



**HAL**  
open science

# Nouveaux matériaux pour antennes miniatures agiles en fréquence : synthèse et caractérisation diélectriques de films minces oxynitrures

Yu Lu

► **To cite this version:**

Yu Lu. Nouveaux matériaux pour antennes miniatures agiles en fréquence : synthèse et caractérisation diélectriques de films minces oxynitrures. Electronique. Université Rennes 1, 2012. Français. NNT : 2012REN1S088 . tel-00816525

**HAL Id: tel-00816525**

**<https://theses.hal.science/tel-00816525>**

Submitted on 22 Apr 2013

**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

**Yu LU**

Préparée à l'unité de recherche UMR CNRS-6164  
Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes

---

**Intitulé de la thèse :**  
**NOUVEAUX MATERIAUX  
POUR ANTENNES  
MINIATURES AGILES EN  
FREQUENCE : SYNTHÈSE  
ET CARACTERISATION  
DIELECTRIQUE DE FILMS  
MINCES OXYNITRURES**

**Thèse soutenue à Saint Briec  
le 25/10/2012**

devant le jury composé de :

**Rachel DESFEUX**

Professeur, Université d'Artois / *rapporteur*

**Patrick MOUNAIX**

Directeur de recherche, Université de Bordeaux 1 /  
*rapporteur*

**Jean-François PIERSON**

Professeur, Ecole des Mines de Nancy /  
*examineur*

**Stéphane RIOUAL**

Maître de conférences, Université de Bretagne  
Occidentale / *examineur*

**Franck TESSIER**

Chargé de Recherche, Université de Rennes 1 /  
*examineur*

**Christophe DELAVEAUD**

Docteur HDR, CEA Leti / *examineur*

**Ala SHARAIHA**

Professeur, Université de Rennes 1 / *directeur de  
thèse*

**Claire LE PAVEN-THIVET**

Maître de conférences, Université de Rennes 1 / *co-  
directeur de thèse*

**Laurent LE GENDRE**

Maître de conférences, Université de Rennes 1 /  
*Invité*

## **Remerciements**

*Ce travail a été effectué au sein de l'Institut d'Electronique et Télécommunications de Rennes dans l'équipe Matériaux Fonctionnels du Département Antennes et Dispositifs Hyperfréquences. Je remercie tout d'abord Daniel Thouroude et Eric Pottier, directeurs de l'IETR pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.*

*Cette thèse a été cofinancée par le CEA-Leti et la région Bretagne ; je leur adresse mes remerciements pour leur apport financier qui a rendu possible mes travaux de thèse.*

*L'étude a été réalisée au sein du Département Sciences et Génie des Matériaux de l'IUT de Saint Briec. J'associe mes remerciements au directeur de l'IUT, Jacques Berthoux, et au chef du département SGM, Ronan Jaunault.*

*Je tiens à remercier le professeur Jean-François Pierson de l'Ecole des Mines de Nancy pour m'avoir fait le grand plaisir de présider mon jury de thèse.*

*Je remercie également les professeurs Rachel Desfeux de l'Université d'Artois et Patrick Mounaix de l'Université de Bordeaux 1, pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse.*

*J'adresse mes remerciements à Stéphane Rioual, maître de conférences à l'Université de Bretagne Occidentale, pour son aide concernant les expériences XPS et pour avoir bien voulu participer au jury.*

*Je tiens à remercier Franck Tessier, Chargé de Recherche à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), pour m'avoir aidé pour les synthèses des poudres et avoir participé au jury. Mes remerciements s'adressent également à François Cheviré et Stéphanie Députier de l'ISCR pour leurs travaux concernant la préparation des poudres et des substrats.*

*Je tiens à remercier Christophe Delaveaud, docteur HDR de CEA-Leti, pour sa participation au jury de ma thèse, pour avoir rendu possible le cofinancement de thèse et pour sa participation à notre étude des films oxynitrures.*

*J'adresse mes sincères remerciements au professeur Ala Sharaiha, mon directeur de thèse, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe, avoir dirigé les travaux de ma thèse et m'avoir donné une grande autonomie dans mon travail.*

