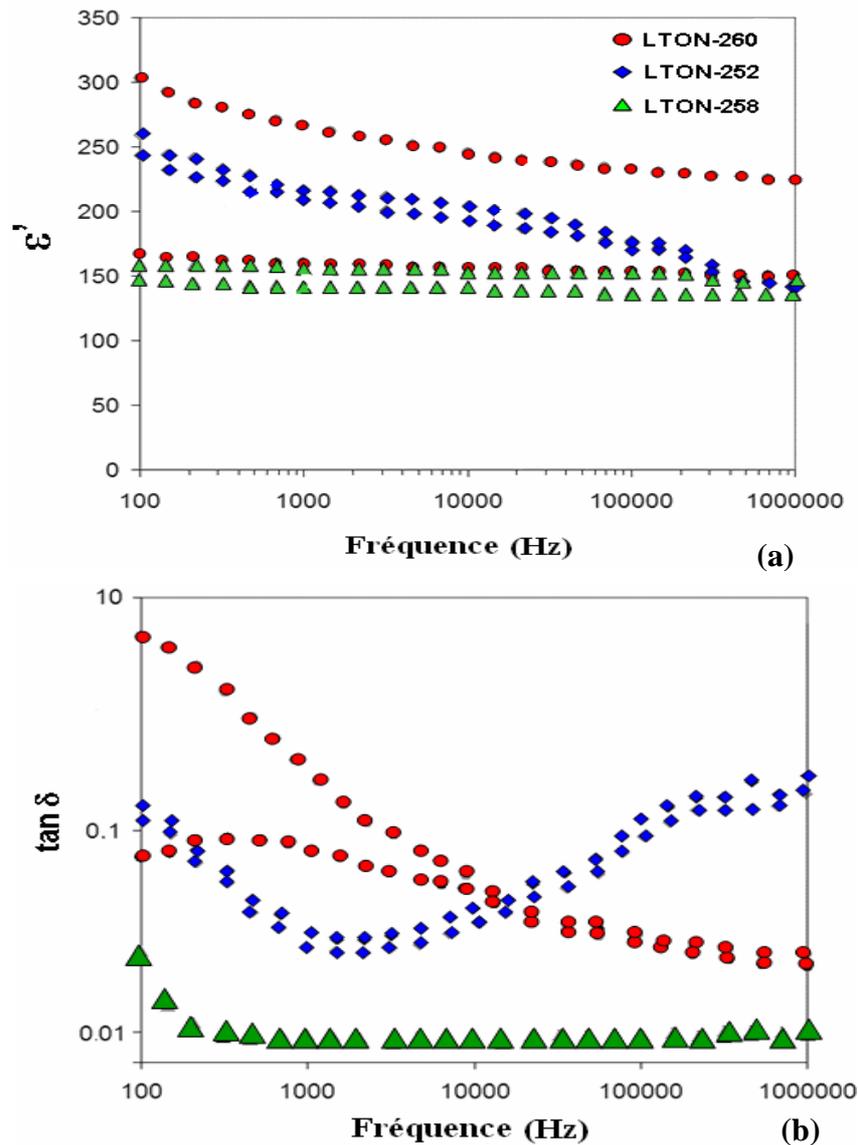


Figure 4.16. Evolution de la constante diélectrique  $\epsilon'$  (a) et de la tangente de perte  $\tan \delta$  (b) en fonction de la fréquence.

Pour conclure, il est évident que les propriétés diélectriques à basse fréquence des couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  sont influencées par deux paramètres fondamentaux : la teneur en azote des couches et leur qualité cristalline. Meilleure est la qualité de cristallisation, moindres sont les dispersions de  $\epsilon'$  et  $\tan \delta$  sur la gamme moyenne de fréquence [10 kHz-1 MHz]. Plus il y a d'azote dans les couches, plus faible est la valeur de la constante diélectrique, par contre meilleures sont les pertes diélectriques, pour les couches *orientées ou épitaxiées*. Dans l'état actuel, il est difficile de se prononcer sur l'influence de l'introduction d'azote dans les couches puisque le taux d'azote conditionne également la qualité de la

cristallisation. De prochaines manipulations devront être envisagées pour décorréler les deux paramètres.

Ces séries de mesures ont montré qu'il est possible de déposer des couches oxynitrides  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  homogènes, présentant de très bonnes caractéristiques diélectriques ( $\epsilon' \approx 150$ ,  $\tan\delta = 0,006$  à 100 kHz pour la couche oxynitride épitaxiée). Pour cette couche, les pertes diélectriques présentent des valeurs intéressantes en vue d'applications hautes fréquences car elles sont inférieures à celles relevées sur certaines couches BST [Schafranek, Fu], matériau sur lequel ont déjà été faites de nombreuses études.

### II.3.3. Mesures préliminaires d'accordabilité sur substrat Pt/Si

En vue de mettre en évidence le caractère accordable des couches minces oxynitrides, nous avons déposé des couches sur substrats conducteurs de silicium platiné (Pt(111)/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ ). Deux échantillons sont présentés ici : LTON-300 et LTON-329. Les conditions de dépôt et les caractéristiques des couches sont résumées Tableau 4.4.

| %N <sub>2</sub> | Ts (°C) | Couches  | Epaisseur (nm) | %N <sub>mesuré</sub> | Etat Cristallisation    | $\epsilon'$ (RT,10kHz) | $\tan\delta$ (RT,10kHz) | Accordabilité        |
|-----------------|---------|----------|----------------|----------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|----------------------|
| 71              | 800     | LTON-300 | 660            | 25                   | Polycristalline         | 170                    | 0,300                   | 57 %<br>(+ 50kV/cm)  |
|                 | 700     | LTON-329 | 160            | 25                   | Légèrement cristallisée | 350                    | 0,700                   | 72 %<br>(+ 200kV/cm) |

Tableau 4.4. Paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique et caractéristiques structurales et diélectriques de couches  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées sur silicium platiné.

Les diagrammes de diffraction de rayons X en mode  $\theta-2\theta$  des 2 couches sont présentées Figure 4.17. La couche LTON-300 correspond à un composé  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  polycristallin car pratiquement tous les pics de diffraction apparaissent. Par contre, la couche LTON-329 n'est pas bien cristallisée (pics peu nombreux et peu intenses), ce qui peut venir de plus faibles température de dépôt et épaisseur de la couche.

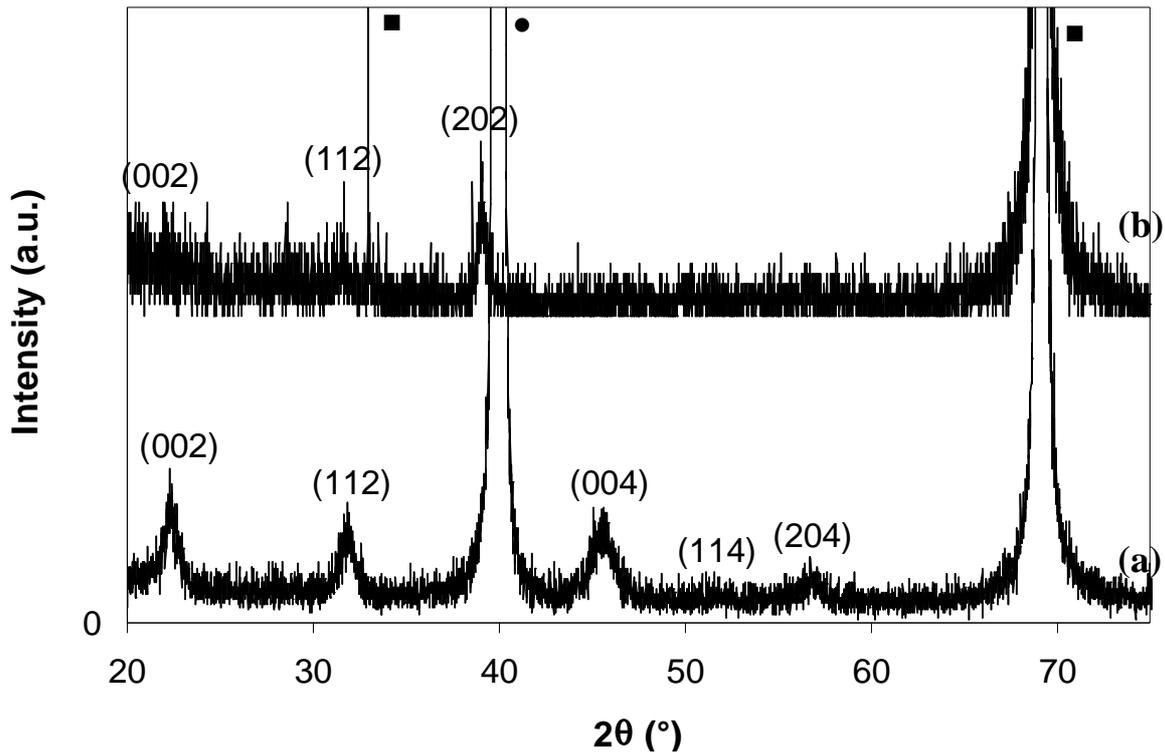


Figure 4.17. Diagrammes de diffraction de rayons X en mode  $\theta-2\theta$  de couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées sur  $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$  : (a) LTON-300, (b) LTON-329 (● Pt ■ Si).

A 10 kHz, les constantes diélectriques sont similaires à celles de la deuxième série sur Nb:STO, mais les pertes diélectriques sont élevées. La couche LTON-300 présente les meilleures pertes ( $\tan\delta = 0,3$ ) avec une constante diélectrique moyenne ( $\epsilon' = 160$ ). Les pertes importantes peuvent être dues à une diffusion des éléments chimiques. Une optimisation des dépôts sur substrat silicium platiné sera à faire.

Sur ces échantillons, nous avons entrepris des mesures de capacité en fonction de l'application d'une tension continue (courbes  $C(V)$ ). Nous nous sommes intéressés aux basses tensions, car les nouvelles technologies mobiles nécessitent de faibles puissances pour leurs systèmes et doivent être compatibles avec la technologie USB, soit une tension maximum appliquée de 3,3 V. Les résultats sont présentés en Figure 4.18. Les courbes ne présentent pas un cycle en forme d'ailes de papillon habituellement observé pour les matériaux ferroélectriques, mais nous observons néanmoins une légère hystérésis, en particulier entre les tensions  $\pm 1$  V pour LTON-300 et  $\pm 2$  V pour LTON-329. Les phénomènes d'hystérésis peuvent provenir d'un comportement ferroélectrique mais aussi, pour des diélectriques, d'un phénomène de conduction dans les couches minces. Les charges électriques accumulées entre les électrodes sont fonction de la polarisation entre les électrodes et aussi en fonction de la conductivité :

$$Q = 2.P_r.S + \sigma.E.S.t \quad (13)$$

avec  $P_r$  la polarisation rémanente,  $S$  la surface latérale de l'électrode supérieur,  $\sigma$  la conductivité électrique,  $E$  le champ appliqué et  $t$  le temps de la mesure.

En faisant abstraction de ce phénomène, l'accordabilité du matériau est calculée selon la relation :

$$\text{Accordabilité}(\%) = \frac{C(0) - C(V_{\max})}{C(0)}$$

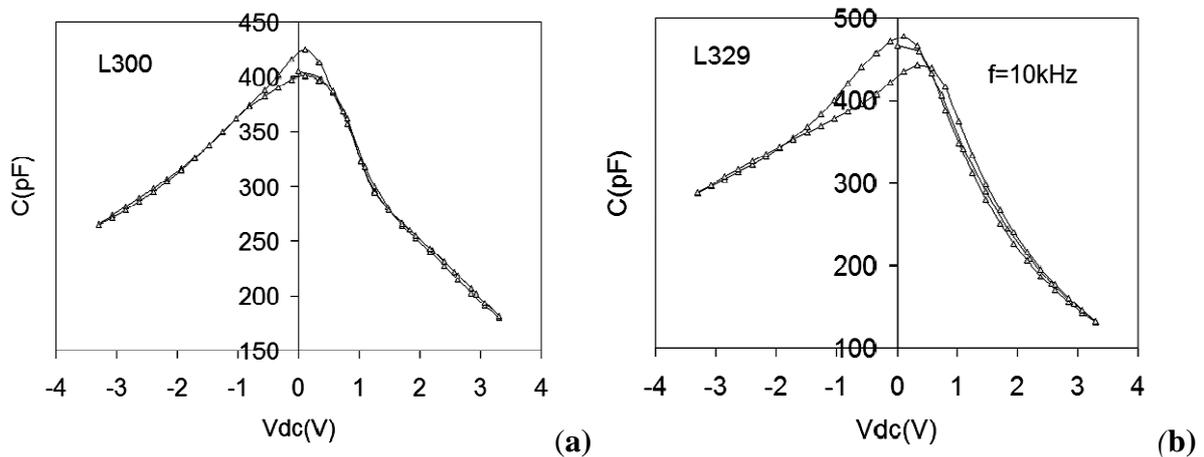


Figure 4.18. Variation de la capacité en fonction de la tension continue appliquée ( $C(V)$ ) à 10 kHz des couches : (a) LTON-300 déposée sur Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(111), (b) LTON-329 sur Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(001).

Pour la couche LTON-300, l'accordabilité est de 57 % pour un champ électrique appliqué de + 50 kV/cm. Ce couple de valeurs est intéressant car l'échantillon ne nécessite pas un champ électrique élevé pour avoir une bonne accordabilité. Pour la couche LTON-329, l'accordabilité est de 72 % pour un champ appliqué de + 200 kV/cm ; certes l'accordabilité atteint une valeur élevée mais le champ d'excitation est grand. Pour cet échantillon, nous notons que la courbe  $C(V)$  présente un déplacement latéral du maximum de  $C$  vers les polarités négatives. Ceci est en relation avec les interfaces couche/ électrodes et nous pouvons craindre une interdiffusion entre la couche et le substrat (la température de dépôt reste élevée). Compte tenu de la faible épaisseur de cet échantillon, ceci aura un impact dramatique sur son cycle  $C(V)$ .

Pour une bonne comparaison de nos résultats avec d'autres couches ferroélectriques, nous rapportons ici les mesures sur couches déposées sur substrat Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si en technologie condensateur MIM. Les résultats sont résumés en Tableau 4.5. Nous voyons que les valeurs sont diverses ; l'accordabilité est fortement dépendante de la méthode et des conditions de dépôt. Ces valeurs sont similaires à celles que nous reportons pour les couches LaTiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, ce qui encourageant pour des applications dans les systèmes électroniques, pour lesquels les tensions de commandes ne doivent pas dépasser 15 V.

| Matériau   | Accordabilité (%) | Champ électrique (kV/cm) | Fréquence (kHz) | Référence  |
|--|-------------------|--------------------------|-----------------|------------|
| Ba(Sn <sub>0,2</sub> Ti <sub>0,8</sub> )O <sub>3</sub>   | 36                | 200                      | 100             | [SongS.N.] |
| Ba(Sn <sub>0,15</sub> Ti <sub>0,85</sub> )O <sub>3</sub> | 25-54             | 200                      | 1000            | [Jiwei]    |
| Ba <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> TiO <sub>3</sub>     | 35                | 200                      | 100             | [Mascot]   |
| BiFeO <sub>3</sub>                                       | 28                | 500                      | 1000            | [Yun]      |
| Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>                | 66                | 250                      | 100             | [Wang]     |
| Pb(Zr <sub>0,52</sub> Ti <sub>0,48</sub> )O <sub>3</sub> | 30-57             | 350                      | 100             | [Zhang]    |
| CaBi <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>         | 73                | 250                      | 100             | [Simoos]   |

*Tableau 4.5. Caractéristiques d'accordabilité de couches oxydes ferroélectriques usuelles déposées sur substrat Pt/SiO<sub>2</sub>/Si et mesurées en technologie condensateur MIM.*

Le facteur de mérite K a été calculé sur nos couches selon la relation :

$$K = \frac{\text{Accordabilité (\%)}}{\tan\delta (\%)} \quad (14)$$

Ce facteur est calculé à une fréquence donnée et doit être le plus grand possible. Pour les couches minces ferroélectriques oxydes usuelles, des facteurs K entre 10 et 100 ont été reportés [Im, Jain]. Pour nos couches, nous calculons K = 1,1 pour LTON-300 et K = 1,0 pour LTON-329. Ces valeurs sont très faibles, ce qui montre que malgré des accordabilités intéressantes, ces échantillons ne sont pas utilisables en l'état car leurs pertes diélectriques sont trop fortes.

### III. MESURES DIELECTRIQUES HAUTE FREQUENCE

Les mesures hautes fréquences ont été réalisées par Hussein Kassem, Doctorant, en collaboration avec Valérie Vigneras, Professeur, au laboratoire IMS (Intégration des Matériaux aux Systèmes, UMR-CNRS 5218) de l'Université de Bordeaux. Une méthode non-destructive a été employée, dans la large plage fréquentielle [5MHz – 20GHz].

#### III.1. Méthode et dispositif de mesure diélectrique haute fréquence

La méthode développée par H. Kassem et V. Vigneras s'inspire des modèles coplanaires développés par Gevorgian [Gevorgian]. La méthode consiste à comparer une ligne coplanaire chargée (substrat recouvert de la couche diélectrique) et une ligne vide

(substrat seul) (Figure 4.19) La contribution de la couche et obtenue par décorrélation des paramètres S de la structure chargée et de la structure à vide [Kassem2007,2009].

Pour une ligne de transmission standard, les paramètres S s'expriment suivant :

$$S = \begin{bmatrix} 0 & e^{-\gamma l} \\ e^{-\gamma l} & 0 \end{bmatrix} \quad (15)$$

avec  $l$  la longueur de la ligne et  $\gamma$  la constante de propagation du guide d'onde coplanaire :

$$\gamma = j \frac{2\pi f}{C} \sqrt{\epsilon_{eff} \mu_{eff}} \quad (16)$$

où  $\epsilon_{eff}$  est la constante diélectrique effective du système complet,  $\mu_{eff}$  est la perméabilité effective égale à 1 pour les matériaux non magnétiques,  $C$  est la célérité de la lumière et  $f$  est la fréquence de propagation.

Les mesures à vide et en charge permettent de déduire l'expression du déphasage selon :

$$\Delta\Phi = \Phi_c - \Phi_v = \frac{2\pi}{C} \cdot f \cdot l \cdot (\sqrt{\epsilon_{reffv}} - \sqrt{\epsilon_{reffc}}) = \ln\left(\frac{S_{21c}}{S_{21v}}\right) \quad (17)$$

où  $\Delta\Phi$  est le déphasage des paramètres de transmission  $S_{21}$ , et (c) et (v) respectivement les indices qui représentent le système chargé et à vide.

A partir de cette équation, la constante diélectrique effective du système est déterminée (chargé ou à vide). Puis, par un calcul du problème inverse (« conformal mapping »), fonction des facteurs de forme de la structure (épaisseur de la couche diélectrique et du substrat, constante diélectrique du substrat,...), on remonte à la constante diélectrique de la couche mince et à sa tangente de pertes.

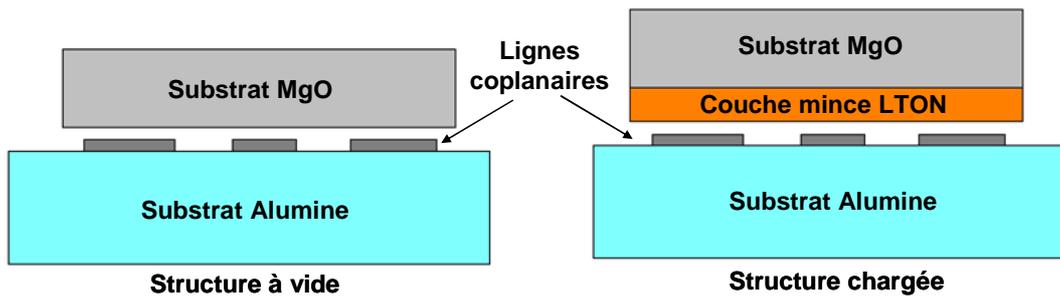


Figure 4.19. Géométrie de mesure différentielle des couches minces  $LaTiO_xN_y$  en technique coplanaire non-destructive.

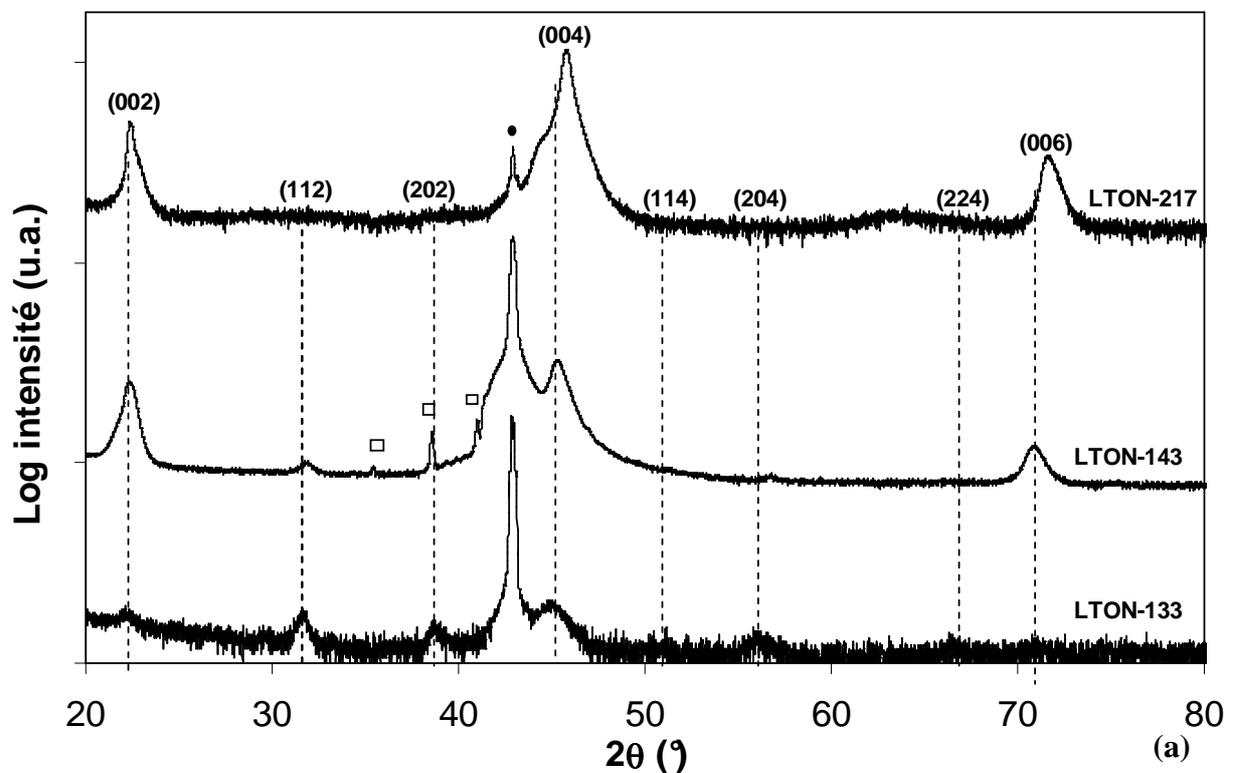
### III.2. Résultats

Le tableau 4.6 donne les conditions de dépôt et les caractéristiques des couches  $LaTiO_xN_y$  mesurées à haute fréquence. L'étude concerne des couches déposées sur substrat

MgO, présentant diverses teneurs en azote et états de cristallisation. Le substrat SrTiO<sub>3</sub> n'a pas été utilisé pour cette étude car il présente une constante diélectrique du même ordre de grandeur que celle de la couche mince mais avec une épaisseur bien plus grande ( $\epsilon_{\text{STO}} = 500 \mu\text{m}$ ). Il est alors quasiment impossible d'extraire la contribution de la couche mince à partir de la constante diélectrique effective mesurée. Il présente également des pertes importantes dans le domaine des gigahertz.

| Couches  | %N <sub>2</sub> | T <sub>s</sub> (°C) | Epaisseur (nm) | %N <sub>mesuré</sub> | Etat Cristallisation | $\epsilon'$ (T <sub>amb</sub> , 12GHz) | tan $\delta$ (T <sub>amb</sub> , 12GHz) |
|----------|-----------------|---------------------|----------------|----------------------|----------------------|--|---|
| LTON-217 | 0               | 800                 | 2580           | 0                    | Epitaxiée            | 160                                    | 0,011                                   |
| LTON-282 | 25              | 800                 | 350            | 9                    | Texturée             | 350                                    | 0,033                                   |
| LTON-143 | 25              | 825                 | 550            | 15                   | Texturée             | 400                                    | 0,045                                   |
| LTON-133 | 50              | 750                 | 1040           | 24                   | Polycristalline      | 70                                     | 0,025                                   |
| LTON-290 | 71              | 800                 | 1350           | 25                   | Polycristalline      | 130                                    | 0,038                                   |
| LTON-135 | 50              | 800                 | 1580           | 25                   | Polycristalline      | 80                                     | 0,030                                   |

Tableau 4.6. Paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique et caractéristiques structurales et diélectriques de couches LaTiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> déposées sur MgO (001).



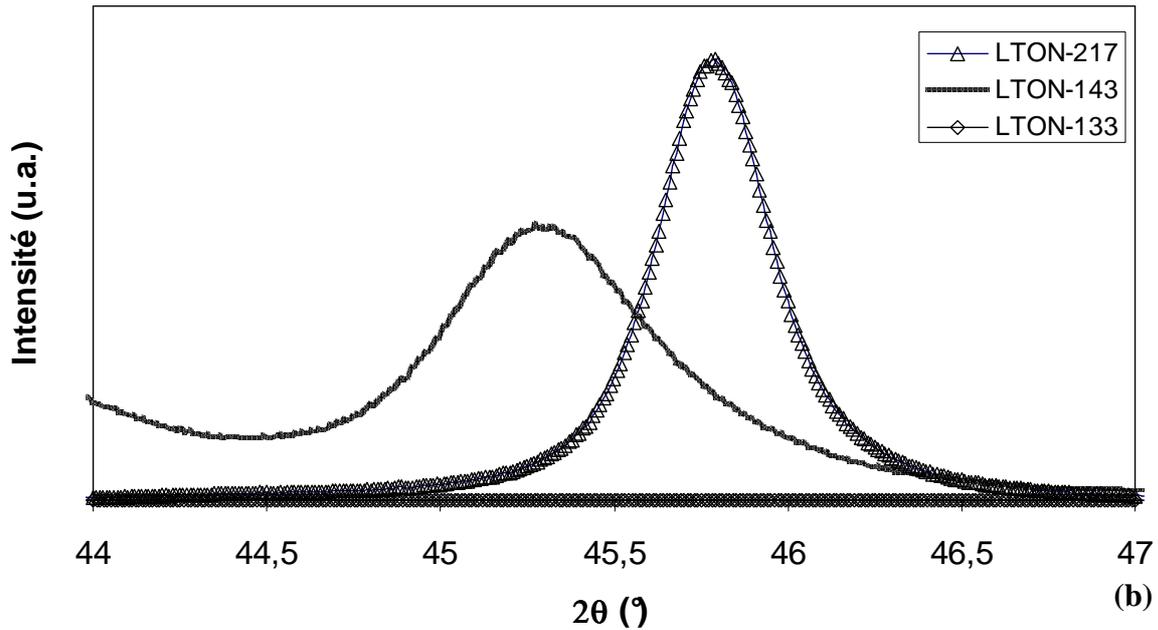


Figure 4.20. Diagrammes de diffraction de rayons X en mode  $\theta-2\theta$  de couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées par pulvérisation cathodique sur  $\text{MgO}$  (001) : (a) diagrammes complets (b) détail des pics (004) de  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ , (•) pics relatifs au substrat  $\text{MgO}$ , (□) pics relatifs à la métallisation).

La Figure 4.20 donne les diagrammes de diffraction de rayons X en mode  $\theta-2\theta$  des couches déposées sur  $\text{MgO}$ , de type épitaxiée (LTON-217), texturée (LTON-143) et polycristalline (LTON-133). L'épitaxie de la couche LTON-217 a été vérifiée par ECP (Figure 4.21). Malgré un fort désaccord de maille entre  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  et  $\text{MgO}$ , il est tout à fait possible de déposer des couches épitaxiées sur ce substrat. Ceci est encourageant pour la suite de cette thèse car  $\text{MgO}$  présente des caractéristiques diélectriques hyperfréquences intéressantes, en particulier des pertes faibles ( $\tan\delta = 10^{-3}$  à 10 GHz).

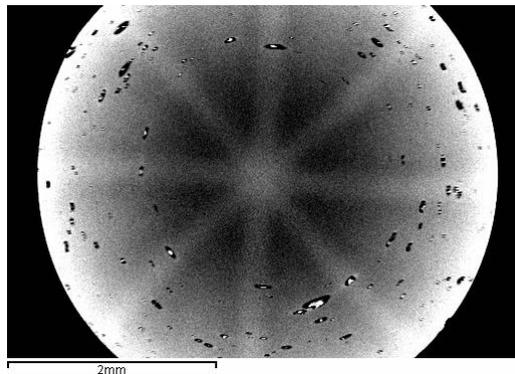


Figure 4.21. Diagramme de canalisation d'électrons de la couche LTON-217 déposée par pulvérisation cathodique sur  $\text{MgO}$  (001).

L'évolution en fréquence de la constante diélectrique et des pertes est présentée Figure 4.22.

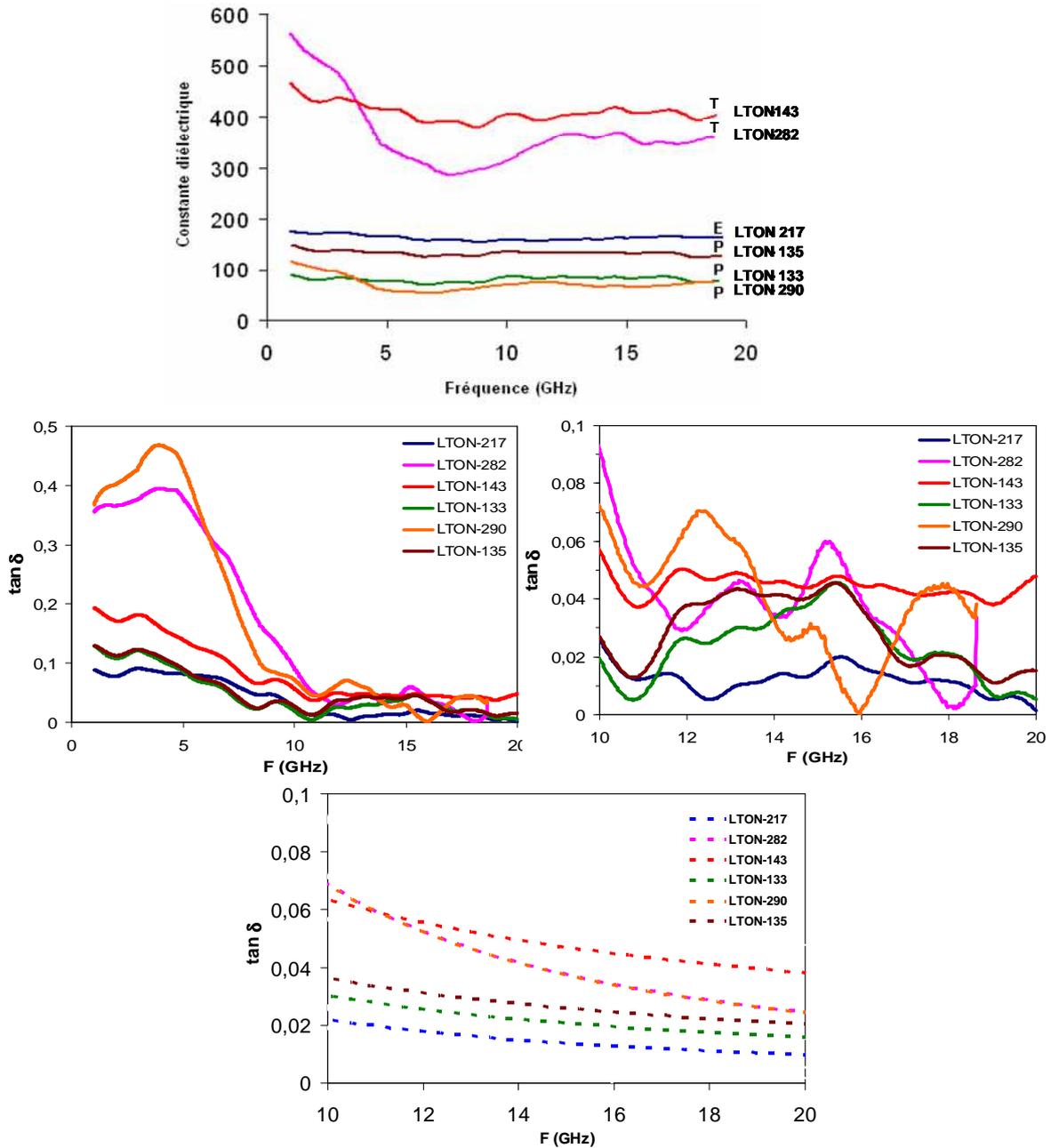


Figure 4.22. Evolution de la constante diélectrique  $\epsilon'$  sur la gamme de fréquences [1-18] GHz (a) et des pertes  $\tan \delta$  sur la gamme de fréquences [1-18] GHz (b), [10-20] GHz (c) et (d). Les annotations des couches sont relatives à leur état de cristallisation : (E) épitaxiée, (T) texturée, (P) polycristalline.

Pour  $\epsilon'$ , on constate que les couches texturées présentent des valeurs élevées (par exemple,  $\epsilon' \sim 400$  (12 GHz) pour LTON-143), alors que les couches polycristallines sont systématiquement celles de plus faibles constantes diélectriques (par exemple,  $\epsilon' = 70$  (12 GHz) pour LTON-133). Mais finalement, ce n'est pas la valeur de  $\epsilon'$  qui est importante, mais sa stabilité en fréquence : ainsi, aux couches texturées de plus forte  $\epsilon'$ , on préférera la couche épitaxiée (LTON-217) présentant une constante diélectrique moyenne ( $\epsilon' \sim 170$ ), mais très stable. Cette couche ne présente pas ou peu d'azote. On remarque que les échantillons à faible

dispersion en fréquence correspondent à des couches épaisses (épaisseur > 1  $\mu\text{m}$ ), voire très épaisse pour LTON-217 ( $e = 2580 \text{ nm}$ ).

En basse fréquence, les valeurs de  $\tan\delta$  sont très élevées (Figure 4.22.b), et sont dues à une méthode de calibration inappropriée. Les valeurs représentatives apparaissent à partir de 10 GHz (Figure 4.22.c), cependant, compte tenu des oscillations observées, dues à la méthode de mesure, on propose de lisser les courbes obtenues selon une loi de puissance (Figure 4.22.d), ce qui permet d'avoir une tendance de la variation en fréquence de  $\tan\delta$  (avec l'hypothèse qu'il n'y a aucune relaxation dans cette gamme de fréquence). Dans le tableau 4.6. sont données les pertes relevées à 12 GHz. C'est la couche épitaxiée contenant peu ou pas d'azote (LTON-217) qui présente les pertes les plus faibles ( $\tan\delta \sim 1 \%$ ). Cela peut être en relation avec sa grande épaisseur ( $e = 2480 \text{ nm}$ ), qui pourrait minimiser le rôle d'une couche d'interface de plus faible permittivité (voir Discussion dans le paragraphe suivant). La couche texturée LTON-143 présente les pertes les plus grandes ( $\tan\delta \sim 4,5 \%$ ). Compte tenu de la faible dispersion en fréquence de ses caractéristiques, on peut supposer que cette couche est homogène ; ses pertes importantes sont alors imputables, soit à une valeur élevée de  $\epsilon'$  ( $= 400$ , en fait la valeur la plus élevée de la série), soit à une teneur en azote assez grande ( $\%N_{\text{mesuré}} = 15$ ). La couche texturée LTON-282 ayant une teneur en azote faible ( $\%N_{\text{mesuré}} = 9$ ) présente des pertes  $\tan\delta \sim 3,3 \%$ . Les couches polycristallines voient leurs pertes s'échelonner entre 2,5 et 3,8 %. On remarque que toutes les couches de cette série présentent des pertes assez faibles dans le domaine micro-onde considéré, même les couches polycristallines contenant une teneur en azote élevée.

L'évolution de  $\epsilon'$  et  $\tan\delta$  en fonction de la teneur en azote mesurée dans les couches est donnée Figure 4.23.

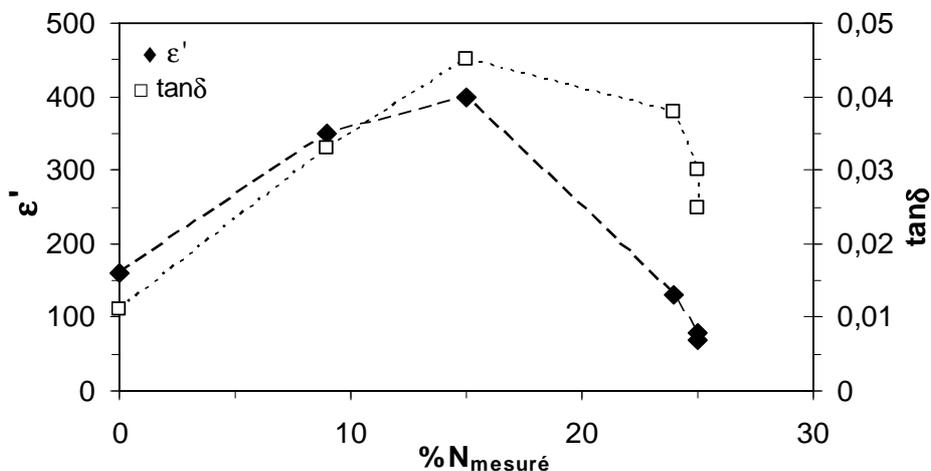


Figure 4.23. Evolution de la constante diélectrique  $\epsilon'$  et des pertes  $\tan\delta$  en fonction de la teneur en azote mesurée dans des couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées sur  $\text{MgO}$  (001).

Les mesures en haute fréquence ont montré ce que nous avons déjà observé en basse fréquence, à savoir la corrélation entre la qualité cristalline et la teneur en azote des couches. Un optimum de la constante diélectrique est obtenu quand la couche présente un compromis entre ces deux propriétés. Mais, l'échantillon le plus intéressant est la couche épitaxiée, avec une valeur de constante diélectrique respectable (~150) et surtout des pertes faibles (~ 1%). Cette couche contient peu ou pas d'azote, et pourrait donc être considérée comme un oxyde. Mais, en comparaison avec la seule mesure diélectrique réalisée, à notre connaissance, sur couche mince  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\epsilon' = 45$ ,  $\tan\delta = 4\%$  à 100 kHz [Song]), les valeurs que nous mesurons suggèrent plutôt un dopage en azote de la couche LTON-217. Des analyses XPS sont prévues pour répondre à cette question.

#### **IV. DISCUSSION**

Dans ce paragraphe, nous allons confronter nos résultats avec ceux issus, d'une part, des études sur couches minces oxydes diélectriques et ferroélectriques, d'autre part, des études sur les composés oxynitrides. Cela nous permettra de mettre en évidence l'origine extrinsèque et intrinsèque des comportements diélectriques des couches minces oxynitrides  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ .

##### **IV.1. Caractéristiques diélectriques de couches minces diélectriques et ferroélectriques**

Les caractéristiques diélectriques des couches minces ferroélectriques sont le plus souvent inférieures à celles d'un massif. Pour expliquer ce comportement, il est proposé que la déformation de la couche sur son substrat engendre une dérive de la température de Curie ( $T_c$ ) du matériau et une valeur de la constante diélectrique  $\epsilon'$  jusqu'à 30 % plus faible que celle d'une céramique ou d'un monocristal du même matériau, à température et fréquence fixées [Setter, Tangantsev]. Cette déformation est contrôlée par deux processus :

- une contrainte mécanique apparaissant lors de la cristallisation de la couche sur le substrat, issue de la différence des paramètres de mailles des deux matériaux (effet d'électrostriction);
- une contrainte thermique apparaissant lors du refroidissement, issue de la différence des coefficients de dilatation thermique.

Ces mécanismes sont également à l'origine des différences observées sur même matériau en couche mince déposé sur différents substrats. Les autres défauts dans la couche sont bien

évidemment eux aussi à l'origine de la diminution de la constante diélectrique. En particulier, la non-stœchiométrie des couches (cationique, anionique, présence de lacunes) modifie la nature des liaisons chimiques du matériau, et donc sa température de Curie et, par conséquent, sa constante diélectrique. Cette déviation chimique est reliée aux conditions de dépôt des couches, notamment à la température du substrat. Si les conditions ne sont pas optimales, cela peut même engendrer sur l'échantillon des zones de compositions chimiques différentes. Dans le cas d'une mesure sous pointe en structure condensateur, des valeurs différentes de  $\epsilon'$  et  $\tan\delta$  seront mesurées d'un plot à un autre. On observe généralement une amélioration des caractéristiques diélectriques si on recuit les couches minces oxydes, car l'échantillon gagne en homogénéité. Une variation de l'épaisseur de la couche peut également être à l'origine de la dispersion des caractéristiques diélectriques.

Dans de multiples cas, l'échantillon peut être considéré comme un bi-composant constitué par le massif de la couche diélectrique et une couche de plus faible permittivité, généralement localisée à l'interface entre le substrat (ou l'électrode métallique) et la couche [Dawber]. Cette couche est issue de l'interdiffusion des éléments chimiques entre les deux matériaux, de la présence d'impuretés, de la formation d'une phase secondaire. Le système présente alors une constante diélectrique effective plus petite que la couche massive, mais souvent avec des pertes plus faibles. Cet effet devient prépondérant au fur et à mesure que l'épaisseur de l'échantillon diminue. Expérimentalement, il a été observé une diminution de la constante diélectrique des couches quand leur épaisseur diminue. De la même façon, l'effet de la densité des couches sur la constante diélectrique peut s'avérer important. Ainsi, dans le cas d'une couche peu dense, obtenue par exemple par des techniques faiblement énergétiques comme l'évaporation thermique ou le sol-gel, la couche peut être assimilée à un "composite" diélectrique/air et présenter une constante diélectrique effective affaiblie.

Ces différents mécanismes peuvent, par contre, être mis à profit pour la synthèse de "composites" ferroélectrique/diélectrique à faibles pertes [Simon].

Dans les matériaux diélectriques et ferroélectriques, les pertes diélectriques peuvent être de nature intrinsèque ou extrinsèque. Quand la fréquence augmente, les pertes diélectriques intrinsèques augmentent, de sorte que dans le domaine microonde, les pertes extrinsèques et intrinsèques peuvent être de même importance [Tagantsev]. A basse fréquence, les pertes diélectriques sont associées à la polarisation de charges d'espace (pertes par conductivité) et à la polarisation dipolaire. Dans la gamme des hyperfréquences ( $10^9$ - $10^{10}$  Hz), les pertes sont associées à la polarisation ionique, alors que dans la gamme des térahertz

( $10^{12}$  Hz), les polarisations électronique et ionique sont responsables des résonances observées.

Les pertes diélectriques intrinsèques proviennent de l'interaction entre le champ électrique alternatif et les phonons du matériau [Tagantsev]. Les pertes correspondent à l'absorption d'énergie du champ électromagnétique quand celui-ci rentre en collision avec les phonons du matériau. Trois mécanismes de pertes existent alors : celui dérivant de l'interaction d'un quantum d'énergie avec deux phonons (« three-quantum mechanism »), celui dérivant de l'interaction avec quatre phonons (« four-quantum mechanism ») et celui correspondant à une relaxation de la fonction de distribution des phonons dans le cristal (« quasi-Debye mechanism ») [Astafiev]. La théorie du transport des phonons a permis une évaluation de la relation liant les pertes diélectriques intrinsèques à la constante diélectrique d'un cristal. Dans l'état paraélectrique ou pour les cristaux centrosymétriques, il a été démontré que [Tagantsev] :

$$\varepsilon'' \propto \varepsilon'^x, \text{ avec } x = 2,5 \text{ à } 5 \quad (18)$$

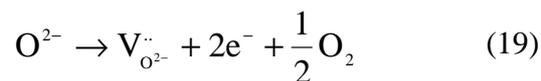
La tendance est donc à dire que plus la "constante diélectrique est élevée, plus les pertes sont élevées".

Les pertes diélectriques extrinsèques proviennent de l'interaction entre le champ électrique alternatif et les défauts du matériau. Elles sont particulièrement importantes dans le cas des couches minces, car celles-ci cumulent nombre de défauts en comparaison des céramiques massives et des monocristaux [TagansteV]. Les défauts peuvent être contrôlés par le volume de la couche mince, et proviennent alors essentiellement de la méthode et des conditions de synthèse des couches, ou par les interfaces métal-diélectrique, puisque celles-ci sont indispensables dans la mesure des caractéristiques diélectriques, quelque soit la technique utilisée.

S'il existe des pertes, c'est qu'il existe une conduction dans le matériau diélectrique. Les porteurs de charge peuvent être des électrons, des trous, des ions. Ils peuvent être initialement dans le volume du diélectrique ou générés par électro-dissociation d'espèces neutres, ionisations, interactions avec des rayonnements ou particules [Melle], ou, pour les électrons, être injectés des électrodes métalliques vers le diélectrique. Dans ce dernier cas, quand un métal est attaché à un isolant (ici diélectrique ou ferroélectrique), une barrière de potentiel est créée, qui doit être surmontée par les électrons du métal s'ils veulent entrer dans l'isolant. Cette conduction est appelée conduction Schottky. La barrière de potentiel est abaissée par l'application d'un champ électrique statique et par la présence de défauts à

l'interface métal/isolant, notamment pour les couches ferroélectriques oxydes, les lacunes d'oxygène [Dawber]. Un autre type de conduction, appelé conduction de Poole-Frenkel, met en jeu des défauts-pièges dans la couche diélectrique, dont les niveaux électroniques sont localisés dans le band-gap de l'isolant. La conduction procède par sauts successifs des porteurs de charge d'un piège à l'autre, par passage de la barrière de potentiel du piège sous l'effet du champ électrique appliqué et de la température. Les pièges peuvent être des centres ionisés donneurs d'électrons, dont l'ionisation a été rendue possible par application du champ électrique, des liaisons pendantes, des défauts dans le réseau cristallin [Guillan]. Dans le cas de couches très fines, un courant tunnel entre les deux électrodes métalliques, au travers du diélectrique, peut apparaître. Cette conduction est appelée conduction Fowler-Nordheim.

Dans les couches ferroélectriques oxydes, une grande part des pertes diélectriques est attribuée à la présence de lacunes d'oxygène. Les lacunes d'oxygène sont des sites donneurs d'électrons selon la réaction [Lee]:



Les niveaux électroniques des lacunes d'oxygène sont discrets et localisés dans le haut de la bande interdite du diélectrique. Les électrons générés par les lacunes vont alors pouvoir passer dans la bande de conduction et mener à une conduction électronique. Les lacunes d'oxygène sont principalement créées lors de l'élaboration des couches (dépôt haute température et refroidissement) ; une optimisation des dépôts conduit donc généralement à une diminution des lacunes d'oxygène et une baisse des pertes diélectriques. En particulier, le soin apporté aux interfaces est primordial puisque ces zones sont généralement celles de plus grande concentration en lacunes d'oxygène. Ainsi, la préparation et le choix du substrat ou de l'électrode métallique (nature, diminution de la diffusion chimique, choix des paramètres cristallographiques) s'avèrent très importants. Il est également possible de procéder à des recuits des couches sous air ou sous oxygène, ce qui a pour conséquence de diminuer le nombre de lacunes. Une autre solution peut être d'apporter des charges positives (trous  $\text{h}^+$ ) dans le matériau pour annihiler les électrons créés par les lacunes. Pour cela, on peut doper le matériau par des cations de degré d'oxydation plus élevé (par exemple,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{W}^{5+,6+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  en remplacement de  $\text{Ti}^{4+}$  [Bae]) ou par des ions accepteurs d'électrons ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  [Reymond]).

L'augmentation de la cristallisation des couches minces amène généralement à une augmentation de la constante diélectrique, mais aussi des pertes diélectriques. La cristallisation induit la formation de grains, séparés par des joints de grains. Il est généralement admis que les joints de grains sont des zones de conductivité accrue, de par la

discontinuité cristalline, la présence éventuelle d'impuretés ou de ségrégation de phases secondaires. Plus les grains seront petits, plus la surface des joints de grain sera grande et par conséquent, plus les pertes seront importantes. Cependant, une étude contradictoire fait état de la plus faible conductivité des joints de grain comparativement aux grains dans le cas de couches polycristallines PZT ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TiO}_3$ ) [Gruverman]. Concernant l'influence de la cristallisation des couches, il a également été proposé la formation de micro-zones polaires ("local polar regions") à fortes pertes dans l'état paraélectrique [Kim T.G.]. Par ailleurs, l'obtention de couches texturées, voire épitaxiées, devrait réduire la discontinuité cristallographique entre le substrat (ou l'électrode métallique) et la couche, réduire la surface des joints de grains et donc, mener à une réduction des pertes. C'est ce qui est observé dans la plupart des cas (par exemple, [Rousseau]). D'un autre côté, l'existence d'un ordre dans le plan de la couche provenant de sa croissance épitaxiale pourrait être à l'origine d'une conductivité ionique accrue et donc à une augmentation des pertes diélectriques [Guilloux-Viry].

En ce qui concerne nos couches, il est clair que les pertes diélectriques sont encore largement d'origine extrinsèque, à savoir la présence de nombreux défauts dans les couches. Le principal défaut est la non-homogénéité de certains échantillons (Cf paragraphe III.2.1, Chapitre 3). Il s'en suit pour un même échantillon, au niveau microscopique et macroscopique, des variations chimiques, physiques et structurales entraînant une dispersion des caractéristiques diélectriques :

- variation de la teneur en azote, et donc en oxygène, et une possible non-stœchiométrie en lanthane et titane. Ceci va affecter la nature chimique de la couche, et mener, soit à une dérive de la température de Curie et des caractéristiques diélectriques (si le composé est ferroélectrique), soit à un effet "composite", entre la couche oxynitride et une couche de plus faible constante diélectrique.
- variation de la cristallisation des couches, et ce qui s'en suit de la taille des grains et de l'interface substrat/couche.
- variation de l'épaisseur.

Sachant que certains échantillons sont inhomogènes, il n'est pas facile de mettre en évidence les grandes lignes du comportement des couches  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ . Cependant, nous avons observé sur l'ensemble des couches mesurées une augmentation de la constante diélectrique quand la teneur en azote diminue et quand la qualité cristalline des couches augmente. En basse fréquence, il existe un minimum des pertes diélectriques pour une teneur en azote faible, pour peu que les couches soient correctement cristallisées. En haute fréquence, les

pertes mesurées sont faibles, de l'ordre de quelques pourcents, sans doute en relation avec l'emploi de MgO comme substrat. La couche de plus faibles pertes est la couche épitaxiée, contenant peu ou pas d'azote et très épaisse. Des caractérisations supplémentaires dans le domaine micro-ondes doivent être effectuées pour confirmer, ou infirmer, ces faits.

#### IV.2. Caractéristiques diélectriques de composés oxynitrures

Très peu de publications traitent de la caractérisation diélectrique de céramiques ou couches minces oxynitrures. Concernant les céramiques, une étude a été menée par Y-I Kim sur des oxynitrures  $ABO_2N$  [Kim Y-I 2004]. Selon la nature des cations A et B, diverses valeurs ont été mesurées : la valeur la plus élevée concerne le composé  $BaTaO_2N$  avec  $\epsilon' = 4870$ , alors que  $CaTaO_2N$  est reporté à  $\epsilon' = 30$ . Aucune donnée n'est encore disponible pour le composé  $LaTiO_2N$ . Nous avons tenté de faire des mesures sur des céramiques  $LaTiO_2N$ , mais le manque de densité des pastilles a empêché toute mesure valide. Nous avons par contre reporté les caractéristiques diélectriques, en fréquence et en température, de pastilles oxydes  $LaTiO_{3,5}$ , avec, par exemple,  $\epsilon' = 55$  et  $\tan\delta = 1,6 \cdot 10^{-3}$  à 100 kHz (température ambiante) [Fasquelle 2005]. Sur couche mince  $LaTiO_{3,5}$  polycristalline déposée sur substrat Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si, Y-J Song a mesuré une constante diélectrique  $\epsilon' = 45$  et des pertes  $\tan\delta = 4 \cdot 10^{-2}$  à 100 kHz (température ambiante) [Song S.N.]. Nos valeurs de  $\epsilon'$  et les siennes sont plutôt faibles et augurent assez mal d'un comportement ferroélectrique du matériau, pourtant reporté sur monocristal [Nanamatsu]. En ce qui concerne les couches minces oxynitrures, les valeurs reportées sont peu nombreuses. Sur couches  $SrTiO_3$ , on note une augmentation de la constante diélectrique  $\epsilon'$  de 75 à 85, et une diminution des pertes  $\tan\delta$  de 0,018 à 0,005 (1 kHz) quand on dope les couches avec de l'azote [Kohara]. Sur couches oxynitrures Zr-Sn-Ti-O-N, une valeur  $\epsilon' = 55$  a été mesurée (température ambiante, 100 kHz), supérieure à celle d'une couche de l'oxyde parent [Lu]. Ces valeurs restent cependant très faibles, et sont éloignées des nôtres. Nos résultats se rapprochent de ceux obtenus sur une couche mince  $BaTaO_2N$  épitaxiée sur substrat  $SrRuO_3/SrTiO_3$  [Kim Y-I 2007]. La constante diélectrique est  $\epsilon' = 200$  avec des pertes  $\tan\delta = 0,2$  (température ambiante, 100 kHz). Cet échantillon présente des caractéristiques structurales et diélectriques très similaires à celles de notre deuxième série d'échantillons basse fréquence.

N. Kohara propose deux mécanismes expliquant des caractéristiques améliorées dans le cas de couches  $SrTiO_3$  dopées à l'azote [Kohara] :

- l'azote en dopage prendrait la place d'une lacune d'oxygène

- l'azote augmenterait la cristallisation et l'homogénéité chimique des couches

Dans les deux cas, le nombre de lacunes d'oxygène serait réduit, ce qui limiterait les niveaux donneurs d'électrons et donc les pertes diélectriques. Il souligne que si le pourcentage en azote excède 5 % at., la couche se dégrade et ses caractéristiques diélectriques chutent.

Y-I Kim a proposé que l'augmentation de la constante diélectrique dans les composés céramiques oxynitrides obtenus par substitution couplée des cations et des anions soit due à l'introduction dans le réseau d'ions plus polarisables, tels  $Ta^{5+}$  et  $N^{3-}$  [KimY-I 2004]. De plus, l'azote ayant une électronégativité plus faible que l'oxygène, la covalence de sa liaison avec les cations 3d (Ti, Ta) est renforcée, ce qui pourrait augmenter les déplacements de ces derniers dans leur distorsion Jahn-Teller et être à l'origine d'une ferroélectricité dans ces composés. Il propose même que les oxynitrides perovskites se comportent comme des ferroélectriques relaxeurs, c'est-à-dire que l'occupation aléatoire de l'azote et de l'oxygène sur les sites anioniques soit à l'origine d'un désordre de la distribution des octaèdres  $BO_6$ , lui-même générant une hétérogénéité chimique et structurale microscopique, similaire à celle observée dans les relaxeurs oxydes. Par ailleurs, sur les composés  $BaTaO_2N$  et  $SrTaO_2N$ , il reporte des conductivités électriques faibles, ce qui les rend isolants ( $\sigma \sim 10^{-5}$  S/m, température ambiante), mais cependant de plusieurs ordres de grandeurs supérieures à celles des parents oxydes. Cette conductivité accrue dans les oxynitrides peut tout simplement s'expliquer par la diminution du band-gap lors du remplacement de l'oxygène par l'azote. Les pertes associées sont alors de nature intrinsèque. Les pertes diélectriques globales sont grandes, aux alentours de 0,2 (1 MHz), et sont essentiellement de nature extrinsèque, en raison de la faible densité des céramiques étudiées. Une diminution des pertes est espérée dès lors qu'une densification des pastilles sera obtenue.

Pour nos couches  $LaTiO_xN_y$ , nous avons effectivement mesuré des conductivités grandes, supérieures à celles obtenues sur des couches ferroélectriques oxydes [Fasquelle 2003]. Les couches à forte teneur en azote, et donc de band-gap petit, ne sont pas appropriées pour des applications électroniques faibles pertes. Cependant, en basse fréquence, nous avons observé un minimum des pertes pour une teneur en azote *non-nulle*. Il est donc tout à fait possible que la substitution d'une partie de l'oxygène par de l'azote soit à l'origine d'une diminution des lacunes d'oxygène, responsables du courant de fuite. Cependant, il ne faut pas oublier que la teneur en azote des couches est en forte corrélation avec leur qualité cristalline et donc que les couches à faible teneur en azote sont *aussi* les mieux cristallisées, c'est à dire celles qui présentent un nombre de défauts réduit. Il nous faut maintenant déterminer les caractéristiques diélectriques de couches texturées à forte teneur en azote (par exemple celles

de la série à %N<sub>2</sub> = 71, paragraphe III.3, chapitre 3) et de couches polycristallines à faible teneur en azote.

Y-I Kim a également reporté une conductivité élevée du composé céramique BaNbO<sub>2</sub>N, menant à un comportement métallique. Ceci pourrait s'expliquer par la réduction partielle du niobium du degré d'oxydation Nb<sup>5+</sup> à Nb<sup>4+</sup>, processus générant, du côté anionique, des lacunes et donc des électrons selon des réactions telles que (19). Dans notre cas, un mécanisme similaire peut être envisagé puisque le titane peut passer du degré d'oxydation Ti<sup>4+</sup> à Ti<sup>3+</sup> et qu'il existe le composé LaTiO<sub>3+δ</sub>, conducteur à température ambiante, pratiquement isostructural à LaTiO<sub>2</sub>N. Cependant, comme nous l'avons déjà mentionné, les couches LaTiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> étudiées dans ce manuscrit ne présentent pas de couleur noire ou grise, typique du composé conducteur LaTiO<sub>3+δ</sub>. Nous n'excluons, cependant, pas la présence de régions microscopiques de phases conductrices LaTiO<sub>3+δ</sub>, responsables de la conductivité élevée mesurée sur certaines zones des échantillons.

En fin de compte, on peut se demander pourquoi les composés oxynitrides offrent des constantes diélectriques si élevées puisque certains d'entre eux appartiennent à des groupes d'espace centrosymétriques et que généralement les constantes diélectriques élevées (de l'ordre de plusieurs centaines) sont obtenues sur matériaux ferroélectriques et donc non-centrosymétriques. Dans les composés oxynitrides BaTaO<sub>2</sub>N, des calculs selon la théorie fonctionnelle de densité ont mis l'accent sur un possible décalage des atomes d'azote N et d'oxygène O vers l'atome de tantale Ta [Fang], menant à des longueurs de liaison différentes. Ce mécanisme conduit à l'existence de différents types d'octaèdres Ta(O,N)<sub>6</sub>, thermodynamiquement stables (l'occupation anionique O/N reste aléatoire). Ces distorsions locales ne sont pas corrélées à longue distance, ce qui conserve le groupe centrosymétrique, mais permettent néanmoins la création de moments dipolaires fortement polarisables menant aux constantes diélectriques élevées mesurées. Ce concept a été soutenu par de récentes expériences de spectroscopie d'absorption de rayons X (EXAFS) sur structure fine de BaTaO<sub>2</sub>N [Ravel]. Ces phénomènes peuvent exister dans le composé LaTiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> et expliquer les valeurs élevées des constantes diélectriques mesurées sur nos couches. Les valeurs que nous mesurons sont même suffisamment élevées pour envisager LaTiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> comme un matériau ferroélectrique.