*Je tiens à remercier très chaleureusement Madame Claire Le Paven-Thivet, ma co-directrice de thèse, pour toute la patience et la gentillesse qu'elle a prodigué tout au long de mon stage de master et de ma thèse. Je la remercie également pour la confiance qu'elle m'a accordée lors de mes travaux, et pour son attention à mon égard.*

*Mes remerciements les plus vifs s'adressent à Laurent Le Gendre, maître de conférences à l'Université de Rennes 1, pour m'avoir encadré tout au long de ma thèse et avoir enrichi mes connaissances sur les matériaux.*

*Je souhaite remercier particulièrement Ratiba Benzerga, maître de conférences à l'Université de Rennes 1, qui m'a apporté toute son aide pendant cette thèse. Je tiens également à remercier Xavier Castel, maître de conférences à l'Université de Rennes 1, pour*

*m'avoir aidé pour ma formation de moniteur et pour l'utilisation des équipements de dépôt et de caractérisation.*

*Mes remerciements concernent aussi toutes les personnes qui ont collaboré à ces travaux de thèse : Caroline Borderon, Sabrina Pavy de l'Université de Nantes, Dhafira Benzeggouta, Ian Vickridge, de l'Institut des Nanosciences de Paris et Isabelle Péron, Jo Le Lannic du Centre de Microscopie Electronique à Balayage de l'Université de Rennes 1. Je tiens à les remercier pour leurs travaux très attendus et enrichissants pour la caractérisation des couches minces.*

*Je souhaite remercier toutes les personnes du département SGM à IUT de Saint Briec, pour leur gentillesse, amitié, sympathie et aide pendant mon séjour à Saint Briec.*

*J'adresse également un remerciement particulier à Monsieur Gérard Legeay, pour sa disponibilité et ses enseignements sur les différentes théories et techniques qui ont beaucoup enrichi mes connaissances scientifiques.*

*Mes remerciements s'accompagnent d'encouragements pour les autres doctorants de l'équipe. Je pense à Yonathan Corredores et Hung Nguyen qui vont bientôt finir. Je tiens à les remercier pour leur amitié et gentillesse, et je leur souhaite bon courage.*

*Je voudrais remercier aussi tous mes amis en France et en Chine, qui ont partagé et accompagné tous les moments heureux ou difficiles durant cette thèse.*

*Enfin, je voudrais remercier mes parents et tous les membres de ma famille en Chine qui m'ont toujours fait confiance, m'ont encouragé durant mes études en France et m'ont laissé libre de mes choix. La réussite de ma thèse leur appartient en grande partie en raison de leur aide et du soutien qu'ils m'ont apporté.*

## Table des matières

Introduction.....	7
Chapitre I. Matériaux perovskites et leurs applications en télécommunication.....	9
I. Matériaux perovskites.....	9
I.1. Structure cristallographique des matériaux perovskites.....	9
I.2. Propriétés diélectriques et ferroélectriques des matériaux perovskites.....	11
I.3. Autres propriétés des matériaux perovskites.....	14
II. Etat de l'art des propriétés diélectriques et ferroélectriques des matériaux perovskites.....	15
II.1. Couches minces.....	16
II.2. Matériaux perovskites oxydes.....	17
II.3. Matériaux perovskites oxynitrides.....	18
III. Composés La-Ti-O-N.....	21
III.1. Oxydes La-Ti-O.....	22
III.1.1. Structures cristallines.....	22
III.1.2. Couches minces La-Ti-O.....	24
III.1.3. Propriétés diélectriques et ferroélectriques.....	25
III.2. Oxynitride $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .....	26
III.2.1. Structure.....	26
III.2.2. Propriétés optiques.....	28
III.2.3. Propriétés diélectriques.....	30
III.2.4. Objectifs de notre étude – Application à la réalisation d'antennes miniatures agiles en fréquence.....	31
Bibliographie.....	33