## V. CONCLUSION

Les résultats des études diélectriques en radio-fréquence et en micro-onde ont mis en évidence le potentiel des couches minces oxynitrides  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  pour des applications électroniques large fréquence. Nous avons montré la possibilité de synthétiser des couches de constantes diélectriques élevées (par exemple,  $\epsilon' \sim 150$ ) avec des pertes faibles (par exemple,  $\sim 1\%$ ). Ces caractéristiques sont obtenues pour des couches texturées ou épitaxiées présentant des teneurs en azote modérées. Les résultats montrent l'importance de la cristallinité dans l'amélioration des propriétés diélectriques. Nous avons relevé une accordabilité proche de 60 % avec un champ électrique faible ( $+ 50 \text{ kV/cm}$ ) ; cependant, l'étude doit se poursuivre pour réduire les pertes. Dans les couches oxynitrides, la diminution des pertes diélectriques perovskites pourrait provenir de la diminution du nombre des lacunes anioniques quand on substitue l'oxygène par l'azote, lacunes étant en partie responsables du mouvement des porteurs de charges observé dans les matériaux oxydes.

Avec les couches oxynitrides, il pourrait donc être possible de remédier aux deux inconvénients majeurs des couches ferroélectriques oxydes, à savoir des pertes diélectriques et des champs d'application élevés.

## BIBLIOGRAPHIE

- [Alkoy] E.M. Alkoy, T. Shiosaki *Thin Solid Films* 516 (2008) 4002.
- [Astafiev] K.F. Astafiev, A.K. Tagantsev, N. Setter, *J Appl. Phys.* 97 (2005) 014106.
- [Auciello] O. Auciello, J. F. Scott, R. Ramesh, *Physics Today* 51 (1998) 22.
- [Bae] J.C. Bae, S.S. Kim, E.K. Choi, T.K. Song, W-J. Kim, Y-I. Lee, *Thin Solid Films* 472 (2005) 90.
- [Chang] W. Chang, S. W. Kirchoefer, J. M. Pond, J. S. Horwitz, L. Sengupta, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 1528.
- [Combes] P.F. Combes, *Micro-ondes, tome 2, Circuits Passifs, Propagation, Antennes, Cours et Exercices*, Dunod - 26/04/1997.
- [Dawber] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott, *Rev. of Modern Phys.* 77 (2005) 1083.
- [Dimos] D.Dimos, C.H. Mueller, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 28 (1998) 397.
- [Duclère] Thèse Jean René Duclère Université de Rennes 1 (2003).
- [Fang] C.M. Fang, G.A. de Wijs, E. Orhan, G. de With, R.A. de Groot, H.T. Hintzen, R. Marchand, *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003) 281.
- [Fasquelle 2003] Thèse Didier Fasquelle, Université du Littoral Côte d'Opale (2003).
- [Fasquelle 2005] D.Fasquelle, J.C.Carru, L.Le Gendre, C.Le Paven, J.Pinel, F.Cheviré, R.Marchand, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2085.
- [Fu] C. Fu, W. Cai, H. Chen, S. Feng, F. Pan, C. Yang, *Voltage tunable Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> thin films and coplanar phase shifters*, *Thin Solid Films* 516 (2008) 5258.
- [Gevorgian] S. Gevorgian, L.J.P. Linnér and E.L. Kollberg, *IEEE Transactions on microwave theory and techniques* 43 (1995) 772.
- [Gruverman] A. Gruverman, H. Tokumoto, A.S. Prakash, S. Aggarwal, B. Yang, M. Wuttig, R. Ramesh, O. Auciello, T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 3492.
- [Guillan] Thèse Julie Guillan, Université Grenoble I (2005).
- [Guilloux-Viry] M. Guilloux-Viry, J.R. Duclere, A. Rousseau, A. Perrin, D. Fasquelle, J.C. Carru, E. Cattan, C. Soyern D. Remiens, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 114102.
- [Hu] W. Hu, C. Yang, W. Zhang, G. Liu, , *Ceram. Intern.*33 (2007) 1299.
- [Im] J. Im, O. Auciello, P.K. Baumann, S.K. Streiffer, D.Y. Kaufman, A.R. Krauss, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 625.
- [Jain] M. Jain, S. B. Majumder, R. S. Katiyar, F. A. Miranda, F. W. Van Keuls, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 1911.

- [Jiwei] Z. Jiwei, S. Bo, Y. Xi, Z. Liangying, *Mat. Res. Bull.* 39 (2004) 1599.
- [Kassem 2007] H. Kassem, V. Vigneras, Guillaume Lunet, *Integrated Ferroelectrics* 94 (2007) 82.
- [Kassem2008] H. Kassem, A. Ziani, V. Vigneras, G. Lunet, C. Le Paven-Thivet, L. Le Gendre, F. Tessier, *Proceeding of IEEE EuMC* (2008) p.1362.
- [KimT.G.] T.G. Kim, J. Oh, T. Moon, Y. Kim, B. Park, Y-T Lee, S. Nam, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 682.
- [KimY-I2004] Y.-I. Kim, P.M. Woodward, K.Z. Baba-Kishi, C.W. Tai, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1267.
- [KimY-I2007] Y.-I. Kim, W. Si, P.M. Woodward, E. Sutter, S. Park, T. Vogt, *Chem. Mater.* 19 (2007) 618.
- [Kim] J.K. Kim, S.S. Kim, W.J. Kim, T.G. Ha, *Mat. Lett.* 60 (2006) 2322.
- [Kohara] N. Kohara, T. Sawada, M. Kitawa, T. Uenoyama, *European Patent* 1078998A2, 28 (2001).
- [Laur] Thèse Vincent Laur, Université de Bretagne Occidentale (2008).
- [Lee] S.-J. Lee, S.-E. Moon, M.-H. Kwak, Y.-T. Kim, H.-C. Ryu, S.-K. Han, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 2133.
- [Lee] S.Y. Lee, T.Y. Tseng, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1797.
- [Lu] X.B. Lu, Z.G. Liu, *J. Elec. Mat.* 30 (2001) 554-557.
- [Marchand] R. Marchand, Y. Laurent, J. Guyader, P. L'haridon, P. Verdier, *J. Eur. Ceram. Soc.* 8 (1991) 197.
- [Mascot] M. Mascot, D. Fasquelle, G. Velu, A. Ferri, R. Desfeux, L. Courcot, J.-C. Carru, *Ferroelectrics* 362 (2008) 79.
- [Melle] Thèse Samuel Melle, Université Toulouse (2005).
- [Moon] S.-E. Moon, E.-K. Kim, M.-H. Kwak, H.-C. Ryu, Y.-T. Kim, K.-Y. Kang, S.-J. Lee, W.-J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 2166.
- [Moussavou] Thèse Arnaud-Gides Moussavou, Université de Rennes 1 (2008).
- [Nanamatsu ] S. Nanamatsu, M. Kimura, S. Matsushita, N. Yamada, *Ferroelectrics* 8 (1974) 511.
- [Ravel] B. Ravel, Y.-I. Kim, P.M. Woodward, C.M. Fang, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 184121.
- [Reymond] Thèse Vincent Reymond, Université de Bordeaux 1 (2004).
- [Rousseau] A. Rousseau, V. Laur, S. Deputier, V. Bouquet, M. Guilloux-Viry, G. Tanne, P. Laurent, F. Huret, A. Perrin, *Thin Solid Films* 515 (2008) 4882.

- [Rousseau] Thèse Anthony Rousseau, Université de Rennes 1 (2005).
- [Schafranek] R. Schafranek, A. Gieré, A. G. Balogh, T. Enz, Y. Zheng, P. Scheele, R. Jakoby, A. Klein, *J. Euro. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1433.
- [Setter] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, A. K. TagansteV, D. V. Taylor, T. Yamada, S. Streiffier, *J Appl. Phys.* 100 (2006) 051606.
- [Simões] A. Z. Simões, A. Ries, C. S. Riccardi, A. H. M. Gonzalez, E. Longo, J. A. Varela, *J. of Appl. Phys.* 100 (2006) 074110.
- [Simon] Q. Simon, V. Bouquet, W. Peng, J.-M. Le Floch, F. Houdonougbo, S. Députier, S. Weber, A. Dauscher, V. Madrangeas, D. Cros, M. Guilloux-Viry, *Thin Solid Films* 517 (2009) 5940.
- [Sinnamon] L. J. Sinnamon, M. M. Saad, R. M. Bowman, J. M. Gregg, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 703.
- [Song S.N.] S.N. Song, J.W. Zhai, X. Yao, *J Electroceram.* 21 (2008) 649.
- [Song Y-J.] Thèse Y-J Song, Faculty of the Virginian Polytechnic Institute and State University (1998).
- [Tagantsev] A.K. Tagantsev, VO. Sherman, K.F. Astafiev, J. Venkatesh, N. Setter, *J Electroceram.* 11 (2003) 5.
- [Wang] X. Wang, X. Yao, H. Ishiwara, *Mat. Sci. Eng. B* 137 (2007) 278.
- [Yun] K.Y. Yun, D. Ricinschi, T. Kanashima, M. Okuyama, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 192902.
- [Zafar] S. Zafar, R. E. Jones, B. Jiang, B. White, P. Chu, D. Taylor, S. Gillespie, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 175.
- [Zhang] X.D. Zhang, X.J. Meng, J.L. Sun, T. Lin, J.H. Ma, J.H. Chua, D.Y. Kwon, Bog G. Kim, *J.of Crystal Growth* 310 (2008) 783.
- [Zhu] X. Zhu, S. Lu, H.L.W. Chan, C.L. Choy, K.H. Wong, *Appl. Phys.A* 76 (2003) 225.

# Chapitre 5

Couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  :  
Propriétés photocatalytiques  
sous lumière visible



|  |            |
|--|------------|
| <b>I. L'HYDROGENE, COMBUSTIBLE DU 21<sup>EME</sup> SIECLE</b>  | <b>149</b> |
| <b>I.1. L'hydrogène au cœur d'un processus éco-responsable</b>   | <b>150</b> |
| <b>I.2. L'hydrogène comme vecteur énergétique</b>  | <b>151</b> |
| <b>II. PRODUIRE DE L'HYDROGENE PAR PHOTOLYSE DE L'EAU</b>  | <b>152</b> |
| <b>II.1. Principe</b>  | <b>152</b> |
| <b>II.2. Verrous technologiques</b>  | <b>155</b> |
| <b>II. 3. Photocatalyseurs pour la production d'hydrogène par photocatalyse</b>                              | <b>156</b> |
| II.3.1. Oxyde $TiO_2$  | 157        |
| II.3.2. Autres oxydes  | 158        |
| II.3.3. Composés non-oxydes  | 159        |
| II.3.3.1. Sulfures / oxysulfures   | 160        |
| II.3.3.2. Nitrures / oxynitrures   | 160        |
| II.3.4. Photocatalyseurs en couches minces   | 161        |
| <b>III. CELLULE PHOTO-ELECTROCHIMIQUE (PEC)</b>  | <b>162</b> |
| <b>III.1. Principe</b>   | <b>162</b> |
| <b>III.2. Physique des jonctions semiconducteur – électrolyte</b>  | <b>163</b> |
| III.2.1. Interface SC - Electrolyte  | 163        |
| III.2.2. Interface SC - Electrolyte avant contact (sous obscurité)   | 165        |
| III.2.3. Interface SC - Electrolyte sous obscurité   | 165        |
| III.2.4. Interface SC - Electrolyte sous lumière   | 166        |
| III.2.5. Interface SC - Electrolyte sous lumière et polarisation   | 167        |
| <b>III.3. Dispositif photoélectrochimique expérimental</b>   | <b>168</b> |
| III.3.1. Schéma de principe de la PEC utilisée   | 168        |
| III.3.2. Préparation des électrodes  | 169        |
| III.3.3. Préparation et dépôt des colloïdes $IrO_2$  | 169        |
| III.3.4. Mesures photo-électrochimiques  | 170        |
| <b>IV. CARACTERISTIQUES PHOTOCATALYTIQUES SOUS LUMIERE VISIBLE DE COUCHES MINCES <math>LaTiO_xN_y</math></b> | <b>170</b> |
| <b>IV.1. Couches minces <math>LaTiO_xN_y</math></b>  | <b>170</b> |
| <b>IV.2. Caractéristiques photo-électrochimiques des couches minces <math>LaTiO_xN_y</math></b>              | <b>174</b> |
| IV.2.1. Photoréponse des couches $LaTiO_xN_y$ dans la solution de $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$              | 174        |
| IV.2.2. Photoréponse des couches $LaTiO_xN_y$ dans la solution de $Na_2SO_4$                                 | 176        |
| IV.2.3. Photoréponse des couches $IrO_2/LaTiO_xN_y$ dans la solution de $Na_2SO_4$                           | 177        |
| IV.2.4. Stabilité des couches minces $LaTiO_xN_y$ dans les électrolytes                                      | 177        |
| IV.2.5. Influence de la longueur d'onde  | 178        |
| IV.2.6. Potentiel de bande plate en fonction du pH   | 179        |
| IV.2.7. Traitement des couches $LaTiO_xN_y$ sous flux d'ammoniac $NH_3$                                      | 181        |
| <b>V. DISCUSSION</b>   | <b>183</b> |
| <b>VI. PERSPECTIVES</b>  | <b>185</b> |
| <b>BIBLIOGRAPHIE</b>   | <b>187</b> |



Dans ce chapitre, nous allons évaluer le potentiel photoélectrochimique des couches minces oxynitrides  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  sous irradiation de lumière visible, en vue de leur utilisation dans le processus de production de dihydrogène par décomposition de l'eau (water splitting). Après avoir évoqué les enjeux économiques et environnementaux motivant la recherche d'une solution énergétique alternative et compatible avec les besoins du 21<sup>ème</sup> siècle, nous présenterons le principe du stockage de l'énergie lumineuse par photocatalyse et un aperçu des avancées récentes sur ce thème. Le cahier des charges de l'élément clé du dispositif, le photocatalyseur, nous conduira à la sélection de composés oxynitrides originaux dans le système  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ . Les performances photocatalytiques en oxydoréduction de l'eau de ces couches minces oxynitrides, pour différents états de cristallisation et différentes teneurs en azote, seront évaluées sous irradiation de lumière visible ( $\lambda > 420\text{nm}$ ).

## **I. L'HYDROGENE, COMBUSTIBLE DU 21<sup>EME</sup> SIECLE**

Les effets sensibles du réchauffement climatique, un prix moyen du baril de pétrole fluctuant entre 33 et 146 US\$ (entre juillet 2008 et juin 2009), une estimation difficile des réserves de carburants fossiles réellement exploitables et la montée en puissance de la demande d'énergie de pays comme l'Inde ou la Chine sont autant d'éléments qui imposent à notre société de changer radicalement ses modes de production d'énergie. Il faut s'orienter rapidement vers une solution énergétique alternative à celle fournie par la combustion des hydrocarbures. Le cahier des charges est complexe et doit prendre en compte les éléments suivants :

- disponibilité de la source d'énergie et des matières premières impliquées dans le processus.
- impact environnemental faible au regard du réchauffement climatique (non production de  $\text{CO}_2$ )
- compatibilité de la forme d'énergie produite ou stockée avec les systèmes d'exploitation (moteurs) ou de stockage (piles) existants ou en développement.
- passage à une production massive dans un délai de moins de 10 ans
- coût

Peu de solutions émergent de cette combinaison complexe de contraintes. Parmi celles-ci, la plus prometteuse est la conversion puis le stockage de l'énergie solaire en énergie chimique, stockée dans le di-hydrogène sous la forme de l'énergie de la liaison H-H.

## I.1. L'hydrogène au cœur d'un processus éco-responsable

L'énergie solaire reçue par la terre est de  $1,75 \cdot 10^{17}$  joules par seconde ou encore  $1,5 \cdot 10^{18}$  kWh par an. La consommation mondiale d'énergie était, pour l'année de référence 2000, de l'ordre de  $10^{14}$  kWh, soit 15 000 fois moins que l'énergie solaire reçue par la terre hors atmosphère en un an. Bien sûr, il s'agit d'une source d'énergie intermittente (alternance jour/nuit) et inégalement répartie en intensité à la surface de la planète. Vue depuis la France métropolitaine ( $550\,000 \text{ km}^2$ ), l'énergie incidente exploitable est d'environ  $1\,000 \text{ kWh/m}^2/\text{an}$ , ce qui, comparé à notre consommation nationale annuelle en énergie ( $2 \cdot 10^{12}$  kWh), démontre l'énorme potentiel disponible. Par exemple, la surface des bâtiments en France ( $10\,600 \text{ km}^2$ ) reçoit 5 fois en énergie lumineuse l'équivalent du besoin en énergie de la France. Le challenge est donc de capter puis de convertir cette énergie photonique en un vecteur énergétique exploitable à la demande à la fois dans le temps et dans l'espace. Plusieurs solutions existent (des plus simples aux plus complexes) pour utiliser cette énergie gratuite :

- modularité des ouvertures vitrées des bâtiments pour couvrir les besoins d'éclairage en journée
- production d'eau chaude sanitaire par Plancher Solaire Direct (PSD), dispositif incluant un mur de capteurs solaires réalisant l'échange thermique vers un fluide caloporteur alimentant un plancher chauffant et ou un ballon d'eau chaude.
- conversion thermodynamique de l'énergie lumineuse en énergie électrique (concentration du flux lumineux par jeux de miroirs et disques paraboliques permettant la production de vapeur à haute pression qui est ensuite turbinée). Cette technologie est très tributaire des conditions climatiques et est difficilement intégrable aux bâtiments de petite taille.
- conversion photovoltaïque de l'énergie lumineuse en énergie électrique, les photons incidents, d'énergie suffisante, frappent la surface d'un semi-conducteur et vont générer des paires électrons-trous. Afin d'éviter la recombinaison stérile de ces deux espèces, les électrons et les trous sont séparément drainés de part et d'autre d'une jonction PN créant ainsi une différence de potentiel exploitable et sa conversion en courant électrique. Cette technologie alimente une industrie en constant développement (taux de croissance important, abaissement du prix de revient du kW/h produit, amélioration de l'efficacité et de la durée de vie des cellules). Cette filière technologique ne résout cependant pas les problèmes de stockage et de mobilité de l'énergie produite.

Parmi les autres filières innovantes, la voie Photo-Électro-Chimique (PEC) est très prometteuse, car elle réalise en une seule étape, à la fois la conversion et le stockage de l'énergie solaire. La cellule PEC réalise par irradiation de la surface d'un semi-conducteur photoactif (le photocatalyseur) l'électrolyse de l'eau. Cette transformation de l'eau en ces corps simples correspond en fait à un piégeage de l'énergie lumineuse dans les liaisons chimiques des produits formés lors de la réaction (1) :



L'énergie photonique initiale est stockée, en partie, sur les niveaux électroniques du dihydrogène et peut être exploitée via la réaction inverse de synthèse de l'eau (pile à combustible). Dans ce processus, les produits impliqués (eau, dioxygène et dihydrogène) ne contribuent pas à l'effet de serre ; par ailleurs, l'eau (matière première) est disponible en quantité. De plus, les dispositifs de type "pile à combustible" sont déjà très au point et industriellement positionnés dans l'industrie automobile notamment.

## **I.2. L'hydrogène comme vecteur énergétique**

Le di-hydrogène n'est qu'un vecteur énergétique et non une source d'énergie. Le "H<sub>2</sub> carburant" est un produit de synthèse. Les modes actuels de production du di-hydrogène peuvent être classés en fonction de la nature de la ressource énergétique qu'ils engagent. Les voies impliquant les hydrocarbures (reformage du gaz naturel, des produits pétroliers, craquage du méthanol, du naphta,...) nécessitent un apport continu d'énergie et induisent, outre la consommation de carburants fossiles, la production de gaz à effet de serre. Le di-hydrogène peut également être produit lors de la fabrication du di-chlore et de la soude à partir de solutions salines. Enfin, la voie électrique, via l'électrolyse de l'eau, est encore actuellement non rentable car associée à une consommation d'énergie électrique élevée. L'électrolyse est réalisée à l'aide d'une solution aqueuse de potasse KOH (de 25 à 40 % en concentration), en utilisant une eau la plus pure possible (filtration sur charbon actif et déminéralisation totale par résines échangeuses d'ions).

L'utilisation du dihydrogène comme vecteur énergétique permettra de résoudre une partie du défi écologique de ce début de siècle. Cette alternative aux hydrocarbures n'est au bilan satisfaisante que si la production de dihydrogène elle-même intègre la conversion d'une énergie renouvelable et un coût de production réaliste. Par comparaison avec les procédés présentés, seule la photolyse de l'eau sous lumière visible répond à cette problématique en convertissant l'énergie solaire en énergie chimique stockable.

## II. PRODUIRE DE L'HYDROGENE PAR PHOTOLYSE DE L'EAU

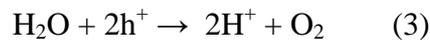
### II.1. Principe

Un dispositif photocatalytique illuminé par de la lumière solaire peut décomposer l'eau en dihydrogène et dioxygène. Un tel système emploie un matériau semi-conducteur photoactif (le photocatalyseur) immergé dans un électrolyte aqueux ou de l'eau. Trois étapes principales sont mises en jeu :

- absorption d'un photon du domaine visible par le photocatalyseur et création d'une paire électron trou.
- réduction des ions  $H^+$  par les électrons photo-générés et production de dihydrogène :



- oxydation de l'eau par les trous photo-générés et production de dioxygène :



La Figure 5.1 illustre la première étape du processus. En première lecture, il apparaît clairement que l'énergie des photons incidents doit être supérieure au band-gap du photocatalyseur pour générer une paire électron-trou. D'autre part, les positions en énergie des porteurs de charge créés ( $e^-$  et  $h^+$ ), respectivement dans la bande de conduction et la bande de valence du semi-conducteur, doivent être compatibles avec la position des potentiels d'oxydoréduction de l'eau. Le bas de la bande de conduction du photocatalyseur doit se situer au dessus de 0 V (potentiel du couple  $H^+/H_2$ ) pour que la réaction (2) de réduction impliquant l'électron photoexcité soit thermodynamiquement possible. De la même façon, il faut que le haut de la bande de valence soit en dessous du -1,23 V (potentiel du couple  $H_2O/O_2$ , pH = 0), pour que la réaction (3) d'oxydation de l'eau soit thermodynamiquement réalisable. Il faut également noter que la position des potentiels des couples  $H^+/H_2$  et  $O_2/H_2O$  dépend du pH (Figure 5.2). Le choix du photocatalyseur est donc primordial

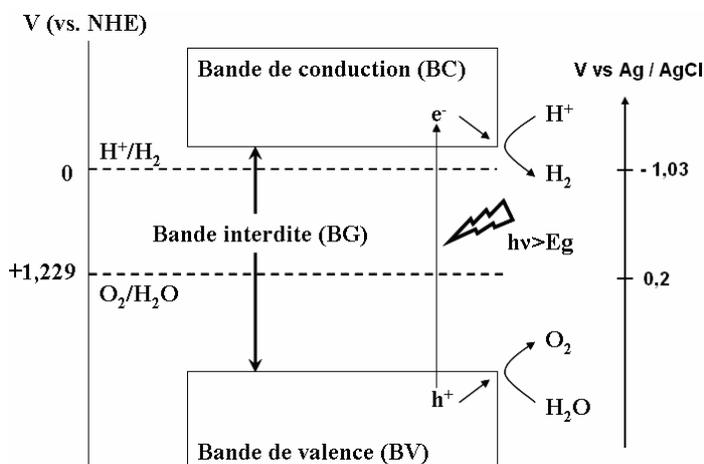


Figure 5.1. Schéma de principe de la réaction complète de la décomposition de l'eau en photocatalyse hétérogène.

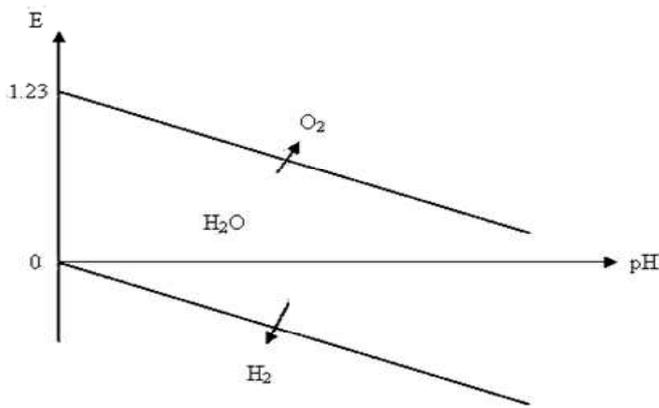


Figure 5.2. Diagramme Potentiel - pH de l'eau.

A cet aspect purement thermodynamique s'ajoute un aspect cinétique non négligeable. En effet, les cinétiques des réactions impliquant les couples  $H^+/H_2$  et  $O_2/H_2O$  dépendent largement de la nature de la surface réactionnelle. Ainsi, le couple  $H^+/H_2$  est dit rapide sur une électrode de platine (densité de courant de l'ordre de  $10^{-3} \text{ A.cm}^2$ ) mais lent sur une électrode au mercure ( $10^{-12,3} \text{ A.cm}^2$ ) [Sarrazin]. Ceci peut se comprendre comme une surtension (notée  $\eta$ ) à appliquer au-delà du strict potentiel thermodynamique pour observer réellement un dégagement gazeux associé à une vitesse réactionnelle élevée. La cinétique de production d' $H_2$  dépend donc de la surface où a lieu la réaction. Il peut donc se révéler astucieux de délocaliser les réactions de production de dihydrogène et de dioxygène sur des sites réactionnels différents (les co-catalyseurs), plus efficaces que la surface elle-même du photocatalyseur. Cette séparation des espèces permettra également de limiter la recombinaison des charges et augmentera leur utilisation dans les réactions de photolyse de l'eau.

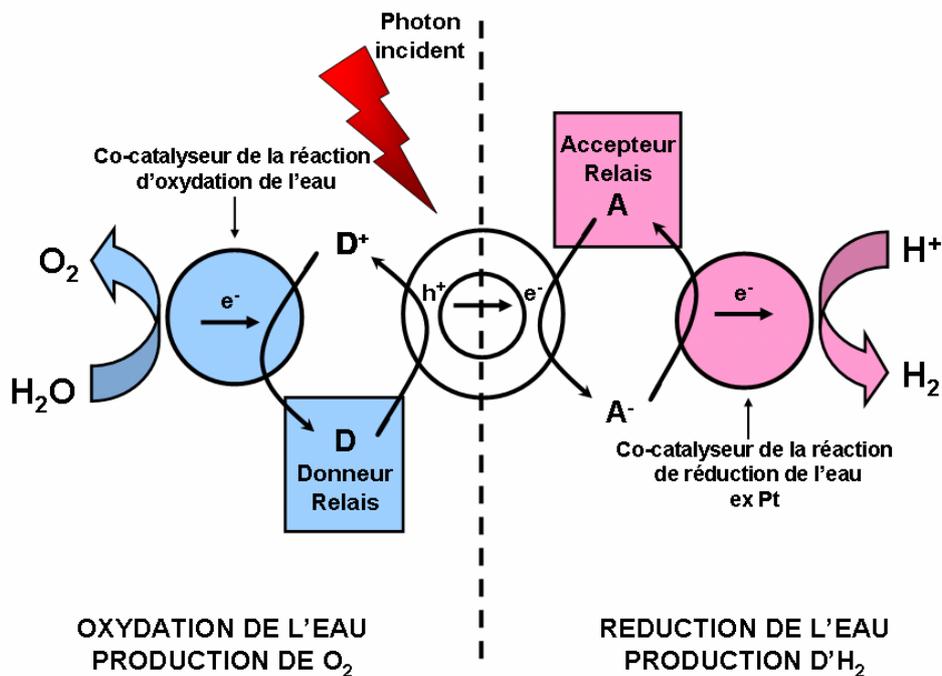


Figure 5.3. Chaîne réactionnelle complexe de la photolyse de l'eau.

On peut également utiliser des oxydants et/ou des réducteurs relais capables de consommer très rapidement la paire  $e^-/h^+$  photogénérée. Les espèces issues de ces réactions transitoires servent alors de partenaires aux couples  $H^+/H_2$  et  $O_2/H_2O$  et sont régénérées in situ par les réactions d'oxydoréduction de l'eau. L'ensemble de cette chaîne réactionnelle est résumé dans la Figure 5.3.

On peut noter également l'emploi de composés colorants (nommés sensibilisateurs) permettant d'augmenter l'absorbance du photocatalyseur dans le visible.

Bien sûr, des chaînes plus simples peuvent être étudiées (absence de couples relais ou de cocatalyseurs) afin de sonder plus rapidement les potentialités des photocatalyseurs. On peut aussi volontairement limiter l'étude à l'un ou l'autre des deux sous systèmes (oxydation de l'eau ou réduction de l'eau) ; il suffit de remplacer, par exemple, le donneur d'électrons relais par un donneur sacrificiel si l'étude ne porte que sur l'optimisation de photoproduction de dihydrogène (Figure 5.4). Ce donneur sacrificiel, introduit en excès, est consommé à volonté (l'espèce oxydée de ce couple s'accumule dans la solution). Ceci peut notamment permettre d'étudier séparément l'influence d'un cocatalyseur (nature, état de dispersion) ou de l'accepteur relais sur le rendement de la production d'hydrogène. Les principaux donneurs et accepteurs sacrificiels sont donnés dans le Tableau 5.1.

| Composé                                       | Fonction  | Référence                 |
|---|-----------|---------------------------|
| diethanolamine                                | donneur   | [Sreethawong2009a]        |
| EDTA  | donneur   | [Sreethawong2009a]        |
| Na <sub>2</sub> S                             | donneur   | [del Valle]               |
| Acide oxalique                                | donneur   | [Yan]                     |
| Méthanol                                      | donneur   | [Ni]                      |
| CN <sup>-</sup>                               | donneur   | [Ni]                      |
| Ethanol                                       | donneur   | [Ni]                      |
| Acide lactique                                | donneur   | [Ni]                      |
| Ce <sup>4+</sup> / Ce <sup>3+</sup>           | donneur   | [Bamwenda2001]            |
| IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / I <sup>-</sup> | donneur   | [Abe, Sayama2002, Lee K.] |
| Ag <sup>+</sup>                               | accepteur | [Bae]                     |

Tableau 5.1. Principaux donneurs et accepteurs sacrificiels pour la photolyse de l'eau.

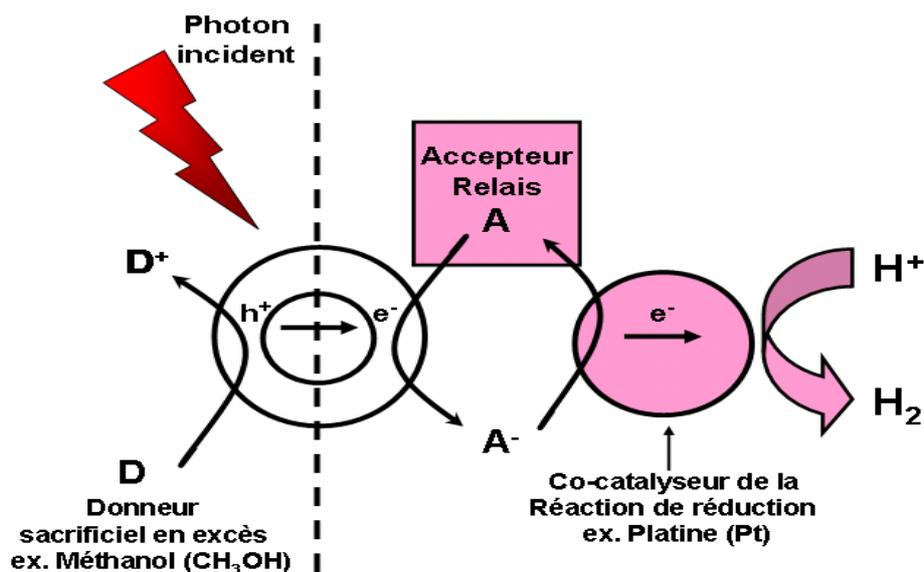


Figure 5.4. Schéma réactionnel de la photoproduction de dihydrogène en présence d'un donneur sacrificiel.

Cette notion de mécanisme d'engrenage de la chaîne réactionnelle de la photocatalyse met en évidence que c'est bien le maillon le plus lent qui impose sa vitesse à l'ensemble. Ainsi chaque étape doit être optimisée car bien souvent l'expérimentateur ne voit que la vitesse d'ensemble du système (densité de courant ou quantité de gaz produit) sans être toujours capable de définir le rouage le plus lent de ce mécanisme.

## II.2. Verrous technologiques

Le photocatalyseur est l'élément central du dispositif. La Figure 5.5 illustre la problématique majeure du choix du matériau issu d'un cahier des charges simplifié. Le photocatalyseur de la réaction de photolyse de l'eau sous lumière visible se doit de présenter au moins les caractéristiques suivantes :

- un band-gap adapté au domaine du visible
- une position du haut de la bande de valence et du bas de la bande de conduction compatible avec le diagramme potentiel-pH de l'eau
- une stabilité chimique satisfaisante en fonctionnement

Bien sûr un cahier des charges plus complet devra intégrer des éléments comme la non-toxicité des éléments impliqués, le coût et la disponibilité des matériaux, et leur adaptabilité à des dispositifs de grande taille.

Les performances attendues par la communauté pour un dispositif en fonctionnement sont :

- une largeur de la band-gap dans la gamme [2 - 2,5] eV.
- une efficacité de 10 % du processus de conversion chimique.
- une durée de vie de l'ordre de 1000 heures.

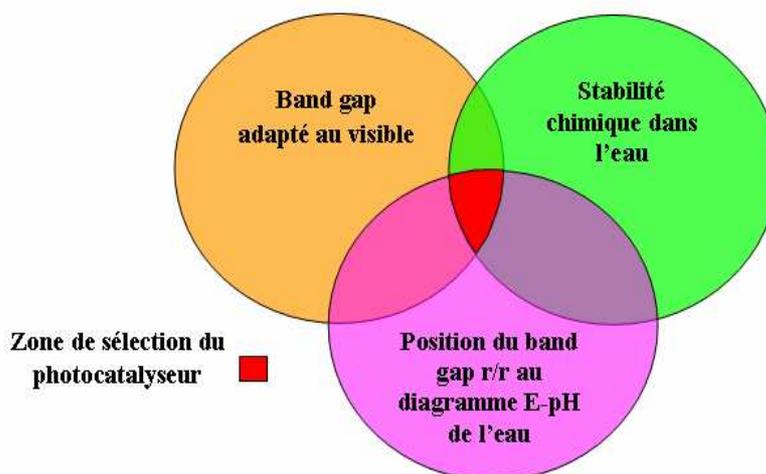


Figure 5.5. Critères de choix du matériau photocatalyseur.

### II. 3. Photocatalyseurs pour la production d'hydrogène par photocatalyse

Durant quatre décennies, la photocatalyse pour la dissociation de l'eau (water splitting) sous irradiation solaire a été très largement étudiée vu le potentiel qu'elle offre pour la production d'hydrogène. Les recherches dans ce domaine ont été déclenchées sous l'impulsion des travaux de Fujishima et al. [Fujishima1972], qui ont démontré la possibilité de dissociation de l'eau en utilisant une cellule photoélectrochimique (PEC) composée d'une anode en dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  monocristallin (rutile) et une cathode en platine Pt sous irradiation d'ultraviolets (UV). Depuis cette découverte, un grand nombre de composés issus de la technologie des poudres ou intégrés dans des cellules PEC ont été testés. Cependant, trouver des matériaux de photoélectrodes possédant un band-gap approprié et une bonne stabilité reste une mission complexe. Dans le champ des matériaux oxydes (Figure 5.6), on distingue principalement deux axes de recherche, l'un axé sur le développement de  $\text{TiO}_2$ , l'autre plus orienté vers la recherche de nouvelles compositions photoactives. Dans les deux cas, l'objectif est clairement d'augmenter la vitesse de production de dihydrogène à la surface du dispositif. Les travaux portent autant sur le choix du matériau photoactif (composition,

texture, qualité cristalline) que sur les modules connexes (cocatalyseur, colorants sensibilisateurs, couples relais, dopage, pH du solvant...).

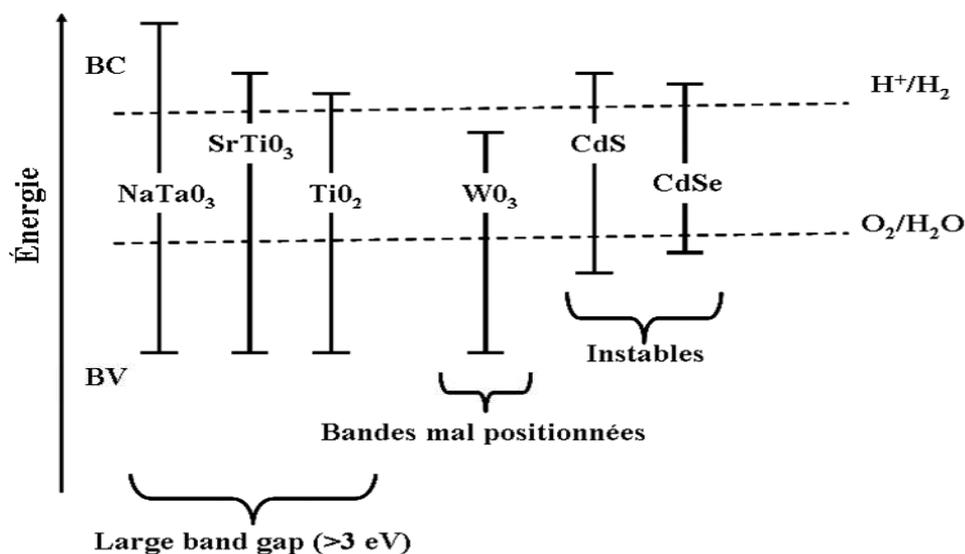


Figure 5.6. Illustration schématique des structures de bandes des principaux photocatalyseurs.

### II.3.1. Oxyde TiO<sub>2</sub>

Le dioxyde de titane est le composé le plus étudié en dépit d'un band gap élevé (3,2 eV) le limitant à un fonctionnement sous lampe UV ou à une exploitation très faible du spectre solaire (la part du rayonnement UV à la contribution de l'énergie solaire est estimée à 4%) [Ni]. Sa stabilité chimique, son faible coût de production et sa disponibilité en font tout de même un candidat intéressant. L'influence de la surface spécifique, des proportions relatives des phases rutil et anatase comme de la granulométrie ou de la porosité [Tian] ont permis de mettre en relief le caractère déterminant de l'état de surface et de la qualité cristalline (particules nanostructurées à fort taux d'anatase) sur les photo-courants générés.

TiO<sub>2</sub> sert aussi de référence ou de composé test lorsqu'il s'agit d'évaluer le potentiel d'un nouvel additif tel qu'un cocatalyseur. Ainsi le classement des électro-donneurs sacrificiels [Nada, Li], l'utilisation de carbonate limitant la réaction de recombinaison H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> [Sayama1992] ou le choix des cocatalyseurs [Bamwenda1995, Sakthivel, Subramanian, Liu S.X., Tian, Sun W.] ont été testés sur le dioxyde de titane. Parmi ces derniers, le platine et ses dérivés apparaissent comme les plus performants.

Des modifications de la composition de l'oxyde de titane par dopage, ou bombardement ionique dans le cas des couches minces [Anpo, Yamashita], à l'aide de métaux de transition ou de lanthanides montrent qu'il est possible de déplacer la fenêtre d'absorption

de TiO<sub>2</sub> vers le visible [Choi,Xu] en plaçant les niveaux d'énergie du dopant dans la bande interdite de la matrice titanate. Ainsi, le béryllium, le gadolinium mais aussi le platine, le fer, le cuivre, le chrome, le vanadium ou le nickel sont particulièrement efficaces. On peut noter également l'emploi de sensibilisateurs permettant d'augmenter l'absorbance du photocatalyseur dans le visible. Ils sont issus de la chimie des colorants (Thiazines, Phenazines, Xanthènes, Acridines...). L'efficacité du dispositif photocatalytique se trouve sensiblement amélioré par ces composés capables d'absorber dans la fenêtre [440 640] nm et d'injecter les électrons photoexcités dans la bande de conduction du TiO<sub>2</sub> [Jana]. Il faut coupler le colorant sensibilisateur à un électro-donneur sacrificiel (EDTA) pour le régénérer. Des traitements mécaniques de la surface du semiconducteur afin d'introduire des états d'énergies sub-band-gap ont également été étudiés [Richards].

Les meilleurs résultats récemment publiés ont été obtenus sur des particules d'anatase nanostructurées (nanotubes) de grande surface spécifique (92 m<sup>2</sup>/g) [Khan]. Le cocatalyseur (Pt) est nanodispersé (taille des clusters de platine de l'ordre de 2 nm) à la surface du photocatalyseur. Dans ces conditions, sous lumière visible, le rendement de production d'H<sub>2</sub> a été évalué à 14,6 μmol H<sub>2</sub>.h<sup>-1</sup> (en solution eau/méthanol) and 2,3 μmol H<sub>2</sub>.h<sup>-1</sup> (dans l'eau pure)

### *II.3.2. Autres oxydes*

En marge de TiO<sub>2</sub> d'autres oxydes binaires ont été positivement testés parmi lesquels ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou VO<sub>2</sub> [Sayama1992,Sreethawong2005,Wang]. Les résultats les plus prometteurs sont ceux obtenus sur des couches minces d'oxyde de vanadium.

Les oxydes ternaires et quaternaires conduisent à des dispositifs beaucoup plus performants, notamment sous lumière UV. Les premières mesures effectuées sur le composé K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> [Domen] par nos collègues japonais ont montré l'intérêt de ces structures bidimensionnelles. Ainsi, de nombreux composés photoactifs appartenant pour la plupart à la famille perovskite ont été développés. Les plus représentatifs sont rassemblés dans le Tableau 5.2. Parmi ces matériaux, les plus grandes activités photocatalytiques sous UV ont été obtenues sur des poudres NaTaO<sub>3</sub> dopé à 2% en lanthane. En présence de nanoparticules d'oxyde de nickel NiO (co-catalyseur), la photolyse de l'eau à 270 nm sur cette perovskite dopée au lanthane conduit à des rendements de 19,8 mmol H<sub>2</sub>.h<sup>-1</sup> et 9,7 mmol O<sub>2</sub>.h<sup>-1</sup> [Kato].

| Composé  | Structure                            | Ref         |
|--|--------------------------------------|-------------|
| $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$           | Dion-Jacobson                        | [Compton]   |
| $\text{SrTiO}_3$                                 | Perovskite cubique                   | [LiuY.]     |
| $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$               | Ruddlesden-Popper                    | [Jeong]     |
| $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$               | Perovskite lamellaire                | [Arney]     |
| $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  | Ruddlesden-Popper                    | [Tai]       |
| $\text{NaTaO}_3$                                 | Perovskite cubique                   | [Kato]      |
| $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$            | Monoclinique<br>(structure tunnel)   | [Inoue1997] |
| $\text{BaTi}_4\text{O}_9$                        | Orthorhombique<br>(structure tunnel) | [Inoue1998] |
| $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$               | Perovskite lamellaire                | [Kudo2000]  |
| $\text{RbPb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$             | Perovskite lamellaire                | [Kanade]    |
| $\text{Pb}_2\text{Ga}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}$ | Perovskite lamellaire                | [Kanade]    |
| $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$                        | Columbite                            | [Kudo1999]  |

Tableau 5.2. Principaux composés oxydes ternaires et quaternaires pour la photolyse de l'eau.

### II.3.3. Composés non-oxydes

La limite structurelle de l'efficacité des oxydes testés dans le processus de photolyse de l'eau sous lumière visible est imposée par leurs valeurs de band-gap trop élevées. Sur l'oxyde référent  $\text{TiO}_2$  le haut de la bande de valence est principalement composé des niveaux 2p de l'oxygène alors que le bas de la bande de conduction est imposé par le niveau des orbitales 3d du titane. La réduction de la largeur du band gap peut être réalisée en substituant tout ou partie du sous réseau anionique de l'oxyde parent par un élément plus électropositif que l'oxygène, par exemple l'azote, dont les orbitales 2p sont situées plus haut en énergie que celles de l'oxygène. Ainsi le passage d'une chimie des oxydes à une chimie des (oxy)nitrures ou des (oxy)sulfures conduit à une génération de photocatalyseurs fonctionnant dans la gamme [400 - 650] nm. Les travaux précurseurs d'Asahi et al. [Asahi] sur  $\text{TiO}_2$  dopé N ont, les premiers, montré le lien entre l'insertion d'azote dans la matrice oxyde, le pincement du band-gap et l'apparition d'une activité de photocatalytique sous lumière visible.

### II.3.3.1. Sulfures / oxysulfures

De nombreux travaux portent sur les sulfures simples ZnS, CdS et leurs solutions solides [Jang,Sathish,Bao,Janet,Tsuji,ZhangK.,Zong]. Les band-gaps de CdS et ZnS, respectivement de 2,4eV et 3,4 eV, montrent que les bornes de ce système sont adaptées au visible ou au proche UV. Les axes de recherche sur ces matériaux portent sur :

- l'influence de la méthode de préparation des poudres sur leur texture (porosité, forme et taille des grains, surface spécifique) et leur rendement photocatalytique [Janet].
- l'extension à d'autres solutions solides impliquant ZnS ou CdS [Tsuji,ZhangK.].
- la recherche de co-catalyseurs adaptés aux systèmes sulfures [Zong].
- l'implantation de ces photocatalyseurs sulfures sur des supports oxydes ou polymères [Ryu,Lunawat].

On peut noter la faible durabilité chimique de ces composés dans les conditions de fonctionnement même si des composés oxysulfures stables comme  $Gd_2Ti_2S_2O_5$  [Ishikawa] ou  $Zn/In(OH)_yS_z$  [Lei] peuvent être préparés. Ce dernier présente un band-gap proche de 2,6 eV et, en présence de platine (cocatalyseur) conduit à un rendement faible de  $0,067 \text{ mmol H}_2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  sous lumière visible.

### II.3.3.2. Nitrures / oxynitrures

La plupart des composés sont préparés par nitruration, sous courant d'ammoniac, d'oxydes précurseurs obtenus par des voies « chimie douce » afin de disposer, sur poudres, de textures appropriées. Plusieurs systèmes ont été testés :

- $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$  [Sato] : premier système non-oxyde à avoir démontré son efficacité sous lumière visible en présence de nanoparticule d'oxyde de ruthénium (cocatalyseur).
- $TaON - Zr_{1-x}Ta_xO_yN_z$  [Maeda2009] : photocatalyseur actif sous lumière visible. Même associé avec des particules métalliques de Ruthénium, les rendements de production de dihydrogène restent modestes.
- $TiO_xN_y$  : les oxynitrures de titane sont photocatalyseurs dans le visible [Asahi]. Préparés sous formes de poudres [Sreethawong2009b] ou de couches minces [Mi], ils sont maintenant beaucoup plus associés à des réactions de dépollution par photocatalyse sous lumière visible qu'à la production d'hydrogène (rendement trop faible).
- Solutions solides  $Zn\text{-Ga-O-N}$  ;  $Zn\text{-Ga-In-O-N}$  et  $Zn\text{-Ge-O-N}$  : avec un gap situé entre 2,4 et 2,8 eV, ces compositions ont été très étudiées [Maeda2006, Maeda2008, Sun, LeeY., Tessier]. Associés aux cocatalyseurs  $RuO_2$  ou  $Cr/Cr_2O_3$ , elles montrent un réel potentiel pour des

longueurs d'onde supérieures à 400 nm (jusqu'à  $12,8 \text{ mmolH}_2\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ) comparable aux performances des meilleurs oxydes sous UV.

- *Perovskites et spinelles oxynitrures* :  $\text{ATaO}_2\text{N}$  (A = Ca, Sr, Ba) [Higashi,Yamasita] ;  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  [Kasahara2002,Kasahara2003,Luo,ZhangH.] ;  $\text{LaTaON}_2$  [LiuM.] ;  $\text{Zn}_x\text{TiO}_y\text{N}_z$  [Hisatomi]. Vu les performances démontrées sur leurs homologues oxydes, ces perovskites oxyazotées semblent particulièrement adaptées à la photolyse sous lumière visible du fait du pincement du band-gap associé à l'insertion d'azote dans la structure cristalline (band gap situés entre 1,7 eV et 2,5 eV). Les perovskites  $\text{ATaO}_2\text{N}$  (A = Ca, Sr, Ba) réalisent la conversion de  $\text{H}^+$  en  $\text{H}_2$  sous lumière visible en présence de réactifs sacrificiels mais s'avèrent inadaptés pour la production simultanée d' $\text{O}_2$  du fait d'un mauvais positionnement de leur bande de valence par rapport au potentiel  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  [Yamasita]. Pour pallier ce problème,  $\text{BaTaO}_2\text{N}$  a été couplé avec  $\text{WO}_3$  : les deux cocatalyseurs agissant simultanément, la photolyse totale de l'eau est ainsi possible en exploitant le spectre visible jusqu'à 660 nm. Les composés  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ ,  $\text{LaTaON}_2$  et  $\text{Zn}_x\text{TiO}_y\text{N}_z$  sont eux capables de produire  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  simultanément. Les résultats les plus récents font ressortir le potentiel de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  et des solutions solides dans lesquelles il peut être impliqué. Sur ce système, en présence d'électro donneur et accepteur sacrificiels ( $\text{AgNO}_3 - \text{CH}_3\text{OH}$ ), seuls des rendements faibles ( $\lambda > 420$  nm) ont été mesurés :  $10 \text{ } \mu\text{mol H}_2\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1} - 750 \text{ } \mu\text{mol O}_2\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  [Kasahara2002,Kasahara2003].

#### II.3.4. Photocatalyseurs en couches minces

La préparation de photoélectrodes sous forme de couches minces est une approche prometteuse pour la décomposition de l'eau à grande échelle dans des systèmes à coût relativement faible (utilisation de moins de matière). Par l'amélioration de la qualité cristalline des couches, on peut augmenter la stabilité chimique des photoélectrodes immergées dans des solutions aqueuses. En plus de leur application dans la production d' $\text{H}_2$ , les couches minces peuvent également être utilisées pour la dépollution de l'eau, la désodorisation de l'air ou la purification de gaz [Fujishima2000].

Alors que des compositions oxydes (essentiellement parentes de  $\text{TiO}_2$ ) ont été testées sous forme de couches minces (photolyse de l'eau sous UV ou visible [Kitano,Shaban], dégradation de polluants [Meng,Song,Yang], ...), très peu d'études portent sur des couches minces non-oxydes en photocatalyse. Quelques travaux sur des couches d'oxyde de titane ou de tungstène dopé N (azote) ou F (fluor) montrent clairement l'effet bénéfique de l'insertion d'un anion hétérovalent dans le dispositif sur la production de dihydrogène sous lumière UV

[Matsunami,Cole] ou dans des réactions de dégradation de polluants sous UV [Hyett,Wu]. A notre connaissance, il n'existe aucune étude portant sur des couches minces de composition oxynitride plus complexe.

Sur la base d'études antérieures, réalisées sur poudres oxynitrides  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  [Kasahara2002,Kasahara2003], qui démontrent clairement le potentiel de ces photocatalyseurs dans la réaction de décomposition de l'eau sous irradiation de lumière visible, nous avons concentré nos efforts sur la préparation et la caractérisation de couches minces oxynitrides de type perovskite. En collaboration avec l'équipe du Pr. K. Domen de l'Université de Tokyo, nous avons réalisé une série de tests photocatalytiques sur couches minces oxynitrides de titane et de lanthane. L'objectif de ces travaux est de démontrer l'efficacité intrinsèque de ces composés, au regard de leur composition qui agit sur le band-gap, du positionnement de ce dernier vis-à-vis du diagramme potentiel-pH de l'eau, de l'influence de la qualité cristalline des couches sur le rendement photocatalytique. Une étude de la stabilité de ces composés dans l'eau est également nécessaire pour valider leur résistance à la corrosion. L'efficacité globale du dispositif ne résultant pas uniquement du rendement du photocatalyseur, nous avons également évalué l'influence d'un cocatalyseur sur la densité de photocourant produit.

### **III. CELLULE PHOTO-ELECTROCHIMIQUE (PEC)**

#### **III.1. Principe**

Le principe de fonctionnement d'une cellule PEC est le même que celui de la photolyse de l'eau "classique" sur poudre. La différence essentielle réside dans la localisation des sites réactionnels des réactions de réduction et d'oxydation de l'eau. Dans la photocatalyse "classique", les réactions d'oxydo-réduction se produisent à la surface même du photocatalyseur, avec une grande probabilité pour les paires électron-trou de se recombiner avant même d'avoir participé à la réaction. Les cellules photoélectrochimiques pour la décomposition de l'eau sont constituées de deux électrodes immergées en solution aqueuse. L'une des deux électrodes est le photocatalyseur et est le siège de l'une des  $\frac{1}{2}$  réactions de photolyse de l'eau tandis que l'autre sert de contre-électrode. Les cellules photoélectrochimiques proposent donc l'avantage de séparer les porteurs de charges, en limitant les recombinaisons improductives.

En théorie, il y a trois configurations possibles pour la disposition des électrodes:

- Photo-anode avec un SC de type n et une photo-cathode en métal (type 1).
- Photo-anode avec un SC de type p et une photo-cathode métal (type 2).
- Photo-anode avec un SC type p et une photo-cathode en SC type n (type 3).

Notre étude est associée à une cellule de type 1 (Figure 5.7).

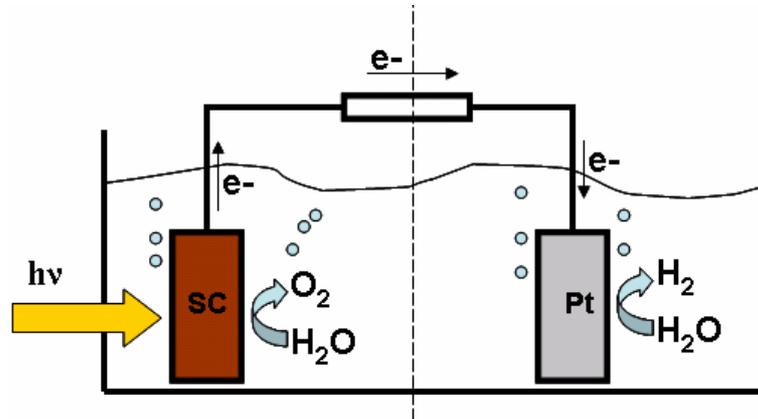


Figure 5.7. Concept de base d'une cellule PEC de type 1 pour la production d'hydrogène par décomposition de l'eau [Bak].

### III.2. Physique des jonctions semiconducteur – électrolyte [Bak , Nozik, Mills, Glasscock]

#### III.2.1. Interface SC - Electrolyte

Un semi-conducteur est un composé intermédiaire entre les isolants et les métaux. Il est caractérisé par une bande de valence BV remplie et une bande de conduction BC vide séparées par une bande interdite  $E_g$ . Pour pouvoir participer au courant électrique, l'électron doit recevoir une énergie extérieure appropriée lui permettant de passer à un niveau supérieur non occupé de la bande de conduction. L'apport énergétique peut être assuré sous forme thermique ( $kT$ ) ou électromagnétique ( $h\nu$ ). L'excitation d'un électron dans la bande de conduction crée dans la bande de valence un excès de charge positive appelée "trou". On obtient ainsi des paires électron-trou ( $e^- h^+$ ). Sous l'influence d'un champ électrique, les électrons peuvent circuler dans la bande de conduction vers la zone des potentiels croissants. Le mouvement de l'électron dans la bande de valence laisse une place vacante qui sera occupée par un autre électron. Le déplacement des électrons, suivi de l'occupation des places libres équivaut à un déplacement de trous dans le sens opposé.

En chimie, un couple Réducteur/Oxydant est caractérisé par son potentiel standard  $E^0$  par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) ou dans notre étude par rapport à l'électrode Ag/AgCl. En solution, le potentiel  $E^0_{redox}$  du couple est donné par la relation (1) :

$$\Delta_r G^{\circ} = - n F E^{\circ}_{redox} \quad (1)$$

où  $\Delta_r G^\circ$  est l'enthalpie libre associée à la réaction :



Pour les physiciens, ce potentiel est équivalent à un niveau d'énergie de Fermi  $E_{F,\text{Redox}}$  où le niveau énergétique du vide est pris comme référence. A l'équilibre, dans l'électrolyte,  $E_{F,\text{Redox}}$  correspond au potentiel redox du couple présent en solution (équilibre entre le potentiel chimique des électrons présents à la surface du semi-conducteur et ceux impliqués dans le couple redox en solution).

Les deux échelles énergétiques peuvent être mises en concordance via une constante égale au travail d'extraction effectif du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  à l'équilibre. Cette constante, notée  $\Delta V_r$ , correspond à la différence de potentiel entre le niveau du vide et le niveau redox de référence et est égale à  $\Delta V_r = 4,5 \text{ eV}$ .

Les niveaux de Fermi peuvent être calculés par la relation :

$$E_{f,\text{redox}} = -4,5 - E_{\text{redox}}.e \quad (\text{en eV}) \quad (3)$$

$$\text{avec } E_{\text{redox}} = E_{\text{redox}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}} \quad (\text{en V}) \quad (4)$$

où  $C_{\text{ox}}$  et  $C_{\text{red}}$  sont les concentrations en espèces oxydantes et réductrices respectivement.

En utilisant cette relation, on peut relier tous les couples redox aux niveaux d'énergie des bandes de valence et de conduction des électrodes semi-conductrices (Figure 5.8).

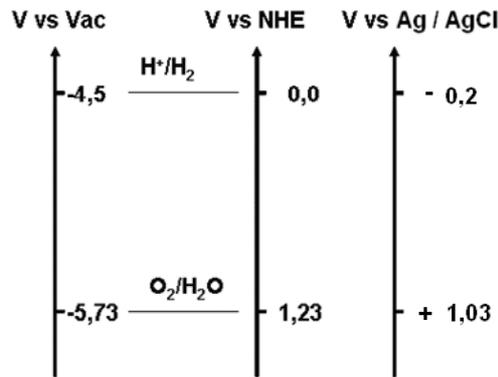


Figure 5.8. Equivalences entre les niveaux d'énergie entre le niveau du vide, l'électrode normale d'hydrogène ENH et l'électrode Ag/AgCl.

Les structures de bandes des deux électrodes, la photo-anode semi-conductrice de type n et la cathode métallique, sont présentées schématiquement à différentes étapes de la formation du processus photoélectrochimique dans les Figures 5.9 à 5.13. Sont représentées les diverses quantités d'énergie du système, telles que les fonctions de travail, les niveaux de

bande des électrodes avant et après l'établissement du processus PEC, en comparaison avec les potentiels correspondant aux couples redox  $H^+/H_2$  et  $O_2/H_2O$ , et le pliage des bandes.