Chapitre II. Dépôt de films minces et caractérisations.....	39
I. Méthodes de caractérisation.....	39
I-1. Diffraction des Rayons X.....	39
I-2. Canalisation d'électrons.....	42
I-3. Microscope Electronique à Balayage.....	43
I-4. Spectrométrie Dispersive d'Energie.....	44
I-5. Spectroscopie de retrodiffusion de Rutherford.....	45
I-6. Dosage par réaction nucléaire.....	45
I-7. Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X.....	46
I-8. Transmittance optique UV-visible.....	47
II. Pulvérisation cathodique magnétron.....	49
II-1. Principe du fonctionnement.....	49
II-1.1. Pulvérisation radiofréquence.....	51
II-1.2. Pulvérisation Magnétron.....	52
II-1.3. Paramètres de dépôt.....	52
II-1.4. Processus de chauffage et de refroidissement.....	53
II-2. Cibles $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .....	53
II-2.1. Synthèse de poudre de l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .....	54
II-2.2. Synthèse de poudre de l'oxynitride : $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .....	54
II-2.3. Compactage de la poudre.....	55
II-3. Homogénéité du dépôt.....	56
II-3.1. Résultats expérimentaux.....	56
II-3.1.a Dépôt à température ambiante sous plasma Ar pur.....	56
II-3.1.b Dépôt à haute température sous plasma Ar + $\text{N}_2$ .....	58
II-3.2. Discussion.....	61

II-3.2.a. Homogénéité de l'épaisseur du dépôt sur un substrat de 2 pouces.....	61
II-3.2.b. Arrachage du film.....	64
II-3.2.c. Homogénéité de la composition chimique du dépôt.....	65
II-3.3. Amélioration par changement de la configuration du bâti de dépôt.....	66
II-3.4. Conclusion.....	67
Bibliographie.....	68
Chapitre III. Dépôt de films minces oxynitrides $\text{LaTiO}_2\text{N}$ et oxydes $\text{La-Ti-O}$ .....	69
I. Dépôt des films à partir de la cible $\text{LaTiO}_2\text{N}$ avec différents gaz réactifs.....	69
I-1. Films $\text{LaTiO}_3$ obtenus avec la cible $\text{LaTiO}_2\text{N}$ sous 100 % Ar.....	70
I-2. Films $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ obtenus avec la cible $\text{LaTiO}_2\text{N}$ sous Ar + $\text{H}_2\text{O}$ .....	73
I-3. Films $\text{LaTiO}_2\text{N}$ obtenus avec la cible $\text{LaTiO}_2\text{N}$ sous Ar + $\text{N}_2$ .....	74
I-4. Effet du taux de $\text{N}_2$ dans le gaz de pulvérisation sur les films $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .....	76
I-5. Discussion.....	80
I-5.1. Effet de l'eau résiduelle.....	80
I-5.2. Effet du gaz $\text{N}_2$ .....	82
I-6. Conclusions.....	83
II. Dépôt de films à partir de la cible $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec différents gaz réactifs.....	84
II-1. Films oxydes $\text{LaTiO}$ obtenus avec la cible $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .....	84
II-1.1. Transmittance optique des films $\text{LaTiO}$ .....	84
II-1.2. Analyse EDS des films $\text{LaTiO}$ .....	85
II-1.3. Spectrométrie XPS des films $\text{LaTiO}$ .....	86
II-1.4. Analyses RBS des films $\text{LaTiO}$ .....	86
II-1.5. Morphologie des films $\text{LaTiO}$ .....	88
II-1.6. Cristallisation des films $\text{LaTiO}$ .....	88