### III.2.2. Interface SC - Electrolyte avant contact (sous obscurité)

La Figure 5.9 montre le diagramme de l'énergie avant que le contact galvanique soit fait entre les deux électrodes.

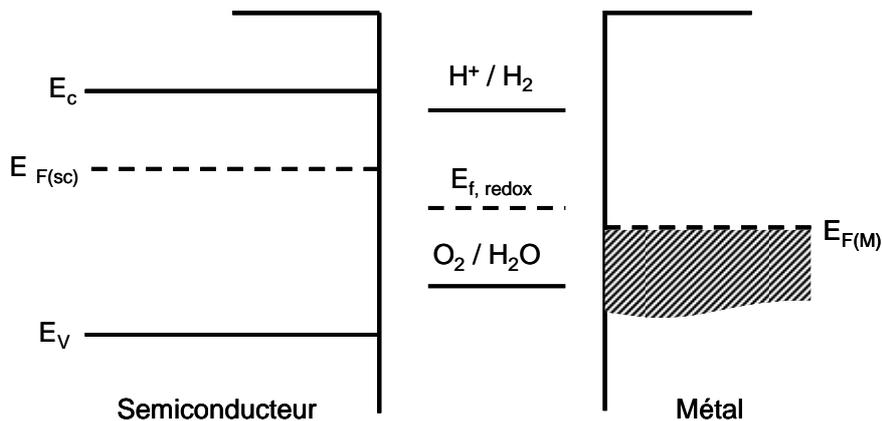


Figure 5.9. Schéma de l'énergie PEC : anode (semi-conducteur), électrolyte, et cathode (métal) avant contact galvanique [Mills].

### III.2.3. Interface SC - Electrolyte sous obscurité

Lorsque que le semiconducteur et le métal sont mis en contact galvanique (sous obscurité), un équilibre s'établit avec transfert de charge à l'interface. Ce transfert est à l'origine de la formation d'une région appelée zone de charge espace (ZCE), avec pour effet l'alignement des niveaux de Fermi  $E_F$  (pour le semi-conducteur) et le potentiel redox  $E_{f,redox}$  (de l'électrolyte) (Figure 5.10). Cet ajustement s'accompagne d'un pliage des bandes énergétiques du semi-conducteur avec création d'un potentiel de jonction  $\Delta V$ . Le niveau de Fermi  $E_{F(M)}$  de la cathode se situe en dessous du niveau  $H^+/H_2$ .

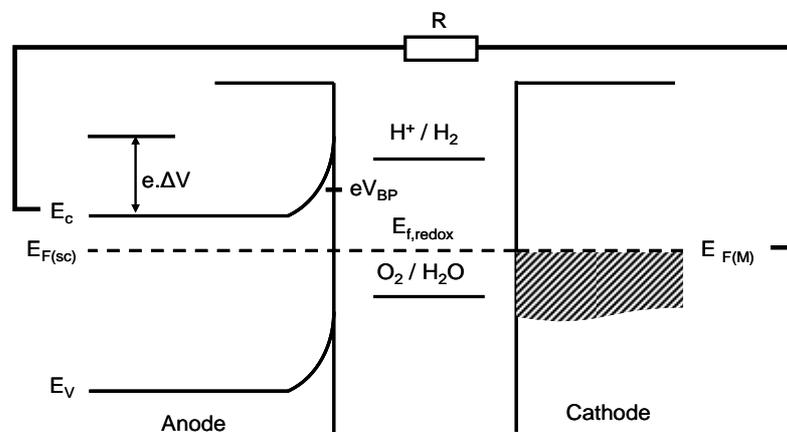


Figure 5.10. Schéma de l'énergie PEC après contact galvanique entre anode et cathode [Mills].

Le potentiel  $\Delta V$  se manifeste sur une longueur  $W$  dans la région (ZCE) (Figure 5.11). L'absorption de la lumière va se produire sur la profondeur de pénétration  $l = 1/\alpha$ . Cette distance doit être petite comparée à  $W$ , pour que toutes les paires ( $e^- - h^+$ ) puissent être séparées sous l'effet du potentiel de jonction  $\Delta V$ . Dans le cas contraire, les paires ( $e^- - h^+$ ) se recombinent avant d'atteindre la région spatiale des  $\frac{1}{2}$  réactions de photolyse de l'eau et elles ne peuvent contribuer au photocourant. La profondeur de pénétration  $l$  doit également être petite face à la longueur de diffusion  $L$  des porteurs minoritaires, distance minimale parcourue par les électrons avant d'être recombinés. De plus, la taille des grains  $d$  du semiconducteur doit être plus grande que  $l$ , afin d'empêcher la recombinaison des paires ( $e^- - h^+$ ) aux joints de grains.

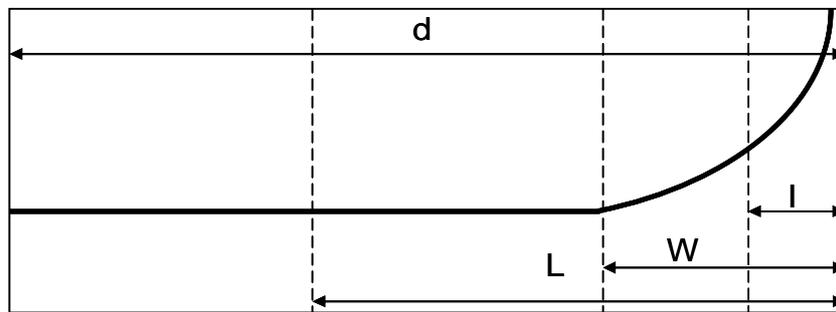


Figure 5.11. Profondeur de pénétration de la lumière  $l=1/\alpha$ , épaisseur de la zone de charge espace  $W$ , longueur de diffusion des porteurs minoritaires  $L$  et  $d$  l'épaisseur du grain [Mills].

#### III.2.4. Interface SC - Electrolyte sous lumière

Comme on le voit sur la Figure 5.12, de l'application de la lumière résulte un abaissement du potentiel en surface de la photo-anode et la réduction du potentiel du couple  $H^+/H_2$ . Cependant, ce dernier se situe encore au-dessus du niveau de Fermi  $E_{F(M)}$  de la cathode.

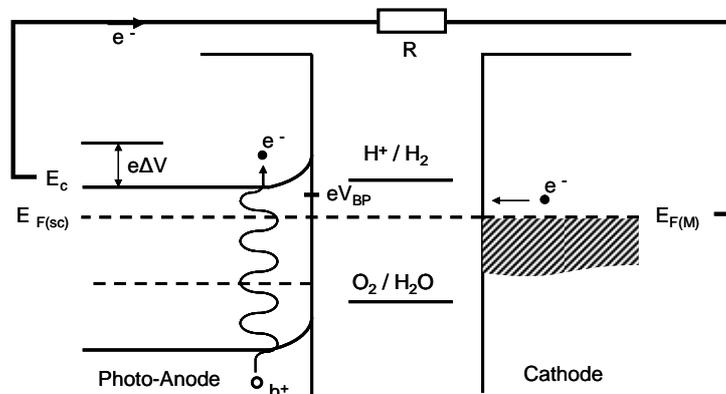


Figure 5.12. Effet de la lumière sur la structure électronique de PEC [Mills].

### III.2.5. Interface SC - Electrolyte sous lumière et polarisation

L'application d'une polarisation anodique est nécessaire afin d'élever le niveau de Fermi de la cathode  $E_{F(M)}$  au dessus du niveau d'énergie du couple  $H^+/H_2$ , rendant possible le passage des électrons du métal vers le niveau de  $H^+/H_2$  et permettant ainsi le processus de décomposition de l'eau (Figure 5.13).

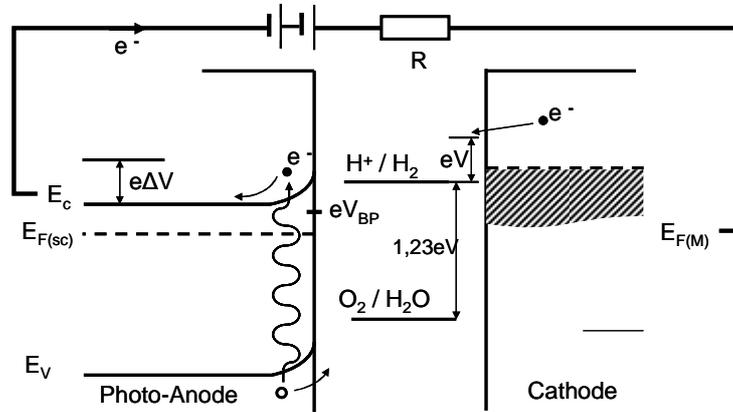


Figure 5.13. Effet de la lumière sur l'énergie de PEC en fonction avec de la tension supplémentaire appliquée [Mills].

Parallèlement, le pliage des bandes est réduit, la valeur requise pour que le potentiel de jonction  $\Delta V$  soit égal à 0 étant appelée potentiel de la bande plate  $V_{BP}$ . C'est une caractéristique du semi-conducteur selon la relation : 
$$V_{BP} = E^0_{redox} - \Delta V \quad (3)$$
 où  $E^0$  représente le potentiel standard du couple redox en solution.

Ainsi, le potentiel de bande-plate  $V_{BP}$  est le potentiel qui doit être imposé à l'interface l'électrode /électrolyte afin de hausser le niveau de Fermi de la cathode et d'aplanir les bandes, rendant possibles les réactions d'électrolyse de l'eau.

Le potentiel de bande-plate peut être ajusté à un niveau bien défini par le biais de la chimie de surface en ajustant la valeur du pH du système [Zhao,Kozuka]. La Figure 5.14 montre le potentiel de plate-bande de plusieurs matériaux oxydes, par rapport au niveau du vide et de l'électrode normale à hydrogène (ENH).

En circuit fermé, l'illumination de la photo-anode produit un photocourant  $I_{ph}$ , qui commence à se manifester au delà d'un potentiel caractéristique qui est le potentiel de bande plate  $V_{BP}$ . En faisant varier le potentiel extérieur lors du tracé des courbes intensité-potentiel (I -V), la valeur de photocourant nul correspond à  $V_{BP}$ .

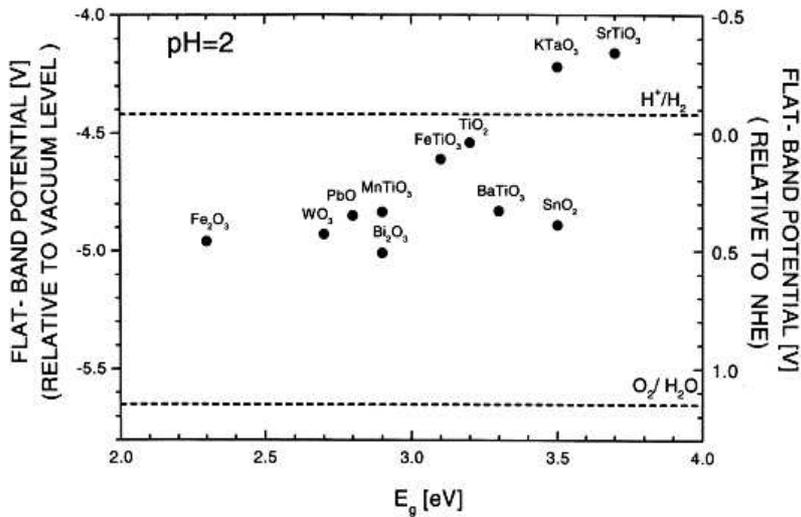


Figure 5.14. Potentiels de la bande-plate pour différents oxydes en fonction du band-gap à pH=2.

### III.3. Dispositif photoélectrochimique expérimental

Les caractérisations photo-électrochimiques des couches  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  ont été réalisées par A. Ishikawa sous la direction de J. Kubota et du professeur K. Domen, au Department of Chemical System Engineering de l'Université de Tokyo au Japon. Les couches ont été synthétisées et caractérisées au laboratoire SGM de l'IUT de Saint Briec.

#### III.3.1. Schéma de principe de la PEC utilisée

Le schéma de principe de l'installation de photoélectrochimie utilisée est présenté dans la Figure 5.15.

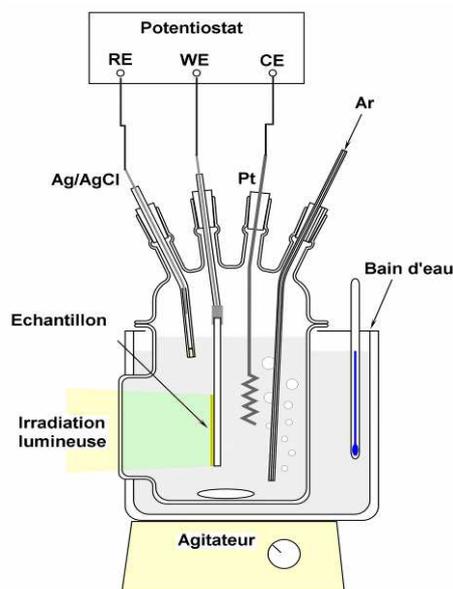


Figure 5.15. Schéma de principe de l'installation de photoélectrochimie

Il s'agit d'un montage électrochimique conventionnel à trois électrodes :

- Electrode de Travail (WE) : Couche  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposée sur substrat  $\text{Nb:SrTiO}_3$  (0.8%Nb -  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  - épaisseur = 0.5 mm - orienté(001)
- Electrode comptage (CE) : fil de platine
- Electrode de Référence (RE) : Ag/AgCl (+0.2 V / ENH)

L'électrolyte peut être de deux types (V = 100 ml) :

- (1) 0.1 M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  et 0.1 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$
- (2) 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en solution aqueuse

Il a été saturé avec de l'argon (pour le dégazage de l'oxygène dissout) avant les mesures électrochimiques.

La source lumineuse est une lampe Xe de 300 W, équipée d'un filtre L-42 ( $\lambda > 420$  nm). L'irradiation s'effectue par une fenêtre plate transparente en Pyrex. L'irradiation a été hachée à l'aide d'un cache mécanique avec une fréquence de 0,25 Hz (ouvert pour 2 s - fermée pour 2 s), afin de mettre en évidence l'influence de l'éclairement du photocatalyseur.

Le potentiel d'électrode a été contrôlé par un potentiostat (Hokuto Denko Co. Model HZ-5000).

### *III.3.2. Préparation des électrodes*

Un fil de cuivre a été attaché à l'arrière de la couche en utilisant de la laque d'argent. Les échantillons ont été protégés d'un court-circuit éventuel lié à l'immersion dans la solution aqueuse via l'utilisation d'une résine d'époxy et une bande de PTFE pour empêcher les courants de fuites.

### *III.3.3. Préparation et dépôt des colloïdes $\text{IrO}_2$*

L'oxyde d'iridium  $\text{IrO}_2$  a été utilisé comme cocatalyseur de la réaction d'oxydation d'eau. La solution colloïdale a été préparée par hydrolyse de  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $11 < \text{pH} < 12$ ). Cette solution, portée à  $80^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes, a été refroidie à température ambiante. Après ajustement du pH à 9-10 par ajout d'acide nitrique, la solution a été de nouveau portée à  $80^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes. Les électrodes  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  ont alors été immergées dans cette suspension de particules colloïdales d' $\text{IrO}_2$  pendant 30 minutes. Les diamètres des particules  $\text{IrO}_2$  obtenues à la surface des photoélectrodes sont compris entre 1 et 5 nm (Figure 5.16). Un rinçage des électrodes à l'eau distillée est réalisé avant la mesure électrochimique.

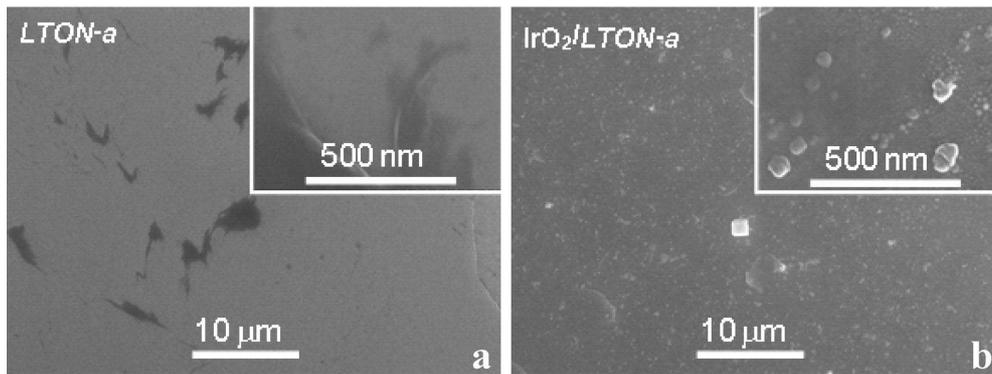


Figure 5.16. Observation par microscopie électronique à balayage de la surface d'une couche  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  (LTON-250) (a) avant et (b) après dépôt de colloïde  $\text{IrO}_2$ .

### III.3.4. Mesures photo-électrochimiques

Deux types d'expériences peuvent être menés dans la mesure du photocourant  $I_{\text{ph}}$  sous irradiation lumineuse :

- Mesures en énergie : suivi de l'intensité du photocourant avec la longueur d'onde du faisceau incident, à fréquence de modulation constante et à potentiel fixe de l'électrode de travail. Ces mesures permettent de déterminer le band-gap du semiconducteur ainsi que le rendement quantique du matériau (rapport nombre d'électrons collectés / nombre de photons incidents).

- Mesures en potentiel : évolution du photocourant en fonction du potentiel appliqué sur l'échantillon (électrode de travail), à fréquence de hachage de la lumière constante et à longueur d'onde du faisceau incident fixée. Ces mesures permettent de déterminer le type de semi-conducteur (type n ou p), le potentiel de bande plate et la concentration en porteurs majoritaires. On peut également en déduire le rendement quantique du matériau (à une énergie des photons incidents donnée).

## IV. CARACTERISTIQUES PHOTOCATALYTIQUES SOUS LUMIERE VISIBLE DE COUCHES MINCES $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$

### IV.1. Couches minces $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$

Les conditions de dépôt de la pulvérisation cathodique RF ont été optimisées en vue d'obtenir différentes qualités cristallines et teneurs en azote des couches et ainsi d'étudier l'influence de ces paramètres sur le rendement de la photo-électrode. Les conditions de dépôt et les caractéristiques des trois couches préparées sont présentées dans le Tableau 5.3. Dans

chaque cycle de pulvérisation, les couches ont été déposées sur substrat monocristallin SrTiO<sub>3</sub> (001) dopé Niobium (0,8% at.), sur lequel sera effectuée l'étude photo-électrochimique, et sur substrat MgO (001), pour les études de transmittance et de mesure d'épaisseur. On considère que ces couches appairées ont des caractéristiques identiques, à savoir teneur en azote, épaisseur et band-gap. Les échantillons ont une épaisseur d'environ 1200 nm (voir Figure 2.12 chapitre 2).

L'analyse de la composition chimique par EDS révèle différentes teneurs en azote mesurées dans les échantillons : 8 % pour LTON-250, 7 % pour LTON-248 et 25 % pour LTON-254. Cette variation est confirmée par la couleur des couches qui va de l'orange au marron foncé (Figure 5.17) et par les courbes de transmittance UV-Visible (Figure 5.18). A titre indicatif, nous avons comparé les couches oxynitrides avec une couche transparente dans ces deux dernières figures.

Comme prévu, le décalage du bord d'absorption vers les longueurs d'onde les plus longues est en accord avec l'augmentation de la teneur en azote mesurée dans les couches. Le calcul du band-gap a montré des valeurs situées dans la région visible, allant de 2,05 à 2,35 eV, en bon accord avec celles des études faites sur LaTiO<sub>2</sub>N.

| Couche   | Substrat | %N <sub>2</sub> | T <sub>s</sub> (°C) | Epaisseur (nm) | %N <sub>mesuré</sub> | E <sub>g</sub> (eV) | Rugosité (rms, nm) | Etat de cristallisation |
|----------|----------|-----------------|---------------------|----------------|----------------------|---------------------|--------------------|-------------------------|
| LTON-250 | Nb-STO   |                 |                     | –              | 8                    | –                   | 2,15               | Epitaxiée               |
| LTON-251 | MgO      | 25              | 825                 | 1200           | 7                    | 2,30                | –                  | –                       |
| LTON-248 | Nb-STO   |                 |                     | –              | 7                    | –                   | 3,90               | Orientée                |
| LTON-249 | MgO      | 25              | 800                 | 1240           | 7                    | 2,35                | –                  | –                       |
| LTON-254 | Nb-STO   |                 |                     | –              | 25                   | –                   | 11,30              | Polycrystalline         |
| LTON-255 | MgO      | 71              | 800                 | 1170           | 24                   | 2,05                | –                  | –                       |

Tableau 5.3. Paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique et caractéristiques de couches LaTiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> étudiées en photocatalyse.

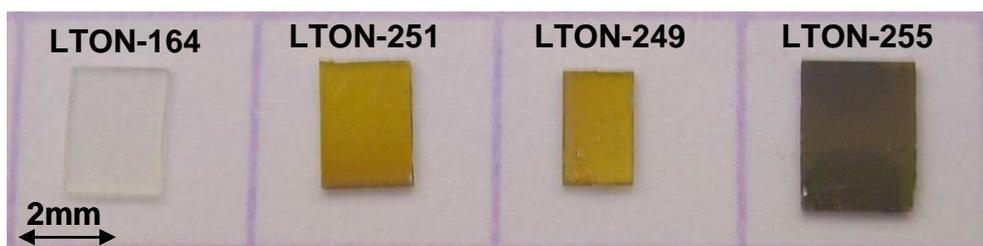


Figure 5.17. Photographie des couches colorées LaTiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> déposées par pulvérisation cathodique sur substrat MgO.

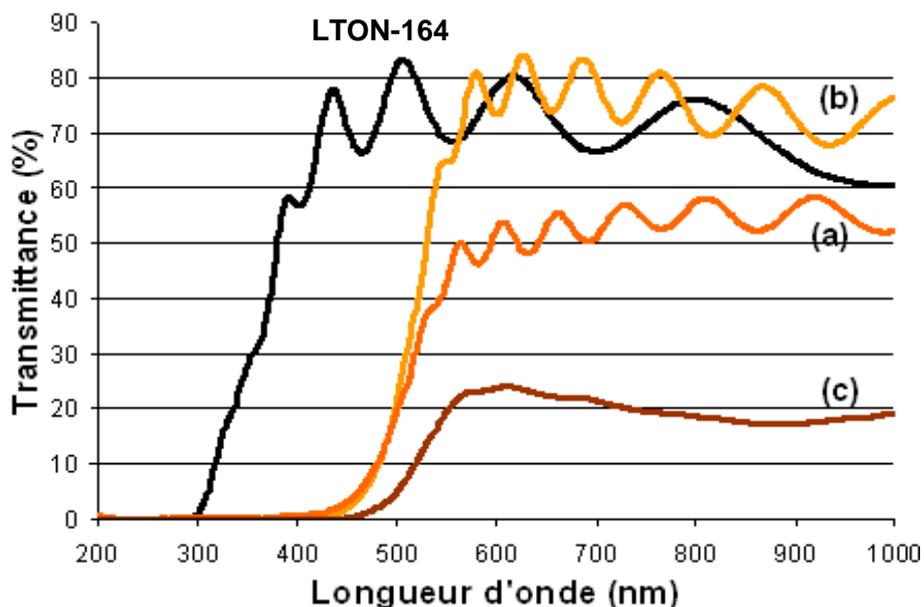


Figure 5.18. Courbes de transmittance UV-Visible de couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées par pulvérisation cathodique sur  $\text{MgO}$  (001) : (a) LTON-251, (b) LTON-249, (c) LTON-255, en comparaison d'une couche transparente (LTON-164).

Les diagrammes de diffraction des rayons X en configuration  $\theta - 2\theta$  ont été enregistrés sur les couches déposées sur substrat  $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  (Figure 5.19). Malgré l'existence d'un décalage dans la position des angles  $2\theta$ , les pics observés sur la couche LTON-254 sont extrêmement voisins de ceux relevés sur la poudre  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . Des écarts similaires sont observés pour les couches LTON-250 et LTON-248 et sont associés à la non-stœchiométrie en azote des couches. Aucun pic n'est présent aux alentours de  $46^\circ$ , ce qui rejette la présence de l'oxyde  $\text{LaTiO}_3$ . Par contre, pour la couche LTON-248, on distingue un épaulement à gauche du pic (004), aux alentours de  $2\theta = 44,5^\circ$ , qui pourrait correspondre à l'oxyde  $\text{LaTiO}_{3,5}$ . Celui-ci n'a pas été mis en évidence dans les autres échantillons.

La couche LTON-254 est polycristalline, car elle présente presque tous les pics de diffraction du composé  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . Le pic (004) est plus intense que les autres pics, suggérant une tendance à l'orientation  $\bar{c}$ . Les couches LTON-250 et LTON-248 affichent uniquement les pics (00 $l$ ), ce qui est caractéristique des couches orientées  $\bar{c}$ . La mesure des rocking-curves montre une dispersion des cristallites selon cet axe de croissance moyenne pour LTON-250, avec  $\Delta\theta = 1,01^\circ$ , et très grande pour LTON-248, avec  $\Delta\theta = 4,06^\circ$ . La forte mosaïcité de LTON-248 semble conforter la présence de l'oxyde  $\text{LaTiO}_{3,5}$ , comme nous l'avons mis en évidence sur les couches déposées sur  $\text{SrTiO}_3$  dans la série à  $\%N_2 = 50$  (Chapitre 3, paragraphe III.2.2).

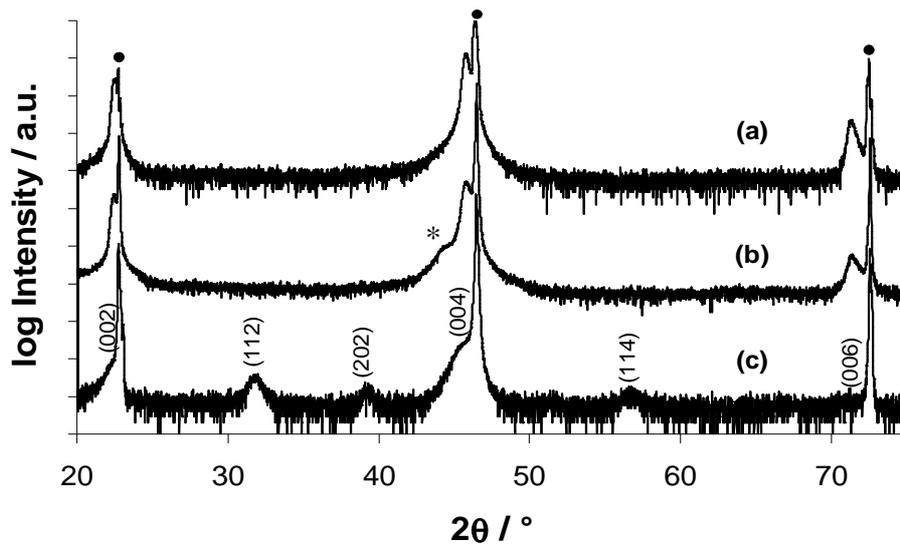


Figure 5.19. Diagrammes de diffraction de rayons X en mode  $\theta-2\theta$  de couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ , déposées par pulvérisation cathodique sur  $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3(001)$  : (a) LTON-250, (b) LTON-248, (c) LTON-254. Les pics (•) sont relatifs au substrat et le pic (\*) au plan (-420) du composé  $\text{LaTiO}_{3,5}$ .

La croissance épitaxiale de la couche LTON-250 a été démontrée par canalisation d'électrons, par la présence d'une croix sur le diagramme ECP (Figure 5.20). Toutefois, la valeur modeste du rocking-curve ( $\Delta\theta = 1.01^\circ$ ) et le caractère diffus de la croix suggèrent que la qualité de l'épitaxie reste modérée. Les couches LTON-248 et LTON-254 ne présentent aucune croix, elles sont, respectivement, texturée et polycristalline.

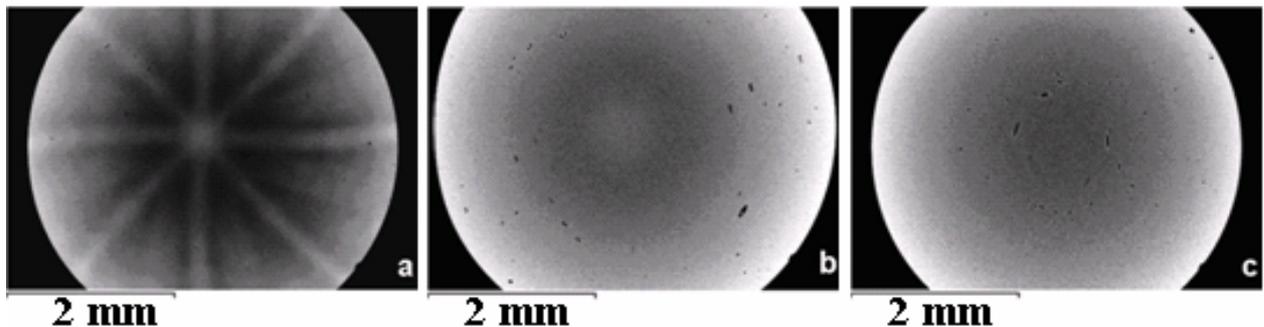


Figure 5.20. Diagrammes de canalisation d'électrons de couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées par pulvérisation cathodique sur  $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3(001)$  : (a) LTON-250, (b) LTON-248, (c) LTON-254.

Il est bien connu que la rugosité d'une couche augmente avec son épaisseur [Thornton]. Comme les couches étudiées ici sont de même épaisseur, leurs rugosités peuvent être comparées. Comme le montre la Figure 5.21, la morphologie de surface des couches déposées sur substrats Nb:STO est liée à la qualité de leur croissance cristalline. La croissance épitaxiale de la couche LTON-250 induit une très faible rugosité ( $R_{\text{ms}} = 2,2 \text{ nm}$ ) ; la couche

texturée LTON-248 présente une valeur de rugosité Rms = 3,9 nm. La rugosité mesurée sur la couche polycristalline LTON-254 (Rms = 11,3 nm) est en bonne adéquation avec le caractère polycristallin de l'échantillon.

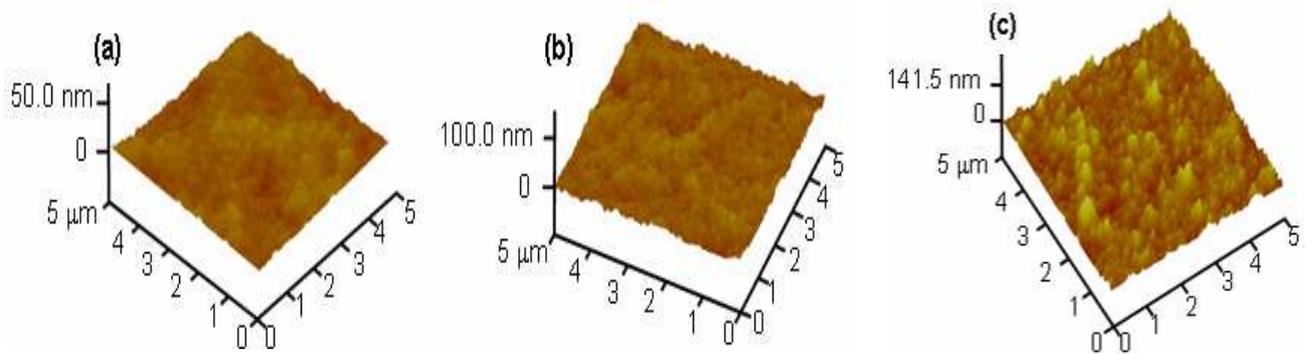


Figure 5.21. Morphologie de surface vue par microscopie à force atomique (AFM) de couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées par pulvérisation cathodique sur  $\text{Nb:SrTiO}_3(001)$  : (a) LTON-250, (b) LTON-248, (c) LTON-254.

## IV.2. Caractéristiques photo-électrochimiques des couches minces $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$

Les propriétés photoélectrochimiques des couches LTON-250, LTON-248 et LTON-254 ont été évaluées sous l'irradiation de lumière visible pour des longueurs d'onde supérieures à 420 nm dans les solutions (i) complexes redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$  ou (ii)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Les photocourants anodiques ont été observés sur toutes les couches dans les deux solutions.

### IV.2.1. Photoréponse des couches $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ dans la solution de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

Afin d'évaluer la photo réponse des couches, une première étude est réalisée sur un électrolyte contenant le couple test  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  ( $E^\circ = 0,35 \text{ V/ENH}$ ). L'oxydation de l'ion complexe  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  en  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  est plus facile à réaliser que celle de l'eau, par conséquent, on s'attend à avoir un photocourant plus élevé et une moindre dégradation des électrodes (surtension plus faible).  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  est dans ce cas oxydé par des trous générés dans la bande de valence du photocatalyseur  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  (semiconducteur de type n) avec apparition d'un courant anodique Figure 5.22. Les électrons sont transférés via un circuit externe vers une électrode de platine sur laquelle se produit la réaction inverse de réduction.

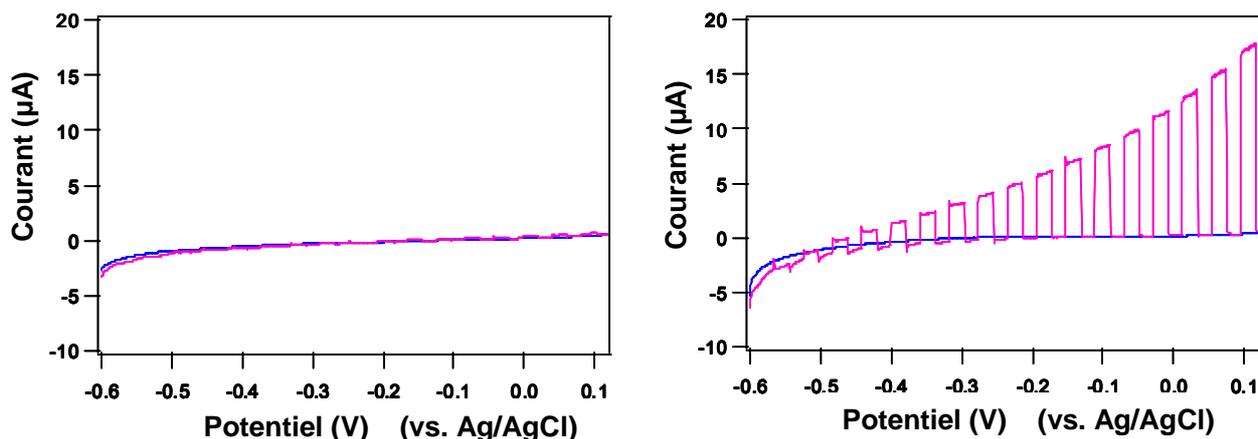


Figure 5.22. Courbes Courant – Tension sous lumière intermittente visible, en solution aqueuse  $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$  de couches minces  $LaTiO_xN_y$  : (a) couche transparente, (b) couche colorée.

Les photocourants anodiques, lors de l'ouverture du cache optique, ont été observés sur toutes les électrodes dans la gamme [- 0,8 , + 0,4] V comme le montre la Figure 5.23. Par ailleurs, aucune réponse n'est observée sur les substrats nus (Nb :  $SrTiO_3$ ) car, bien qu'étant un semiconducteur de type n, cet oxyde de fort band-gap (3 eV) ne peut absorber dans le visible. Les photocourants augmentent positivement dès la tension de polarisation de -0,5 V. LTON-250 et LTON-248 présentent, à surtension équivalente, un photocourant plus élevé que celui enregistré sur LTON-254, indiquant que les couches épitaxiées et orientées sont plus appropriées pour générer de forts courant sur la photoélectrode. Ces résultats confirment ceux obtenus sur poudre [Kasahara2002,Kasahara2003] et valident le composé  $LaTiO_2N$  comme photoélectrode semiconductrice (de type n) en lumière visible.

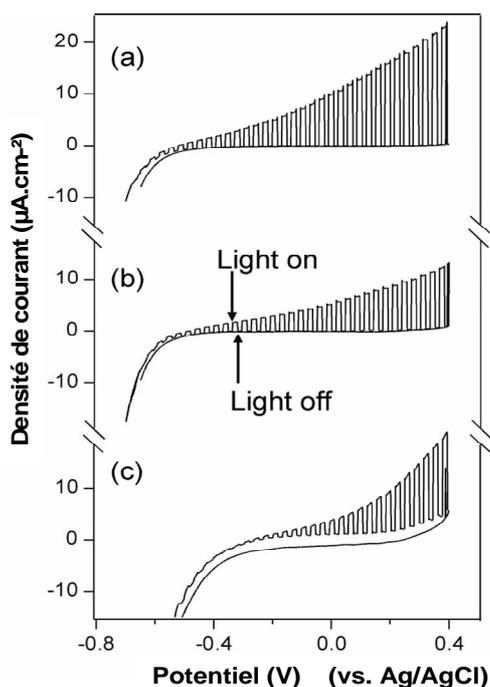


Figure 5.23. Courbes Intensité - Potentiel sur couches minces  $LaTiO_xN_y$  en solution 0,1 M  $Fe(CN)_6^{4-}$  et 0.1 mM  $Fe(CN)_6^{3-}$  sous irradiation intermittente de lumière visible ( $\lambda > 420$  nm) : (a) LTON-250, (b) LTON-248, (c) LTON-254 (vitesse de balayage= 10 mV/s, pH = 7,8).

#### IV.2.2. Photoréponse des couches $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ dans la solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Les mesures en solution  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  ayant été positives, l'étude a été étendue à un électrolyte standard (solution aqueuse 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) afin de sonder la réaction d'oxydation de l'eau elle-même. Les résultats sont donnés dans la Figure 5.24.

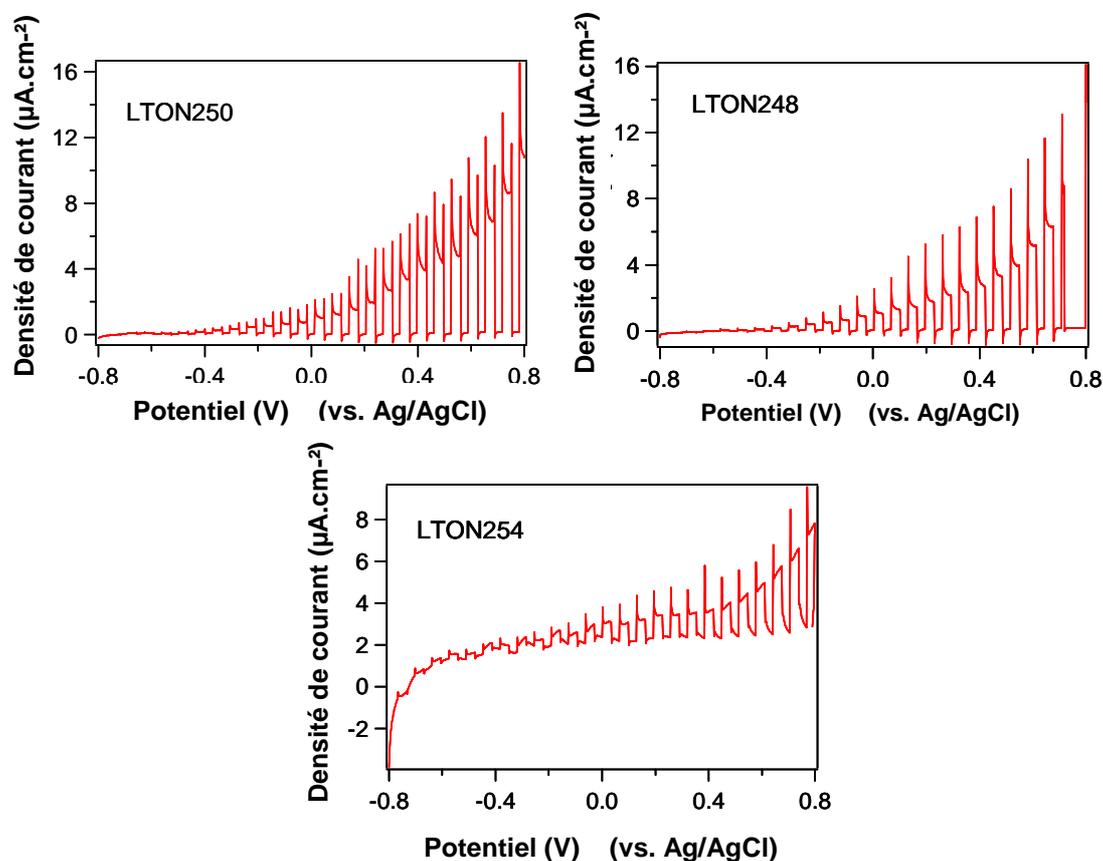


Figure 5.24. Courbes Intensité -Potentiel sur couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  en solution 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sous irradiation intermittente de lumière visible ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ , vitesse de balayage=10 mV/s, pH= 4,5).

Nous observons un photocourant sur toutes les couches minces, avec un plus fort courant pour les échantillons épitaxié (LTON-250) et texturé (LTON-248). Ces photocourants sont attribués à la réaction d'oxydation de l'eau, comme cela a été démontré sur poudre. Les mesures sur substrat nu Nb:STO ne révèlent la présence d'aucun photocourant (Figure 5.25).

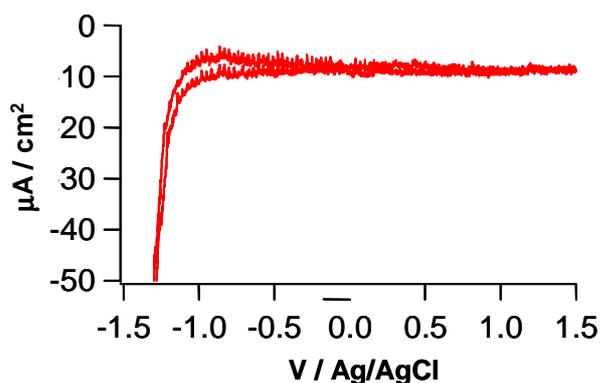


Figure 5.25. Courbe Intensité - Potentiel sur substrat nu Nb:SrTiO<sub>3</sub> en solution 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sous irradiation intermittente de lumière visible ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) (vitesse de balayage= 10 mV/s, pH = 4,5).

#### IV.2.3. Photoréponse des couches $\text{IrO}_2/\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ dans la solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Des colloïdes d' $\text{IrO}_2$  ont été déposés à la surface des couches minces comme co-catalyseur de la réaction d'oxydation de l'eau comme indiqué au paragraphe III.4.3. La modification par les colloïdes d' $\text{IrO}_2$  à la surface de tous les échantillons a clairement promu la conversion photon-à-courant comme le montre la Figure 5.26 pour la couche  $\text{IrO}_2/\text{LTON}$ -250. La densité de photocourant observée en présence d'oxyde d'iridium nano-dispersé est approximativement cinq fois plus forte sur les couches modifiées en comparaison des couches "nues".

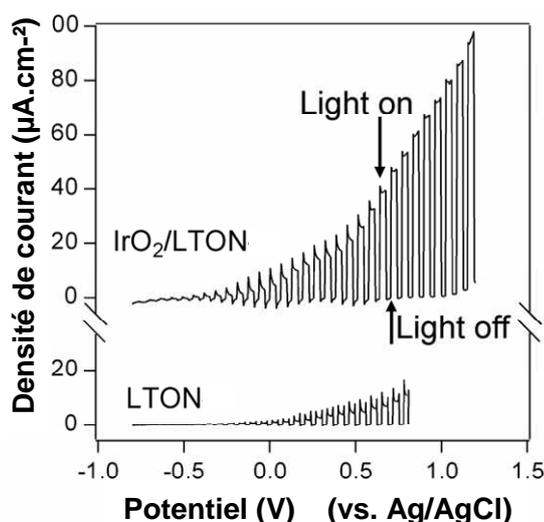


Figure 5.26. Courbes Intensité - Potentiel sur la couche mince  $\text{IrO}_2/\text{LTON}$ -250 en solution 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sous irradiation intermittente de lumière visible ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ).

#### IV.2.4. Stabilité des couches minces $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ dans les électrolytes

La figure 5.27 montre l'évolution de la densité du photo-courant en fonction du temps sur l'électrode LTON-250 avec et sans  $\text{IrO}_2$  sous irradiation de lumière visible.

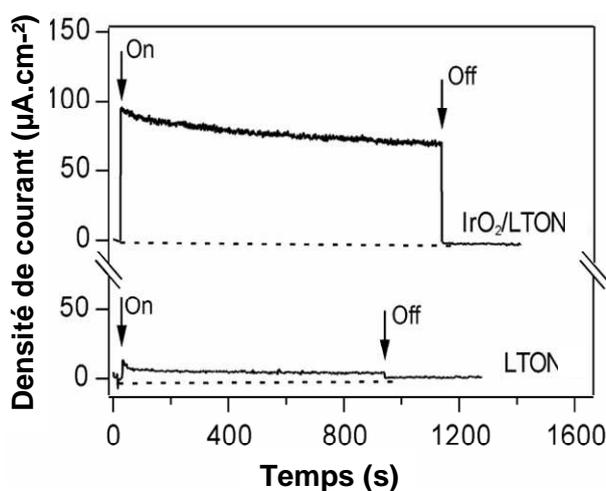


Figure 5.27. Courbes Courant-Temps de la couche LTON-250 avec/sans  $\text{IrO}_2$  dans la solution de 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 1.0 V vs. Ag/AgCl sous irradiation de lumière visible à pH 4,5.

La densité du photocourant sur la couche sans IrO<sub>2</sub> est basse, tandis que la modification par les colloïdes d'IrO<sub>2</sub> améliore l'efficacité du dispositif d'un facteur 16. On note également la grande stabilité de l'électrode en fonctionnement. La légère baisse de densité de courant observée au bout de 1000 secondes de fonctionnement peut être attribuée au passage en solution d'une partie des agrégats d'oxydes d'iridium ou à une oxydation de la surface du photocatalyseur, suivant la réaction :



La Figure 5.28 montre la courbe Courant-Temps pour les trois électrodes LTON-250, LTON-248, et LTON-254 en présence du cocatalyseur IrO<sub>2</sub> à +1.0 V vs Ag/AgCl. Nous constatons que le photocourant est plus stable pour la couche épitaxiée par rapport à la couche polycristalline. Dans ce cas, la chute observée du photocourant peut suggérer la décomposition de l'électrode suivant la réaction (4).

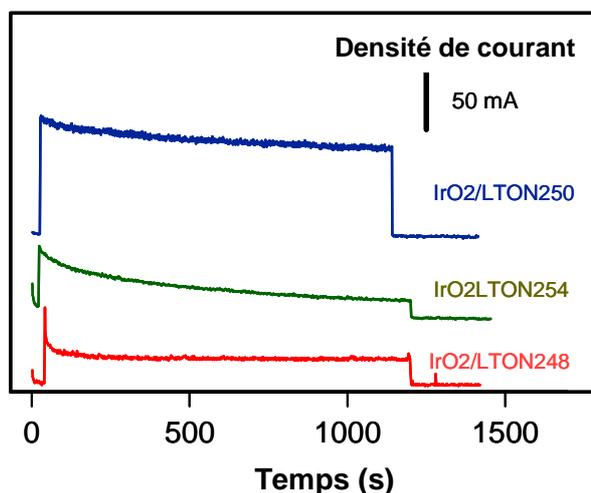


Figure 5.28. Courbes Courant-Temps des couches LTON-250, -248, -254 avec/sans IrO<sub>2</sub> dans la solution de 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1.0 V vs. Ag/AgCl sous irradiation de lumière visible à pH 4.5

Des mesures complémentaires seront cependant nécessaires pour conclure sur ce point. L'XPS au seuil N1s avant et après fonctionnement de l'électrode permettrait, par exemple, de suivre l'oxydation, et donc la modification de la composition superficielle de l'électrode, au cours du processus.

#### IV.2.5. Influence de la longueur d'onde

L'influence de la longueur d'onde des photons incidents sur la réponse des photoélectrodes dans le visible a été évaluée. Des filtres spécifiques ont été interposés entre la source et la cellule de mesure dans la gamme 420 nm – 620 nm. Le Tableau 5.4 rassemble les

résultats obtenus en relation avec le spectre d'absorbance de la couche mince LTON-251 déposée sur MgO (Figure 5.29). On voit nettement que la densité du photocourant diminue significativement avec la longueur d'onde. On peut noter l'exacte corrélation entre le bord d'absorption optique du photocatalyseur et l'apparition d'un photocourant significatif. Ceci confirme bien que les trous et les électrons photogénérés de part et d'autre du band-gap de l'oxynitride sont ceux impliqués dans la photolyse de l'eau.

| Longueur d'onde (nm)                                 | 420 | 480 | 520 | 540 | 560 | 620 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Densité de courant ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$ ) | 76  | 21  | 5   | 2.5 | 0   | 0   |

Tableau 5.4. Densité de courant mesurée sur LTON-250 en fonction de la longueur d'onde d'irradiation.

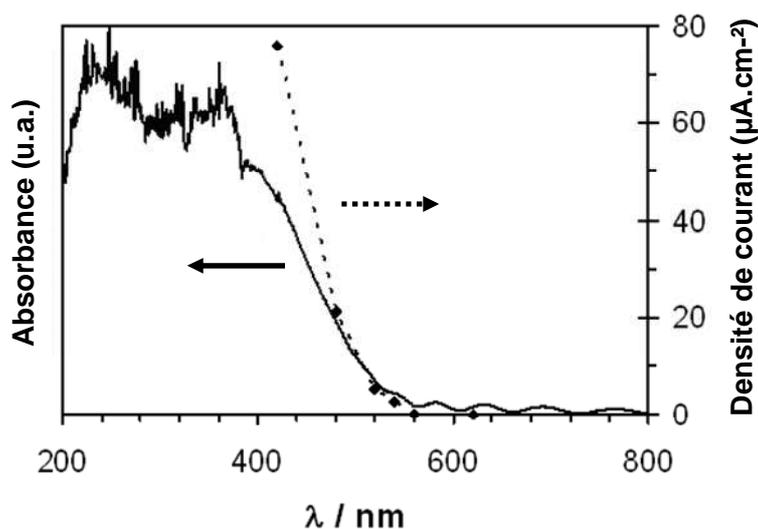


Figure 5.29. Dépendance de la densité du photocourant de l'électrode  $\text{IrO}_2/\text{LTON-250}$  en fonction des longueurs d'onde de la lumière Visible ( $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ,  $1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ,  $\text{pH}4.5$ ) en comparaison avec l'absorption de la couche appariée LTON-251 déposée sur MgO.

#### IV.2.6. Potentiel de bande plate en fonction du pH

Les mesures du photocourant ont été utilisées pour évaluer la position du potentiel de bande plate  $V_{\text{BP}}$  de LTON-250 en fonction du pH dans des solutions ajustées en pH de 4,40 à 11,35. La Figure 5.30 donne les valeurs de photocourant anodique observées pour les valeurs de pH de 4,4 ; 6,91 ; 9,17 et 11,35. Comme expliqué au paragraphe III.3.5, le potentiel de bandes plates correspond au point où le photocourant passe de anodique à cathodique et il donne, pour une valeur de pH déterminée, la position du bas de la bande de conduction.

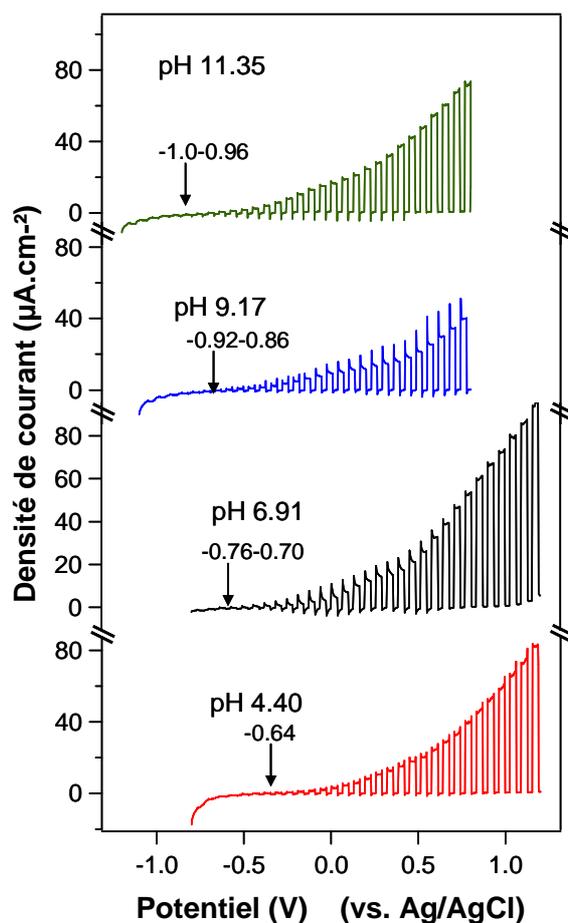


Figure 5.30. Cycle voltamétrique de la couche  $\text{IrO}_2/\text{LTON-250}$  en solution aqueuse  $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  sous irradiation intermittente visible ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) à différents pH, taux de balayage:  $10 \text{ mV/s}$ .

On note que la modification du pH de l'électrolyte induit un décalage du potentiel d'apparition du photocourant anodique vers les valeurs plus positives. Ce résultat indique que la position des niveaux d'énergie de  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  dépend du pH. La différence d'énergie entre la position du bas de la bande de conduction ( $E_{\text{BC}}$ ) et le potentiel de bandes plates ( $E_{\text{BP}}$ ) est estimé à  $0,1 \text{ eV}$  [Kasahara2002,Kasahara2003], en accord avec le caractère semiconducteur de type n de  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ . Le band-gap de LTON-250 ayant été estimé à  $2,1 \text{ eV}$  [Kasahara2002,Kasahara2003], ceci positionne le haut de bande de valence  $E_{\text{BV}}$  à  $2,1 \text{ V}$  du bas de la bande de conduction. La Figure 5.31 montre la modification du positionnement des potentiels de bande de valence et de conduction du composé  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  en couche mince en fonction du pH. Les bords de la bande interdite sont donc dépendants de pH, avec un glissement d'environ  $-60\text{mV/pH}$ . Les positions des bandes établies de  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  sont compatibles avec celles du couple d'oxydo-réduction de l'eau, sur une large fenêtre de pH. Ces résultats démontrent que les couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  peuvent être utilisées pour conduire des réactions photoélectrochimiques pour la décomposition d'électrolytes aqueux

(eau, eau polluée, eau de mer, photo électrolyse de solution issues de la chimie du chlore et de la soude, ...).

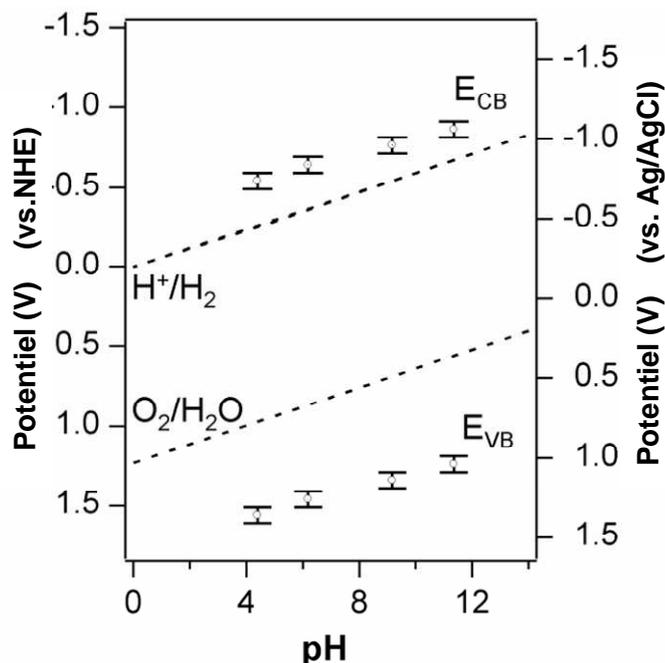


Figure 5.31. Potentiel de bande plate ( $E_{BP}$ ) de la couche LTON-250 en fonction du pH.

#### IV.2.7. Traitement des couches $LaTiO_xN_y$ sous flux d'ammoniac $NH_3$

L'influence d'un recuit des couches minces  $LaTiO_xN_y$  sur la valeur du photocourant a été étudiée. Les échantillons obtenus par pulvérisation cathodique RF ont été post traités sous flux d'ammoniac  $NH_3(g)$  à 1123 K pendant 30 minutes (four tubulaire). L'imprégnation par le cocatalyseur (nanoparticules d'oxyde d'iridium) a été conduite comme précédemment.

La Figure 5.32 rassemble les mesures Intensité-Potentiel sur les trois couches avant et après recuit sous ammoniac. On voit que ce traitement a peu d'influence sur la couche LTON-250 épitaxiée (il y a même une très légère dégradation) alors qu'il améliore la réponse des couches texturée (LTON-248) et polycristalline (LTON-254). L'étude en fonction du temps est donnée dans la Figure 5.33. On voit une dégradation rapide du photo-courant après le traitement sous  $NH_3$  des couches, dégradation sans doute attribuable à une oxydation de leur surface. Le gain d'un traitement nitrurant, pouvant augmenter la teneur en azote des couches et induire un pincement du band-gap, n'a pas été mis en évidence ici.

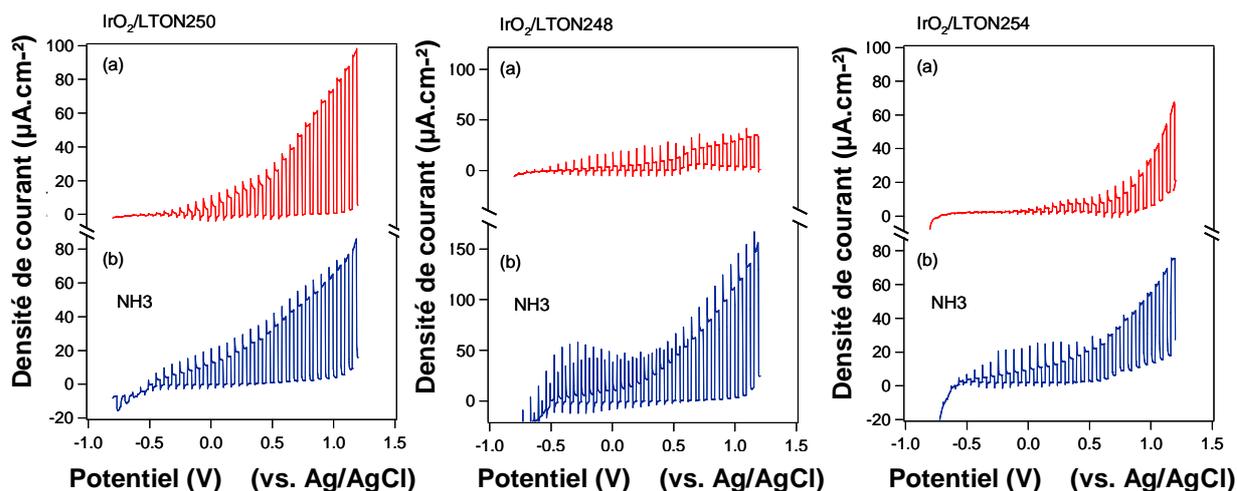


Figure 5.32. Cycles voltamétriques d' $\text{IrO}_2/\text{LTON-250}$ ,  $\text{IrO}_2/\text{LTON-248}$ ,  $\text{IrO}_2/\text{LTON-254}$  (a) avant et (b) après traitement sous  $\text{NH}_3$  à 850 C pendant 30 min (vitesse de balayage= 10 mV/s, solution aqueuse 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH = 4,5).