II-1.7. Recuit des films LaTiO.....	91
II-1.8. Influence des autres paramètres de dépôt sur la synthèse des films LaTiO.....	92
II-1.8.a. Température du substrat.....	92
II-1.8.b. Puissance radiofréquence.....	93
II-1.8.c. Pression totale.....	94
II-1.9. Discussion – Identification du composé LaTiO.....	94
II-2. Films oxynitrides LaTiO <sub>2</sub> N obtenus avec la cible La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	99
II-3. Films complexes obtenus avec la cible La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	102
III. Dépôt des films La-Ti-O-N sur différents substrats.....	104
III.1. Dépôt de films LaTiO <sub>3</sub> sur MgO et SrTiO <sub>3</sub> .....	104
III.2. Dépôt de films La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> monocliniques sur MgO, SrTiO <sub>3</sub> , LaAlO <sub>3</sub> et Pt/Si.....	105
III.3. Dépôt de films LaTiO sur MgO, SrTiO <sub>3</sub> , LaAlO <sub>3</sub> et Pt/Si.....	106
III.4. Dépôt de films LaTiO <sub>2</sub> N sur MgO, SrTiO <sub>3</sub> , LaAlO <sub>3</sub> et Pt/Si.....	108
IV. Conclusion.....	109
Bibliographie.....	110
Chapitre IV. Propriétés diélectriques des films minces oxynitrides LaTiO <sub>2</sub> N et des films minces oxydes La-Ti-O.....	113
I. Dispositifs utilisés pour la caractérisation diélectrique en configuration MIM et coplanaire.....	113
I-1. Principes et modèles.....	113
I-1.1. Principes.....	113
I-1.2. Modèle MIM pour les mesures en basses fréquences.....	114
I-1.3. Modèles MIM et coplanaire pour les mesures en hautes fréquences.....	116
I.2. Réalisation des dispositifs.....	119
I-2.1. Réalisation des dispositifs basses fréquences.....	119
I-2.2. Réalisation des dispositifs hautes fréquences.....	119

II. Propriétés diélectriques des films minces oxynitrides LaTiO <sub>2</sub> N.....	120
II.1. Propriétés en basses fréquences.....	121
II.2. Propriétés en hautes fréquences.....	124
II.2.1. Mesure en structure MIM.....	124
II.2.2. Mesures en structure coplanaire.....	124
II.3. Discussion.....	125
III. Propriétés diélectriques des films minces oxydes La-Ti-O.....	131
III.1. Propriétés en basses fréquences.....	132
III.1.1. Caractéristiques diélectriques du La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> monoclinique.....	132
III.1.2. Caractéristiques diélectriques du LaTiO.....	136
III.2. Propriétés en hautes fréquences.....	137
III.2.1. Caractéristiques diélectriques du LaTiO en structure MIM.....	137
III.2.2. Caractéristiques diélectriques du LaTiO en structure coplanaire.....	138
III.3. Discussion.....	139
IV. Vers des structures multicouches.....	143
IV.1. Couches monolithiques.....	143
IV.1.1. Dépôt et caractérisation des couches monolithiques.....	143
IV.1.2. Mesures d'agilité des couches monolithiques.....	144
IV.2. Bi-couches.....	146
IV.3. Tri-couches.....	148
IV.4. Discussion.....	150
V. Conclusion.....	151
Bibliographie.....	152
Conclusion et perspectives.....	155
Annexes.....	159



# Introduction

« Objets inanimés, avez-vous donc une âme ? ...»

Si Alphonse de Lamartine se posait déjà la question au XIX<sup>ème</sup> siècle quant à la capacité des objets à capter et jouer avec nos émotions, qu'aurait-il pensé de l'intégration de la communication au sein des objets de notre quotidien ? La console de jeu, l'automobile, la télévision, le téléphone ou la maison elle-même disposent de plusieurs vecteurs de communication et localisation afin d'enrichir leur multifonctionnalité. Ainsi, le cahier des charges fonctionnel de ces nouveaux objets se complexifie : capacité de communication sans fil sur plusieurs standards, dimensions et poids compatibles avec les besoins de mobilité de l'utilisateur, consommation énergétique faible... La réponse antennaire tend vers des systèmes de petites dimensions capables de basculer d'une fréquence à une autre sous commande et consommant peu de puissance. Des structures agiles en fréquence, s'adaptant à chaque bande de fonctionnement souhaitée, sont actuellement en cours de développement afin de diminuer le nombre de dispositifs radiofréquences des appareils. On peut, par exemple, positionner l'élément rayonnant sous l'influence d'un matériau commandable, modifier ainsi les performances de l'antenne et obtenir miniaturisation et agilité. Parmi les candidats à cette fonction d'influence, les matériaux perovskites présentent une large gamme de compositions chimiques engendrant toute une variété de propriétés électroniques. En particulier, les composés perovskites ferroélectriques sont intensivement étudiés comme matériaux agiles car la variation importante de leur constante diélectrique en fonction d'un champ électrique appliqué permet la modification de la fréquence de résonance d'un système antennaire. L'influence de la composition cationique sur les performances des ferroélectriques perovskites est au cœur de nombreux travaux mais peu d'études portent sur des matériaux non-oxides. Ce travail de thèse concerne l'étude de composés oxy-nitrides et s'inscrit dans une approche exploratoire combinant les dimensions matériau et électronique.