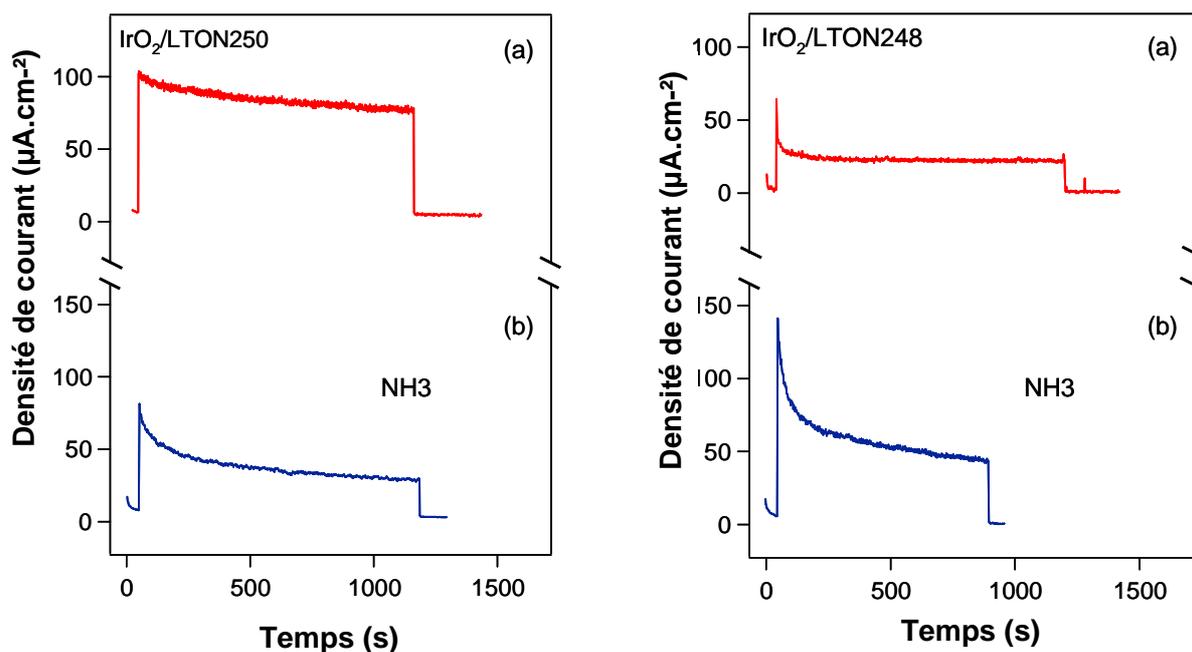


Figure 5.33. Courbes Courant-Temps de couches  $\text{IrO}_2/\text{LTON-250}$ ,  $\text{IrO}_2/\text{LTON-248}$  (a) avant et (b) après traitement  $\text{NH}_3$  à 850 C pendant 30 min. Taux de balayage: 10 mV/s, Solution aqueuse 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH .4.5.

En résumé, des couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  ont été déposées par pulvérisation cathodique radio-fréquence réactive magnétron sur substrats monocristallin  $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  afin de préparer des photoélectrodes de structure et de compositions différentes. Grâce aux mesures Courant-Potentiel réalisées dans les solutions aqueuses  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

sous irradiation de lumière visible, il a été démontré que ces couches oxynitrures sont bien actives dans le processus de photolyse de l'eau. Elles agissent comme des semiconducteurs de type n avec des valeurs de band-gap de 2,05 à 2,35 eV. L'activation de la surface des couches, par dépôt de nano-particules colloïdales d'oxyde d'iridium  $\text{IrO}_2$ , a montré une nette amélioration du photocourant associé à la réaction d'oxydation dans l'eau. La couche épitaxiée  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  cocatalysée  $\text{IrO}_2$  présente la plus forte densité de photocourant,  $70\mu\text{A cm}^{-2}$  (à +1,0 V vs Ag/AgCl et pH=4,5), en solution aqueuse ionique ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) sous lumière visible. Elle a également une stabilité en fonctionnement sous l'irradiation de lumière visible. Les positions des band-gaps de toutes les couches  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  sont adaptées à l'oxydation et à la réduction de l'eau sur une large gamme de pH (4-12). Les résultats suggèrent que l'amélioration de la cristallinité par croissance épitaxiale, ainsi que la faible teneur en azote, sont responsables de la grande photo-réactivité de cette couche.

## V. DISCUSSION

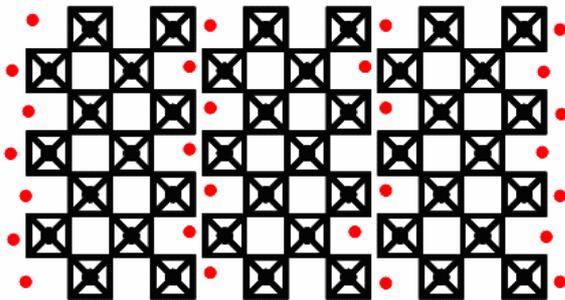
L'utilisation d'un photocatalyseur déposé en couche mince sur électrode par comparaison avec la mise en suspension de poudre céramique permet, d'un point de vue technique, de produire de très grandes surfaces de réaction avec beaucoup moins de matière. Les performances d'un matériau pulvérulent, en catalyse hétérogène, sont dictées par la combinaison de plusieurs paramètres, tels que la composition chimique, la qualité de la cristallisation, la morphologie et la texture. Pour les couches réalisées par pulvérisation cathodique, la composition chimique et la structure cristallographique (y compris les défauts) sont les principaux paramètres affectant les performances photocatalytiques [Xiao,Prabakar]. Comme les valeurs de rugosité des surfaces des couches pulvérisées sont relativement faibles, l'influence sur leur performance photocatalytique est jugée nettement plus faible que l'effet de la surface spécifique pour les matériaux en poudre.

Notre étude montre que la composition et l'état de cristallisation des couches  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  sont très corrélés. Ainsi les couches à plus forte teneur en azote sont polycristallines, tandis que celles à faible teneur ont pu être obtenues par croissance épitaxiale. Comme pour les nano-particules oxynitrures  $\text{LaTi(O,N)}_3$  [Aguiar] et pour la poudre  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  dopé azote [Ji], nous constatons sur nos couches que l'efficacité photocatalytique des matériaux faiblement nitrurés est limitée par leur capacité d'absorption de lumière visible, et pour les composés riches en azote, par la diminution de la densité des

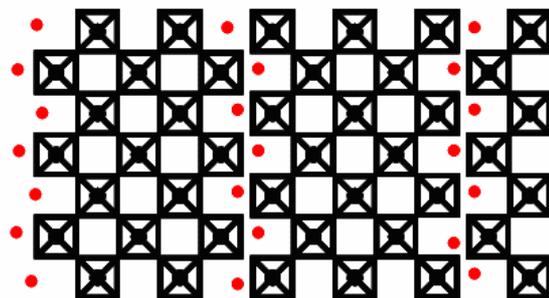
espaces intercalaires. Ainsi, il est nécessaire de trouver un compromis entre la multiplication du nombre des sites réactionnels liés à la structure du catalyseur (faible teneur en azote  $\Leftrightarrow$  structure en feuillet de la perovskite oxyde) et l'aptitude du matériau à capter la plus grande part du spectre visible (forte teneur en azote  $\Leftrightarrow$  faible band-gap).

En accord avec les propositions de R. Aguiar *et al.*, nous pourrions décrire la série développée ici comme balayant une gamme de structures perovskites allant de l'oxyde ( $\text{LaTiO}_{3,5}$ ) à l'oxynitride ( $\text{LaTiO}_2\text{N}$ ). Les composés  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  pourraient s'écrire au moyen de d'une formule générique  $\text{La}_n\text{Ti}_n(\text{O},\text{N})_{3n+2}$  et traduire l'existence d'une gamme de compositions entre les bornes oxyde et oxynitride du système. Cette notation mettrait en relief une structure résultant de l'empilement de blocs perovskites, contenant des octaèdres  $\text{Ti}(\text{O},\text{N})_6$  séparés par des espaces intercalaires d'oxygène. De cette façon, les couches minces de  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  pourraient être schématisées comme une succession de blocs perovskites oxyazotés de taille  $n$  variable, distribuées de façon irrégulière, entre  $n = 4$  ( $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14} \equiv \text{LaTiO}_{3,5}$ ) et  $n = \infty$  ( $\text{LaTiO}_2\text{N}$ ) (Figure 5.34).

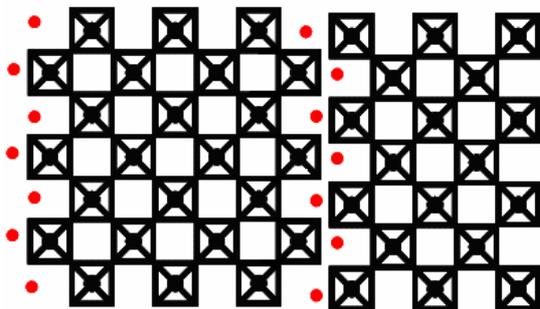
**n=4 ( $\text{LaTiO}_{3,5}$ )**



**n=5 ( $\text{LaTiO}_{3,4}\text{N}_{0,066}$ )**



**n=7 ( $\text{LaTiO}_{3,286}\text{N}_{0,142}$ )**



**n=∞ ( $\text{LaTiO}_2\text{N}$ )**

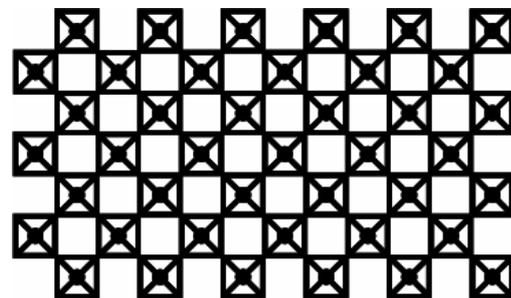


Figure 5.34. Représentation schématique de la structure générique  $\text{La}_n\text{Ti}_n(\text{O},\text{N})_{3n+2}$  en fonction de  $n$  (transition oxyde/oxynitride) (● feuillet en oxygène intercalaire).

Une importante substitution des ions  $\text{O}^{2-}$  par des azotes nitrures  $\text{N}^{3-}$  dans la structure de l'oxyde hôte conduirait à une augmentation de la taille des blocs perovskites contenant les

octaèdres  $Ti(O,N)_6$  et par conséquent à la diminution de fréquence d'apparition des espaces intercalaires. Nos résultats sur la couche LTON-250 semblent confirmer le modèle structural développé par Aguiar et al :

- réponse photocatalytique optimale pour cette couche qui allie une teneur en azote modérée et une très bonne cristallisation
- absence de pics de diffraction de la phase  $LaTiO_{3,5}$ .
- absence de double front d'absorption dans les courbes de transmission UV-Visible.

Par contre, la couche LTON-248, qui a une teneur en azote similaire à LTON-250 et qui contient peut être de l'oxyde  $LaTiO_{3,5}$ , présente une réponse photocatalytique *inférieure*. Nous avons mis en évidence une qualité cristalline moindre pour LTON-248, seulement texturée avec  $\Delta\theta = 4,06^\circ$ , par rapport à LTON-250 épitaxiée avec  $\Delta\theta = 1,01^\circ$ . Il semble donc, que la qualité de cristallisation joue un rôle primordial sur le rendement photoélectrochimique. La réponse des couches augmente clairement dans le sens LTON-254 < LTON-248 < LTON-250, en indiquant que les effets positifs de la faible teneur en azote et la structure de la couche sont dominants sur la capacité d'absorption de la lumière visible. Les couches oxynitrides de haute qualité de cristallisation sont également susceptibles d'éviter la formation de défauts associés aux joints de grains, au désaccord de maille (substrat/couche) et aux sites vacants en oxygène, qui affaiblissent le rendement de la réaction en agissant comme centres de recombinaison des paires électron-trou photo-générés. L'importante photo-réponse, sous lumière visible, de la couche à teneur en azote modérée présentant une croissance épitaxiale confirme la capacité des couches perovskites de structure  $La_nTi_n(O,N)_{3n+2}$  à générer des paires  $e^-/h^+$  grâce à l'introduction d'une contribution « azote » au haut de leur bande de valence, comme leur aptitude à séparer efficacement, au niveau des espaces intercalaires de la structure, les électrons et les trous photogénérés [Aguiar, Domen].

## VI. PERSPECTIVES

Les résultats de l'étude photo-électrochimique sur couches minces  $LaTiO_xN_y$  reportés dans ce manuscrit sont positifs et très encourageants. Cependant, l'efficacité de conversion de photon-à-courant reste à améliorer pour atteindre les performances visées pour une application industrielle de production d'hydrogène par photocatalyse (densité de photocourant de l'ordre de  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$ ).

Les prolongements que nous comptons donner à cette étude portent sur les points suivants:

i) Etat de dispersion du photocatalyseur :

Les colloïdes d'IrO<sub>2</sub> à la surface des couches LaTiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> ont montré un effet très positif au regard de la photo-oxydation de l'eau. L'état de dispersion du photocatalyseur influence à la fois son efficacité (augmentation du nombre de sites réactionnels) et sa stabilité en fonctionnement (dispersion partielle dans l'électrolyte). En préparant des couches d'IrO<sub>2</sub> transparentes, de quelques nm d'épaisseur, à la surface des couches LaTiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, on pourrait à la fois augmenter les performances des électrodes tout en limitant la dispersion du catalyseur dans la phase aqueuse.

ii) Substitution cationique :

Le dopage du photocatalyseur par des ions métalliques (implantation ionique ou modification chimique [Anpo, Yamashita] permet de modifier la structure du band gap et d'élargir la photoréponse de l'électrode vers les grandes longueurs d'onde. Doper les couches LaTiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> par des métaux (par exemple Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup>) en vue d'accroître la concentration des électrons donneurs pourrait aller dans ce sens.

iii) Croissance de couches LaTiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> sur des substrats métalliques :

En général, les mesures photoélectrochimiques sont effectuées soit sur des électrodes monocristallines ou sur des matériaux semiconducteurs déposés sur des substrats métalliques. Dans cette étude, les couches minces de composition LaTiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> ont été préparées sur un composé semiconducteur SrTiO<sub>3</sub>, rendu conducteur par dopage au niobium. L'interface entre ces deux matériaux et notamment le positionnement relatif de leurs bandes interdites est un point clé du dispositif. En effet, si le niveau en énergie de la bande de conduction de LaTiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> est plus élevé que celui de la bande de conduction de SrTiO<sub>3</sub>, les transferts d'électrons excités et les trous photo-générés entre SrTiO<sub>3</sub> et LTON deviennent difficiles. Il est très difficile de déposer des couches épitaxiées sur des substrats métalliques. Par contre, faire des essais avec des couches polycristallines serait un bon début pour répondre à cette question.

## BIBLIOGRAPHIE

- [Abe] R. Abe, K. Sayama, K. Domen, H. Arakawa H., Chem. Phys. Lett. 344 (2001) 339.
- [Aguiar] R. Aguiar, A. Kalytta, A. Reller, A. Weidenkaff, S. G. Ebbinghaus, J. Mater. Chem. 18 (2008) 4260.
- [Anpo] M. Anpo, Bull. Chem. Soc. Jpn. 77 (2004) 1427.
- [Arney] D. Arney, B. Porter, B. Greve B, P.A. Maggard, J. Photochem. Photobio. A-Chem. 199 (2008) 230.
- [Asahi] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Science 293 (2001) 269.
- [Bae] S.W. Bae, S.M. Ji, S.J. Hong, J.W. Jang, J.S. Lee, Int.J.of Hydrogen Energy 34 (2009) 3243.
- [Bak] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, and C.C. Sorrell, Int. J. Hydrogen Energy 27 (2002) 991.
- [Bamwenda2001] G.R. Bamwenda, H. Arakawa, Sol Energy Mater. Sol. Cells 70 (2001) 1.
- [Bamwenda1995] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 89 (1995) 177.
- [Bao] N.Z. Bao, L.M. Shen, T. Takata, K. Domen, Chem. Mater. 20 (2008) 110.
- [Choi] W.Y. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, J. Phys. Chem. 84 (1994) 13669.
- [Cole] B. Cole, B. Marsen, E. Miller, Mat. Res. Soc. Symposium Proceedings (2007), 0974-CC09-04.
- [Compton] O.C. Compton, C.H. Mullet, S. Chiang, F.E. Osterloh, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 6202.
- [del Valle] F. del Valle, A. Ishikawa, K. Domen, J.A. Villoria de la Mano, M.C. Sánchez-Sánchez, I.D. González, S. Herreras, N. Mota, M.E. Rivas, M.C. Álvarez Galván, J.L.G. Fierro, R.M. Navarro, Catalysis Today 143 (2009) 51.
- [Domen] K. Domen, A. Kudo, A. Shinozaki, A. Tanaka, K. Maruya, T. Onishi, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 356 (1986) 7.
- [Fujishima 1972] A. Fujishima, K. Honda, Nature 238 (1972) 37.
- [Fujishima 2008] A. Fujishima, X. Zhang, D. Tryk, Surf. Sci. Reports 63 (2008) 515.
- [Fujishima2000] A. Fujishima, T.N. Rao and D.A. Tryk, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 1 (2000) 1.
- [Glasscock] Thèse Julie Anne Glasscock, University of New South Wales.
- [Higashi] M. Higashi, R. Abe, T. Takata, K. Domen, Chem. Mat. 21 (2009) 1543.

- [Hisatomi] T. Hisatomi, K. Hasegawa, K. Teramura, T. Takata, M. Hara, K. Domen, *Chem. Lett.* 36 (2007) 558.
- [Hyett] G. Hyett, M.A. Green, I.P. Parkin, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.* 203 (2009) 199.
- [Inoue 1997] Y. Inoue, S.Ogura, M.Kohno, K. Sato, *Appl. Surf. Sci.* 121 (1997) 521.
- [Inoue 1998] Y. Inoue, M. Kohno, M. T. Kaneko, S. Ogura, K.J. Sato, *Chem. Soc. Faraday Trans.* 94 (1998) 89.
- [Ishikawa] A. Ishikawa, T. Takata,; T. Matsumura, J. Kondo, N. M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *J. of Phys. Chem. B* 108 (2004) 2637.
- [Jana] A.K.Jana, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 132 (2000) 1.
- [Janet] C.M. Janet, R.P.Viswanath, *Nanotech.* 17 (2006) 5271.
- [Jang] J.S. Jang, U.A. Joshi, J.S. Lee, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 13280.
- [Jeong] H. Jeong, T. Kim, D. Kim, K. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 1142.
- [Ji] S. M. Ji, P. H. Borse, H. G. Kim, D. W. Hwang, J. S. Jang, S. W. Bae, J. S. Lee, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 1315.
- [Kanade] K.G. Kanade, J.-O. Baeg, K.-J. Kong, B.B. Kale, S.M. Lee, S.-J. Moon, C.W. Lee, S. Yoon, *Int.J. of Hydrogen Energy* 33 (2008) 6904.
- [Kasahara2002] A. Kasahara, K. Nukumizu, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 6750.
- [Kasahara2003] A. Kasahara, K. Nukumizu, T. Takata, J.N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. B* 3 (2003)107.
- [Kato] H. Kato, K. Asakura, A.Kudo, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 3082.
- [Khan] M.A. Khan, M.S. Akhtar, S.I. Woo, O.B. Yang, *Catal. Commun.* 10 (2008)1.
- [Kim] J. Kim, D. W. Hwang, S. W. Bae, Y. G. Kim, J. S. Lee, *Kor. J. Chem. Eng.* 18 (2001) 941.
- [Kitano] M. Kitano, M. Takeuchi, M. Matsuoka, J.M. Thomas, M. Anpo, *Catal. Today* 120 (2007) 133.
- [Kozuka] H. Kozuka, Y. Takahashi, G. Zhao and T. Yoko, *Thin Solid Films* 358 (2000) 172.
- [Kudo 1999] A. Kudo, S. Nakagawa, H. Kato, *Chem. Lett.* 28 (1999) 1197.
- [Kudo 2000] A. Kudo, H. Kato, S. Nakagawa, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 571.
- [Lee K.] K. Lee, W.S. Nam, G.Y.Han, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004) 1343.

- [LeeY.] Y. Lee, H. Terashima, Y. Shimodaira, K. Teramura, M. Hara, H. Kobayashi,; K. Domen, M. Yashima, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 1042.
- [Lei] Z. Lei, G. Ma, M. Liu, W. You, H. Yan, G. Wu, T. Takata, M. Hara, K.Domen, *J. Catal.* 237 (2006) 322.
- [Li] Y.X. Li, G.X. Lu, S.B.Li, *Chemosphere* 52 (2003) 843.
- [Lichtenberg] F. Lichtenberg, A. Herrnberger, K. Wideenmann, J. Mannhart, *Progr. Solid State Chem* 29 (2001) 1.
- [LiuM.] M. Liu, W. You, Z. Lei, T. Takata,; K. Domen, C. Li, *Cuihua Xuebao* 27 (2006) 556.
- [Liu S.X.] S.X. Liu, Z.P. Qu, X.W. Han, C.L. Sun, *Catal. Today* 93 (2004) 877.
- [LiuY.] Y. Liu, L. Xie, Y. Li, R. Yang, J.L. Qu, Y.Q. Li, X.G.Li, *J. Power Sources* 183 (2008) 701.
- [Lunawat] P.S. Lunawat, S. Senapati, R. Kumar, N.M. Gupta, *In. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 2784.
- [Luo]W. Luo,; Z. Li, X. Jiang, T. Yu, L. Liu, X. Chen, J. Ye, Z. Zou, *Phys.Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 6717
- [Maeda 2006] K. Maeda, K. Teramura, D.L. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K.Domen, *Nature* 440 (2006) 295.
- [Maeda 2008] K. Maeda, K. Teramura, K. Domen, *J. Catal.* 254 (2008) 198.
- [Maeda2009] K. Maeda, H. Terashima, K. Kase, K. Domen, *Appl. Catal. A: General* 3572 (2009) 206.
- [Matsunami] N. Matsunami, M. Uebayashi, K. Hirooka, T. Shimura, M. Tazawa, *Nucl.Instrum. Meth. Phys. Res. B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 267 (2009) 1654.
- [Meng] F. Meng, X. Song, Z. Sun, *Vacuum* 83 (2009) 1147.
- [Mi] L. Mi, P. Xu, H. Shen, P.-N. Wang, *J. Photochem. and Photobiolog. A: Chem.*, 193 (2008) 222.
- [Mills] A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108 (1997) 1.
- [Nada] A.A. Nada, M.H. Barakat, H.A. Hamed, N.R. Mohamed, T.N.Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 687.
- [Ni] M. Ni, M. K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (2007) 401.
- [Nozik] A.J. Nozik, R. Mimming, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 1.
- [Prabakar] K. Prabakar, T. Takahashi, T. Nezuka, K. Takahashi, T. Nashima, Y. Kubota, A. Fujishima, *Renewable Energy* 33 (2008) 277.

- [Richards] R. Richards, Surface and nanomolecular catalysis, ed. CRC Press, (2006) ISBN 1574444816, 9781574444810.
- [Ryu] S.Y. Ryu, W. Balcerski, T.K. Lee, M.R. Hoffmann, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 18195.
- [Sakthivel] S. Sakthivel, M.V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D.W. Bahnemann, V. Murugesan, Catalyst. Water Res. 38 (2004) 3001.
- [Sarrazin] J. Sarrazin, M. Verdaguer, L'oxydo-réduction, Concept et expériences, Ellipses, ed. Marketing, Paris (1991).
- [Sathish] A. Sathish, R.P.Viswanath, Catal. Today 129 (2007) 421.
- [Sato] J. Sato, N. Saito, Y. Yamada, K. Maeda, T. Takata, J. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, Y.Inoue, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 4150.
- [Sayama 1992] K. Sayama, H. Arakawa, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 150 (1992) 2.
- [Sayama2002] K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe R, Y. Abe, H.Arakawa, J Photochem. Photobiol. A: Chem 148 (2002) 71.
- [Shaban] Y.A. Shaban, S.U.M. Khan, J. . Solid State Electrochem. 13 (2009) 1025.
- [Song] X.-M. Song, J.-M. Wu, M. Yan, Thin Solid Films 517 (2009) 4341.
- [Sreethawong 2009b] T. Sreethawong, S. Laehsalee, S. Chavadej, Catal. Comm. 10 (2009) 538.
- [Sreethawong2005] T. Sreethawong, S. Ngamsinlapasathian, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, J. Mol. Catal. A-Chem. 235 (2005) 1.
- [Sreethawong2009a] T. Sreethawong, C.Junbua, S. Chavadej, J.of Power Sources 190 (2009) 513.
- [Subramanian] V. Subramanian, E. Wolf, P. Kamat P., J. Phys. Chem. B 107 (2003) 7479.
- [SunW.] W. Sun, S. Zhang, Z. Liu, C. Wang, Z. Mao, Int. J. of Hydrogen Energy 33 (2008) 1112.
- [Sun] X., K. Maeda, M. Le Faucheur, K. Teramura, K. Domen, Appl. Catal. A: General, 327 (2007) 114.
- [Tai] Y.W. Tai, J.S. Chen, C.C. Yang, B.Z Wan, Catal. Today 97 (2004) 95.
- [Tessier] F. Tessier, P. Maillard, Y. Lee, C. Bleugat, K. Domen, J. Phys.Chem. C 113 (2009) 8526.
- [Thornton] J. Thornton, J. Vac. Sci. Technol. 11 (1977) 666.
- [Tian] G.Tian, K. Pan, H. Fu, L. Jing, W.Zhou, J. of Hazardous Mat. 166 (2009) 939.
- [Tsuji] I. Tsuji, H. Kato, H. Kobayashi, A.Kudo, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 13406.

- [Wang] Y.Q. Wang, Z.J. Zhang, Y. Zhu Y, Z.C. Li, R. Vajtai, L.J. Ci, P.M. Ajayan, *Acs Nano* 2 (2008) 1492.
- [Wu] G. Wu, A. Chen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 195 (2008) 47.
- [Xiao] W. Xiao, J. Yuan, Y. Zhang, W. Shangguan, *Mat. Chem. Phys.* 105 (2007) 6.
- [Xu] A.W. Xu, Y. Gao, H.Q.Liu, *J. Catal.* 207 (2002) 151.
- [Yamasita] D.Yamasita, T. Takata, M. Hara, J.N. Kondo, K. Domen, *Solid State Ionics* 172 (2004) 591.
- [Yan] J.Yan, Y. Zhu, Y. Tang, S.-Q. Zheng, *J.of Alloys and Compounds* 472(2009) 429-433.
- [Yang] Y. Yang, H. Wang, X. Li, C. Wang, *Mat. Lett.* 63 (2009) 331.
- [ZhangH.] H. Zhang, Y. Li, Q. Zhang, H. Wang, *Mat.Lett.* 62 (2008) 2729.
- [ZhangK.] K. Zhang, D.W. Jing, C.J. Xing, L.J. Guo, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 4685.
- [Zhao] G. Zhao, H. Kozuka, H. Lin and T. Yoko. *Thin Solid Films* 339 (1999) 123.
- [Zong] X. Zong, H.J. Yan, G.P. Wu, G.J. Ma, F.Y. Wen, L. Wang, C. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 7176.



# Conclusion et perspectives



Durant ce travail de thèse, nous avons réalisé des couches minces d'oxynitrides de titane et de lanthane  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  par pulvérisation cathodique radio-fréquence magnétron réactive en vue d'application dans le domaine des hyperfréquences et en photocatalyse sous lumière visible.

Ces couches minces oxynitrides, déposées sur de multiples substrats (afin de répondre aux différentes mesures et applications), conduisent à des caractéristiques structurales et fonctionnelles dépendantes des conditions de dépôt.

A  $800^\circ\text{C}$ , l'enrichissement du plasma en azote se traduit par une augmentation de la teneur en azote des couches. Cette contribution nitrure au contenu anionique des couches conduit au décalage attendu sur les courbes de transmittance optique du front d'absorption vers la région du visible. D'un point de vue structural, nous constatons une accentuation du caractère polycristallin lié à l'augmentation du taux d'azote dans les couches. Pour les faibles taux d'azote, une croissance épitaxiale peut être obtenue alors que pour les couches très riches en azote seul le caractère polycristallin a pu être révélé.

A taux d'azote fixe dans le plasma, nous avons étudié le comportement des couches minces en fonction de la température de dépôt.

- Pour un pourcentage d'azote dans le plasma  $\%N_2 = 25$  %, nous avons remarqué une augmentation de la teneur en azote et de la polycristallinité dans les couches en fonction de la température, jusqu'à  $900^\circ\text{C}$  (début de la dégradation des couches).
- Pour  $\%N_2 = 50$ , et pour des températures supérieures ou égales à  $650^\circ\text{C}$ , nous observons la cristallisation d'une phase  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  isostructurale à  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . A plus basse température, les couches montrent la présence d'une phase secondaire identifiée, pour le moment, comme étant celle de l'oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
- Pour  $\%N_2 = 71$ , nous avons constaté qu'il était possible d'abaisser la température de dépôt, tout en maintenant une bonne qualité de cristallisation du composé oxynitride, et sans apparition de phase secondaire. Ce résultat est intéressant au regard de l'intégration possible de ces couches dans des processus de fabrication à basse température.