J'ai effectué ma thèse dans l'équipe Matériaux Fonctionnels du département Antennes et Dispositifs Hyperfréquences de l'Institut d'Electronique et des Télécommunications de Rennes (IETR, UMR-CNRS 6164). Mon travail s'est déroulé sur le site de l'IUT de Saint Briec (département Science et Génie des Matériaux) avec l'aide de Claire Le Paven, Laurent Le Gendre, Ratiba Benzerga et Ala Sharaiha. J'ai disposé d'un plateau technique performant destiné à l'élaboration et la caractérisation de matériaux en couches minces. La thèse précédente de Ahmed ZIANI (2006-2009) a porté sur l'élaboration de couches minces oxynitrides perovskites  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  pour des applications allant de la photocatalyse à la microélectronique. Cette étude a mis en évidence un ratio O:N modulable dans des couches  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ , qui permettait d'adapter les propriétés aux applications souhaitées. Ces travaux ont montré que les couches oxynitrides non ou peu azotées, ayant une croissance épitaxiale, présentaient les meilleures propriétés diélectriques (forte constante diélectrique  $\epsilon'$ , faibles pertes  $\tan \delta$ ), alors que les couches polycristallines et fortement azotées montraient une agilité intéressante dans le domaine des basses fréquences. L'objectif de cette présente thèse est de poursuivre le développement du matériau pour une application en tant que support commandable d'antennes miniatures agiles en fréquence. L'étude a été étendue à la synthèse en couches minces du composé parent oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

ferroélectrique. Mon travail de thèse concerne l'élaboration des couches minces oxydes et oxynitrides de la famille perovskite La-Ti-O-N et la recherche d'un compromis entre les caractéristiques diélectriques et d'agilité. L'objectif est d'obtenir des couches ayant une accordabilité élevée avec de faibles pertes diélectriques dans le domaine des hyperfréquences. Ma thèse a bénéficié d'un co-financement Région Bretagne – CEA (laboratoire "Antennes et dispositifs électroniques associés pour les systèmes sans fil et sans contact", LETI Grenoble).

Plusieurs équipes ont apporté leur concours à mes travaux depuis l'ingénierie chimique (Equipe Verres et Céramiques, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR CNRS 6226, Université de Rennes 1) jusqu'à la caractérisation structurale (XPS, Laboratoire de Magnétisme de Brest, FRE-CNRS 3117, Université de Bretagne Occidentale ; RBS, NRA, Institut des Nanosciences de Paris, UMR-CNRS 7588, Université Pierre et Marie Curie) ou électrique (Equipe Matériaux Fonctionnels, IETR, Université Nantes ; Laboratoire d'Etude des Matériaux et Composants pour l'Electronique, UPRES-EA 2601, Université Côte d'Opale).

Ce manuscrit s'organise en quatre chapitres.

Le chapitre I porte sur les matériaux perovskites et présente leur structure cristalline et leurs principales propriétés et applications. Nous abordons ensuite les résultats de la littérature concernant les propriétés diélectriques et ferroélectriques des composés perovskites oxydes et oxynitrides. S'ensuit une description détaillée de la famille des composés du système La-Ti-O-N sur laquelle s'est portée notre étude.