Les mesures que nous avons effectuées sur les couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  montrent des valeurs de constantes diélectriques entre 80 et 400 (dans la gamme de fréquence [100 Hz – 20 GHz]) en corrélation avec le taux d'azote présent dans les couches et leur qualité de cristallisation. Ce résultat met en évidence :

- i) l'impact de l'introduction d'azote nitrure dans les couches oxydes (à titre comparatif, la constante diélectrique de l'oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  est inférieure à 50).
- ii) la forte corrélation entre la qualité de cristallisation et le taux d'azote dans les couches minces.

Les meilleures caractéristiques diélectriques sont obtenues pour des couches qui présentent un optimum entre la qualité de cristallisation et le taux d'azote dans la couche (à 10 kHz,  $\epsilon' = 150$ ,  $\tan\delta = 0,6\%$  ; à 12 GHz,  $\epsilon' = 160$ ,  $\tan\delta = 1,1\%$ ).

Nous avons mesuré de grandes variations de capacité en fonction du champ électrique appliqué (relativement faible), ce qui suggère un matériau à grande accordabilité diélectrique, exploitable dans des systèmes micro-ondes reconfigurables. Les tangentes de pertes sont fortes et une optimisation des conditions de dépôt et de préparation des couches s'avère nécessaire afin d'intégrer ces composants dans des dispositifs exploitables.

Nous avons constaté une dispersion importante des valeurs de mesures qui peut provenir d'une inhomogénéité dans la composition chimique et/ou structurale des couches, ou de l'incrustation d'impuretés au niveau des interfaces. Un dépôt multicouche in situ intégrant un métal conducteur en surface est envisageable. Des mesures en température des propriétés diélectriques sont à prévoir pour déterminer les domaines d'existence des phases paraélectrique et ferroélectrique. Des mesures pyroélectriques et des mesures de cycles ferroélectriques prolongeraient cette étude.

Nous avons mené la première étude photoélectrochimique PEC sur couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ . Les résultats montrent l'existence d'une photo-réponse sous lumière visible associée à l'introduction d'azote dans la structure du photocatalyseur.

Les couches oxynitrides (semi-conducteurs de type n), du fait de l'introduction des bandes  $\text{N}_{2p}$  dans le haut de la bande de valence du matériau, présentent un band-gap dans la gamme 2,05 à 2,35 eV parfaitement adapté. Les résultats montrent également que l'amélioration de la cristallinité (croissance épitaxiale) associée à une faible teneur en azote conduit à la plus forte photoactivité. Les couches minces produites peuvent être décrites comme une solution solide de composition  $\text{La}_n\text{Ti}_n(\text{O},\text{N})_{3n+2}$  constituée d'une succession de blocs perovskites oxyazotés de taille n variable, distribués de façon irrégulière, entre  $n = 4$  ( $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14} \equiv \text{LaTiO}_{3,5}$ ) et  $n = \infty$  ( $\text{LaTiO}_2\text{N}$ ). La variation du taux d'azote dans le composé modifie à la fois la structure électronique du maillon clé de la structure (l'octaèdre  $\text{Ti}(\text{O},\text{N})_6$ ) comme la fréquence (lié à la valeur de n) des plans d'oxygènes interstitiels. L'augmentation de la teneur en azote des couches induit un abaissement du band-gap (meilleure absorption du

rayonnement visible) mais aussi une diminution du nombre de sites réactifs préférentiels (condensation de la structure perovskite en feuillet). Le compromis trouvé entre composition chimique et qualité cristalline offre ainsi la meilleure réponse.

Comme précédemment montré sur des matériaux oxynitrides en poudre, la modification de la surface du photocatalyseur par un dépôt d'un co-catalyseur (oxyde d'iridium) renforce sensiblement le photocourant associé à la réaction d'oxydation dans l'eau. Les positions en énergie des band-gaps de toutes les couches  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  ont été jugées aptes à l'oxydation et à la réduction de l'eau sur une large gamme de pH (4 - 12).

Les échantillons que nous produisons aujourd'hui sont limités au niveau de l'homogénéité du dépôt sur une zone de  $1 \text{ cm}^2$ . Le plus grand enjeu serait d'arriver à réaliser des échantillons de grande taille ( $5 \text{ cm}^2$ ) permettant de relier l'efficacité de la production d'hydrogène au flux de photons visibles. En effet, la faible surface des échantillons actuels ne permet pas une détection suffisante de l'hydrogène produit. L'extension de notre étude à d'autres techniques de dépôt de couches minces comme le spin-coating, plus adaptées au dépôt de grande surface, est envisagée.

Ce travail de thèse constitue la première contribution à la synthèse de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  en couches minces. Il a montré les potentialités de ce matériau et l'importance de la cristallisation et de la teneur en azote sur les réponses photocatalytiques et diélectriques. L'extension à de nouvelles compositions oxynitrides perovskites, l'optimisation du dépôt sur des substrats de nature et taille différentes, l'étude du comportement en accordabilité large bande, sont autant de prolongements envisagés à ce travail.



# Annexes



# ANNEXE 1

| 48-1230  |             | Wavelength= 1.54056                     |           |           |   | i |
|--|-------------|---|-----------|-----------|---|---|
| LaTiO2N  |             | 2 $\theta$                              | Int       | h         | k | l |
| Lanthanum Titanium Oxide Nitride   |             | 22.531                                  | 26        | 0         | 0 | 2 |
|  |             | 32.077                                  | 100       | 1         | 1 | 2 |
|  |             | 39.527                                  | 19        | 2         | 0 | 2 |
|  |             | 45.985                                  | 22        | 0         | 0 | 4 |
|  |             | 51.814                                  | 7         | 1         | 1 | 4 |
|  |             | 57.166                                  | 24        | 2         | 0 | 4 |
|  |             | 67.141                                  | 9         | 2         | 2 | 4 |
|  |             | 71.777                                  | 3         | 0         | 0 | 6 |
|  |             | 76.370                                  | 7         | 1         | 1 | 6 |
|  |             | 80.676                                  | 3         | 4         | 2 | 2 |
| Rad.: $\lambda$ :            Filter:            d-sp:  |             |   |           |           |   |   |
| Cut off:            Int.:            1/leor.:  |             |   |           |           |   |   |
| Ref: Marchand, R., Pors, F., Laurent, Y., Ann. Chim. (Paris), 16, 553 (1991)   |             |   |           |           |   |   |
| Sys.: Orthorhombic            S.G.: I  |             |   |           |           |   |   |
| a: 5.578(1)  | b: 5.578(1) | c: 7.888(1)                             | A: 1.0000 | C: 1.4141 |   |   |
| $\alpha$ :   | $\beta$ :   | $\gamma$ :                              | Z: [4]    | mp:       |   |   |
| Ref: Ibid.   |             |   |           |           |   |   |
| Dx: 6.301            Dm:   |             | SS/FOM: F <sub>10</sub> = 8(0.034 , 36) |           |           |   |   |
| Color: Red   |             |   |           |           |   |   |
| Prepared by reaction of La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> and N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> at 950 C for 15 hours. Slightly distorted cubic perovskite with a=3.944. C.D. |             |   |           |           |   |   |
| Cell: a=5.578, b=7.888, c=5.578, a/b=0.7072, c/b=0.7072, S.G.=I, PSC: o120, Mwt: 232.81, Volume[CD]: 245.43.   |             |   |           |           |   |   |



© 1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.  
PCPDFWIN v. 2.02



## ANNEXE 2

| 84-1089  |  | Wavelength= 1.54056 |      |                |   |      |            |     |   |   |   |
|--|--|---------------------|------|----------------|---|------|------------|-----|---|---|---|
| LaTiO3   |  | 2 $\theta$          | Int  | h              | k | l    | 2 $\theta$ | Int | h | k | l |
| Lanthanum Titanium Oxide   |  |                     |      |                |   |      |            |     |   |   |   |
|  |  | 19.341              | 2    | 1              | 0 | 1    | 51.445     | 30  | 2 | 2 | 2 |
|  |  | 22.370              | 188  | 1              | 1 | 0    | 51.445     | 1   | 3 | 0 |   |
|  |  | 22.440              | 196  | 0              | 0 | 2    | 51.547     | 37  | 1 | 1 | 4 |
|  |  | 25.066              | 69   | 1              | 1 | 1    | 52.717     | 13  | 3 | 1 | 1 |
|  |  | 31.894              | 999* | 1              | 1 | 2    | 52.853     | 57  | 1 | 3 | 1 |
|  |  | 31.894              | *    | 0              | 2 | 0    | 56.704     | 144 | 3 | 1 | 2 |
|  |  | 33.892              | 46   | 0              | 2 | 1    | 56.833     | 214 | 1 | 3 | 2 |
|  |  | 35.686              | 2    | 2              | 1 | 0    | 56.833     | 214 | 0 | 2 | 4 |
|  |  | 35.756              | 3    | 1              | 2 | 0    | 58.088     | 14  | 2 | 2 | 3 |
|  |  | 37.506              | 13   | 2              | 1 | 1    | 59.240     | 1   | 3 | 2 | 0 |
|  |  | 37.616              | 13   | 1              | 2 | 1    | 59.318     | 1   | 2 | 3 | 0 |
|  |  | 37.616              |      | 1              | 0 | 3    | 59.380     | 1   | 2 | 1 | 4 |
|  |  | 39.263              | 116  | 2              | 0 | 2    | 59.380     | 1   | 2 | 4 |   |
|  |  | 39.349              | 139  | 0              | 2 | 2    | 60.571     | 1   | 3 | 0 | 3 |
|  |  | 41.029              | 23   | 1              | 1 | 3    | 60.571     | 1   | 2 | 3 | 1 |
|  |  | 42.626              | 5    | 2              | 1 | 2    | 60.709     | 2   | 1 | 0 | 5 |
|  |  | 42.626              |      | 1              | 2 | 2    | 63.101     | 26  | 1 | 3 | 3 |
|  |  | 45.654              | 177  | 2              | 2 | 0    | 63.101     | 1   | 1 | 5 |   |
|  |  | 45.804              | 175  | 0              | 0 | 4    | 64.168     | 1   | 3 | 2 | 2 |
|  |  | 47.152              | 42   | 2              | 2 | 1    | 66.430     | 22  | 4 | 0 | 0 |
|  |  | 47.262              | 45   | 0              | 2 | 3    | 66.665     | 85  | 2 | 2 | 4 |
|  |  | 50.070              | 4    | 2              | 1 | 3    | 66.665     | 0   | 4 | 0 |   |
|  |  | 50.070              |      | 1              | 2 | 3    | 67.842     | 15  | 0 | 4 | 1 |
|  |  | 51.341              | 19   | 3              | 1 | 0    | 68.769     | 1   | 4 | 1 | 0 |
| Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.54060    Filter:    d-sp: Calculated  |  |                     |      |                |   |      |            |     |   |   |   |
| Cut off: 17.7    Int.: Calculated    I/lor.: 6.99  |  |                     |      |                |   |      |            |     |   |   |   |
| Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)   |  |                     |      |                |   |      |            |     |   |   |   |
| Ref: Eitel, M., Greedan, J.E., J. Less-Common Met., 116, 95 (1986)   |  |                     |      |                |   |      |            |     |   |   |   |
| Sys.: Orthorhombic   |  | S.G.: Pbnm (62)     |      |                |   |      |            |     |   |   |   |
| a: 5.6247(1)    b: 5.6071(1)    c: 7.9175(1)    A: 1.0031    C: 1.4120   |  |                     |      |                |   |      |            |     |   |   |   |
| $\alpha$ :   |  | $\beta$ :           |      | $\gamma$ :     |   | Z: 4 |            | mp: |   |   |   |
| Ref: Ibid.   |  |                     |      |                |   |      |            |     |   |   |   |
| Dx: 6.246  |  | Dm:                 |      | ICSD #: 202034 |   |      |            |     |   |   |   |
| Peak height intensity, R-factor: 0.000, C.D. Cell: a=5.625, b=7.918, c=5.607, a/b=0.7104, c/b=0.7082, S.G.=Pcmm(62), PSC: oP20, Mwt: 234.80, Volume[CD]: 249.70. |  |                     |      |                |   |      |            |     |   |   |   |

| 2 $\theta$ | Int | h | k | l | 2 $\theta$ | Int | h | k | l |
|------------|-----|---|---|---|------------|-----|---|---|---|
| 68.987     | 1   | 1 | 4 | 0 | 88.997     | 5   | 2 | 2 | 6 |
| 69.929     | 2   | 4 | 1 | 1 | 89.678     | 1   | 5 | 1 | 1 |
| 70.186     | 3   | 1 | 4 | 1 |            |     |   |   |   |
| 70.186     | 3   | 2 | 1 | 5 |            |     |   |   |   |
| 71.086     | 6   | 4 | 0 | 2 |            |     |   |   |   |
| 71.228     | 13  | 3 | 3 | 0 |            |     |   |   |   |
| 71.228     | 3   | 1 | 4 |   |            |     |   |   |   |
| 71.427     | 11  | 0 | 0 | 6 |            |     |   |   |   |
| 72.314     | 14  | 3 | 3 | 1 |            |     |   |   |   |
| 73.357     | 1   | 4 | 1 | 2 |            |     |   |   |   |
| 73.569     | 1   | 1 | 4 | 2 |            |     |   |   |   |
| 75.588     | 18  | 4 | 2 | 0 |            |     |   |   |   |
| 75.700     | 29  | 3 | 3 | 2 |            |     |   |   |   |
| 75.700     | 2   | 4 | 0 |   |            |     |   |   |   |
| 75.921     | 51  | 1 | 1 | 6 |            |     |   |   |   |
| 76.705     | 7   | 4 | 2 | 1 |            |     |   |   |   |
| 76.872     | 21  | 2 | 4 | 1 |            |     |   |   |   |
| 76.954     | 21  | 2 | 2 | 5 |            |     |   |   |   |
| 76.954     | 0   | 4 | 3 |   |            |     |   |   |   |
| 77.962     | 1   | 3 | 2 | 4 |            |     |   |   |   |
| 77.962     | 2   | 3 | 4 |   |            |     |   |   |   |
| 78.945     | 2   | 4 | 1 | 3 |            |     |   |   |   |
| 79.151     | 1   | 1 | 4 | 3 |            |     |   |   |   |
| 80.028     | 6   | 4 | 2 | 2 |            |     |   |   |   |
| 80.300     | 8   | 2 | 0 | 6 |            |     |   |   |   |
| 80.300     | 0   | 2 | 6 |   |            |     |   |   |   |
| 81.236     | 13  | 3 | 3 | 3 |            |     |   |   |   |
| 81.236     | 3   | 1 | 5 |   |            |     |   |   |   |
| 81.399     | 13  | 1 | 3 | 5 |            |     |   |   |   |
| 82.528     | 1   | 2 | 1 | 6 |            |     |   |   |   |
| 82.528     | 1   | 2 | 6 |   |            |     |   |   |   |
| 84.434     | 15  | 4 | 0 | 4 |            |     |   |   |   |
| 84.652     | 13  | 0 | 4 | 4 |            |     |   |   |   |
| 85.497     | 6   | 4 | 2 | 3 |            |     |   |   |   |
| 85.660     | 15  | 2 | 4 | 3 |            |     |   |   |   |
| 86.603     | 1   | 4 | 1 | 4 |            |     |   |   |   |
| 86.603     | 1   | 3 | 4 | 0 |            |     |   |   |   |
| 86.807     | 1   | 1 | 4 | 4 |            |     |   |   |   |
| 87.515     | 1   | 5 | 0 | 1 |            |     |   |   |   |
| 87.637     | 1   | 4 | 3 | 1 |            |     |   |   |   |
| 87.811     | 1   | 3 | 2 | 5 |            |     |   |   |   |
| 87.879     | 1   | 2 | 3 | 5 |            |     |   |   |   |
| 88.594     | 3   | 5 | 1 | 0 |            |     |   |   |   |
| 88.863     | 4   | 3 | 3 | 4 |            |     |   |   |   |
| 88.863     | 1   | 5 | 0 |   |            |     |   |   |   |



75-0267

Wavelength= 1.54056

C

LaTiO3

2 $\theta$  Int h k l

Lanthanum Titanium Oxide

22.665 213 1 0 0

32.269 999\* 1 1 0

39.796 226 1 1 1

46.283 293 2 0 0

52.130 80 2 1 0

57.544 288 2 1 1

67.530 135 2 2 0

72.243 34 2 2 1

76.835 98 3 1 0

81.343 45 3 1 1

85.796 36 2 2 2

Rad.: CuK $\alpha$   $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 11.24

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Ref: Kestigian, M., Ward, R., J. Am. Chem. Soc., 76, 6027 (1954)

Sys.: Cubic

S.G.: Pm3m (221)

a: 3.92(1) b: c: A: C:

 $\alpha$ :  $\beta$ :  $\gamma$ : Z: 1 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 6.473

Dm:

ICSD #: 028908

Peak height intensity. R-factor: 0.130. PSC: cP5. Mwt:  
234.80. Volume[CD]: 60.24.

© 1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.02

# ANNEXE 3

28-0517

Wavelength= 1.54056

| La2Ti207                 | 2θ     | Int | h | k | l | 2θ     | Int | h | k | l |
|--------------------------|--------|-----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|
| Lanthanum Titanium Oxide | 6.879  | 7   | 1 | 0 | 0 | 39.010 | 5   | 4 | 0 | 2 |
|                          | 13.769 | 10  | 2 | 0 | 0 | 39.455 | 3   | 3 | 2 | 1 |
|                          | 17.391 | 8   | 1 | 1 | 0 | 39.545 | 4   | 2 | 0 | 3 |
|                          | 21.131 | 40  | 2 | 1 | 0 | 39.984 | 20  | 1 | 2 | 2 |
|                          | 22.127 | 4   | 3 | 0 | 1 | 41.245 | 6   | 2 | 2 | 2 |
|                          | 22.998 | 11  | 0 | 0 | 2 | 41.364 | 5   | 3 | 2 | 1 |
|                          | 25.092 | 2   | 2 | 1 | 1 | 42.111 | 11  | 6 | 0 | 0 |
|                          | 26.251 | 11  | 3 | 1 | 0 | 42.380 | 17  | 5 | 1 | 2 |
|                          | 27.412 | 9   | 3 | 1 | 1 | 43.020 | 25  | 4 | 2 | 0 |
|                          | 27.707 | 50  | 4 | 0 | 0 | 43.668 | 17  | 3 | 2 | 2 |
|                          | 28.108 | 30  | 1 | 1 | 2 | 44.690 | 2   | 4 | 1 | 3 |
|                          | 28.662 | 13  | 2 | 0 | 2 | 45.119 | 8   | 6 | 0 | 2 |
|                          | 29.807 | 100 | 2 | 1 | 2 | 45.288 | 8   | 6 | 1 | 0 |
|                          | 32.148 | 50  | 4 | 1 | 0 | 45.830 | 2   | 4 | 2 | 1 |
|                          | 32.243 | 50  | 0 | 2 | 0 | 46.428 | 30  | 1 | 0 | 4 |
|                          | 32.989 | 55  | 2 | 1 | 2 | 47.138 | 20  | 4 | 2 | 2 |
|                          | 33.445 | 25  | 3 | 0 | 2 | 48.198 | 30  | 5 | 2 | 0 |
|                          | 34.840 | 3   | 5 | 0 | 0 | 49.539 | 2   | 1 | 2 | 3 |
|                          | 35.022 | 2   | 5 | 0 | 1 | 49.779 | 2   | 1 | 3 | 0 |
|                          | 35.655 | 2   | 4 | 1 | 1 | 49.960 | 2   | 0 | 1 | 4 |
|                          | 37.264 | 3   | 3 | 1 | 2 | 50.619 | 2   | 3 | 2 | 3 |
|                          | 37.833 | 2   | 2 | 2 | 1 | 51.059 | 3   | 5 | 2 | 1 |
|                          | 38.184 | 4   | 1 | 1 | 3 | 51.370 | 8   | 2 | 3 | 0 |
|                          | 38.506 | 5   | 0 | 1 | 3 | 51.538 | 15  | 1 | 1 | 4 |
|                          | 38.627 | 6   | 3 | 2 | 0 | 51.707 | 11  | 7 | 0 | 2 |

Rad.: CuKα1 λ: 1.540598 Filter: Mono d-sp:  
 Cut off: Int.: Diffract. I/lor.: 1.70  
 Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 15, 35 (1978)

Sys.: Monoclinic S.G.: P2<sub>1</sub>/<sup>\*</sup> (11)  
 a: 13.015(2) b: 5.5456(7) c: 7.817(1) A: 2.3469 C: 1.4096  
 α: β: 98.64(2) γ: Z: [4] mp:  
 Ref: Ibid.

Dx: 5.782 Dm: SS/FOM: F<sub>30</sub> = 49(.0083, 73)

Color: Colorless  
 Made by heating La (C2 H3 O2 )3 .1.5 H2 O and Ti O2 at 1400 C for one hour, followed by regrinding and heating to 1500 C for 5 hours. Pattern at 25 C. Silver used as an internal stand. PSC: mP44. To replace 27-1182. Mwt: 485.61. Volume[CD]: 557.80.

| 2θ     | Int | h | k | l |
|--------|-----|---|---|---|
| 51.998 | 5   | 7 | 1 | 1 |
| 52.399 | 4   | 7 | 1 | 0 |
| 52.849 | 1   | 7 | 0 | 1 |
| 53.357 | 2   | 2 | 3 | 1 |
| 54.000 | 8   | 6 | 2 | 0 |
| 54.117 | 7   | 2 | 1 | 4 |
| 54.507 | 7   | 6 | 1 | 2 |
| 54.967 | 20  | 3 | 0 | 4 |
| 55.578 | 3   | 7 | 1 | 1 |
| 56.020 | 11  | 1 | 3 | 2 |
| 56.568 | 3   | 5 | 2 | 2 |
| 57.459 | 13  | 4 | 3 | 0 |
| 57.648 | 25  | 1 | 2 | 4 |
| 57.997 | 16  | 2 | 3 | 2 |
| 58.150 | 9   | 0 | 2 | 4 |
| 58.730 | 4   | 7 | 0 | 2 |
| 59.370 | 3   | 4 | 2 | 3 |
| 59.827 | 6   | 8 | 1 | 0 |
| 60.848 | 3   | 3 | 3 | 2 |
| 61.299 | 8   | 7 | 1 | 2 |
| 61.870 | 3   | 4 | 1 | 4 |
| 62.291 | 6   | 6 | 2 | 2 |



© 1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 2.02



## **LISTE DES PUBLICATIONS RELATIVES A CE TRAVAIL**



### **Publications dans des revues à comité de lecture**

"Photoelectrochemical Properties of Crystalline Perovskite Lanthanum Titanium Oxynitride Films under Visible Light"

C. Le Paven-Thivet, A. Ishikawa, **A. Ziani**, L. Le Gendre, M. Yoshida, J. Kubota, F. Tessier, K. Domen

The Journal of Physical Chemistry C, vol. 113 (2009) pp. 6156 - 6162

"Structural and dielectric properties of oxynitride perovskite  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  thin films"

**A. Ziani**, C. Le Paven-Thivet, L. Le Gendre, D. Fasquelle, J.C. Carru, F. Tessier, J. Pinel

Thin Solid Films, vol. 517 (2008) pp. 544-549

" $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  Thin Films, Measurement and Application to Microwave Devices"

H. Kassem, **A. Ziani**, V. Vigneras, G. Lunet, C. Le Paven-Thivet, L. Le Gendre, F. Tessier

Proceeding of the 38<sup>th</sup> European Microwave Conference IEEE (2008) pp. 1362 – 1365

### **Communications à des congrès et symposiums internationaux**

" $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  Thin Films: structural and dielectric properties"

**A. Ziani**, D. Fasquelle, H. Kassem, C. Le Paven-Thivet, L. Le Gendre, J.C. Carru, V. Vigneras, F. Tessier

European Materials research Society E-MRS (2009) Strasbourg, 8-12 Juin

Communication orale

" $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  Thin Films, Measurement and Application to Microwave Device"

H. Kassem, **A. Ziani**, V. Vigneras, G. Lunet, C. Le Paven-Thivet, L. Le Gendre, F. Tessier

38<sup>th</sup> European Microwave Conference (2008) Amsterdam, 27-31 Octobre

Communication par affiche

"Dielectric and ferroelectric properties of  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  thin films"

**A. Ziani**, C. Le Paven-Thivet, L. Le Gendre, D. Fasquelle, J.C. Carru, F. Tessier, J. Pinel

International Symposium of Integrated Ferroelectrics ISIF (2007), Bordeaux, 7-11 Mai

Communication par affiche

"Photoelectrochemical properties of  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  thin film"

A. Ishikawa, **A. Ziani**, C. Le Paven-Thivet, L. Le Gendre, F. Tessier, J. Kubota, K. Domen

27<sup>th</sup> annual meeting of the Surface Science Society of Japan (2007) Tokyo, 1-3 Novembre

Communication orale

"Oxynitride perovskites  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  thin films for microwave applications"

**A. Ziani**, C. Le Paven-Thivet, L. Le Gendre, D. Fasquelle, J.C. Carru, F. Tessier, J. Pinel

Journée Couches Minces Ferroélectriques JCM (2006) – couplée à la rencontre Franco-Ukrainienne de la Ferroélectricité RFUF - Meeting (2006), Amiens, 23-27 Novembre

Communication orale

### **Communications à des congrès et symposiums nationaux**

"Propriétés diélectriques de films minces oxynitrides perovskites  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ "

**A. Ziani**, D. Fasquelle, C. Le Paven-Thivet, L. Le Gendre, J.C. Carru, F. Tessier

10<sup>ème</sup> Journée de Caractérisation Micro-ondes et Matériaux JCMM (2008), Limoges, 2-4 Avril

Communication orale

"Mesures et applications des couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  en hyperfréquences"

H. Kassem, **A. Ziani**, V. Vigneras, G. Lunet, C. Le Paven-Thivet, L. Le Gendre, F. Tessier

10<sup>ème</sup> Journée de Caractérisation Micro-ondes et Matériaux JCMM (2008), Limoges, 2-4 Avril

Communication par affiche

"Couche minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  : de la microélectronique à la photocatalyse"

1<sup>ère</sup> Journée des doctorants de l'IETR (2007) Rennes, 20 Juin

**A. Ziani**, C. Le Paven-Thivet, L. Le Gendre

Communication orale et par affiche

"Films oxynitrides  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  : Propriétés diélectriques"

**A. Ziani**, C. Le Paven-Thivet, D. Fasquelle, L. Le Gendre, J.C. Carru, F. Tessier

8<sup>ème</sup> Journées Couches Minces Ferroélectrique (2007), Calais, 24-26 Octobre

Communication par affiche



## Résumé

Ce travail de recherche s'inscrit dans l'objectif de mettre à jour des propriétés originales sur le matériau oxynitride de titane et lanthane  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  en couche mince. Dans un esprit de facilité d'intégration et d'économie de quantité matière, nous assistons aujourd'hui au transfert des propriétés remarquables des perovskites oxynitrides depuis des matériaux en poudre vers des couches minces. Le dépôt est effectué par pulvérisation cathodique RF réactive sur différents substrats. Selon les conditions de dépôt, les couches minces sont épitaxiées, texturées ou polycristallines et contiennent différents teneurs en azote. Les mesures diélectriques montrent des valeurs de constantes diélectriques  $\epsilon'$  entre 80 et 400, dans la gamme de fréquence [100 Hz – 20 GHz], en relation avec la teneur en azote et la cristallinité des couches. Les meilleures tangentes de pertes sont mesurées sur des couches épitaxiées ( $\tan\delta < 1\%$ ) avec  $\epsilon' = 150$  ( $T_{\text{amb}}$ , 12 GHz). En ce qui concerne le caractère photocatalytique, les mesures Courant-Potentiel en solution aqueuse sous irradiation de lumière visible, montrent que les couches  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  sont bien actives dans le processus de photolyse de l'eau. L'activation de la surface des couches, par dépôt de nano-particules colloïdales d'oxyde d'iridium  $\text{IrO}_2$ , montre une nette amélioration du photocourant associé à la réaction d'oxydation dans l'eau. La couche épitaxiée  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  co-catalysée  $\text{IrO}_2$  présente la plus forte densité de photocourant,  $70 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  (pH = 4,5) en solution aqueuse ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

**Mots clés:**  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  – oxynitride – perovskite – couche mince – pulvérisation cathodique – épitaxie – diélectrique – photocatalyse

## Abstract

The objective of the research was to update properties of oxynitride  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  material. In a goal of easy integration and saving of material quantities, we are interested in the transfer of perovskites oxynitrides properties from powders into thin films. The film depositions have been made by RF reactive sputtering onto different substrates. Depending on the deposition conditions, the films are epitaxied, textured or polycrystalline. The dielectric measurements show dielectric constant values  $\epsilon'$  between 80 and 400 in the frequency range [100 Hz - 20 GHz], depending on the nitrogen content and crystallinity of the films. The lower loss tangents are measured on epitaxied thin films ( $\tan\delta < 1\%$ ) with  $\epsilon' = 150$  (RT, 12 GHz). Regarding the photocatalytic properties, Current-Potential measurements carried out in aqueous solutions under visible light irradiation indicate that  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  thin films are active in the process of water photolysis. The activation of thin films surface, by deposition of colloidal nano-particles of iridium oxide  $\text{IrO}_2$ , showed a marked improvement of the photocurrent associated with the oxidation reaction in water. The epitaxied co-catalyzed  $\text{IrO}_2$ - $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  thin film has the highest density of photocurrent, namely  $70 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  (pH = 4.5) in aqueous solution ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

**Keywords:**  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  – oxynitride – perovskite – thin films – sputtering – epitaxy – dielectric – photocatalysis