Le chapitre II présente la technique de dépôt et les diverses méthodes de caractérisation mises en œuvre dans ce travail. Nous décrivons également la synthèse des poudres et la préparation des cibles du dépôt par pulvérisation. Une étude de l'homogénéité des couches minces La-Ti-O-N est également présentée afin d'optimiser la position du substrat pour le dépôt des films.

Le chapitre III est consacré à la synthèse des couches minces La-Ti-O-N à partir de deux cibles : oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  et oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Nous présentons les différentes phases obtenues en fonction des conditions de dépôt et notamment de la nature des gaz réactifs. Les caractéristiques physico-chimiques des couches sont détaillées. Une évolution de la cristallisation des films en fonction de la nature des substrats utilisés est présentée.

Dans le chapitre IV, nous abordons l'étude des propriétés diélectriques des films La-Ti-O-N. Après avoir présenté la conception et la réalisation des dispositifs de caractérisation, les résultats des mesures en basses et hautes fréquences sont ensuite détaillés puis suivis de discussions portant sur le comportement des films oxynitrides, oxydes et multiphasés.

Une conclusion à travail de thèse est enfin apportée ouvrant sur de nouvelles perspectives de travail.

**Chapitre I**

**Matériaux perovskites et leurs  
applications en  
télécommunications**

I. Matériaux perovskites .....	9
I.1. Structure cristallographique des matériaux perovskites .....	9
I.2. Propriétés diélectriques et ferroélectriques des matériaux perovskites .....	11
I.3. Autres propriétés des matériaux perovskites .....	14
II. Etat de l'art des propriétés diélectriques et ferroélectriques des matériaux perovskites .....	15
II.1. Couches minces .....	16
II.2. Matériaux perovskites oxydes .....	17
II.3. Matériaux perovskites oxynitrures .....	18
III. Composés La-Ti-O-N .....	21
III.1. Oxydes La-Ti-O .....	22
III.1.1. Structures cristallines .....	22
III.1.2. Couches minces La-Ti-O .....	24
III.1.3. Propriétés diélectriques et ferroélectriques .....	25
III.2. Oxynitrures LaTiO <sub>2</sub> N .....	26
III.2.1. Structure .....	26
III.2.2. Propriétés optiques .....	28
III.2.3. Propriétés diélectriques .....	30
III.2.4. Objectifs de notre étude – Application à la réalisation d'antennes miniatures agiles en fréquence .....	31
Bibliographie .....	33

Depuis des années, les composés perovskites intéressent les scientifiques de part la variété de leurs caractéristiques physico-chimiques obtenue par la possibilité d'une substitution partielle ou totale des cations et anions les composant. Une grande flexibilité des propriétés est ainsi obtenue, citons, par exemple, le caractère diélectrique de  $\text{BaTiO}_3$ , la piézoélectricité de  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (PZT), la pyroélectricité de  $\text{LiTaO}_3$ , les caractéristiques électro-optiques de  $\text{YAIO}_3$  et la ferroélectricité de  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  (BST) et  $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$  (KTN). Dans ce chapitre, nous décrirons tout d'abord la famille des matériaux perovskites et leurs diverses applications, en particulier au travers des propriétés diélectriques et ferroélectriques. Nous détaillerons ensuite les résultats reportés dans la littérature pour les perovskites oxydes et oxynitrides. Enfin, nous présenterons la famille des matériaux perovskites La-Ti-O-N que nous allons synthétiser dans ce travail de thèse sous la forme de couches minces, dans l'objectif de réaliser des dispositifs miniatures agiles en fréquence.

## I. Matériaux perovskites

### I.1. Structure cristallographique des matériaux perovskites

Les perovskites constituent une large famille de matériaux cristallins de formule chimique  $\text{ABX}_3$ , où A peut désigner un lanthanide, un alcalin, un alcalino-terreux ou un métal de transition, B un métal de transition ou un élément du bloc p et X un anion (Oxygène, Azote, Fluor...). La structure perovskite de plus haute symétrie est cubique, comme l'illustre la maille du titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  (Figure I-1) pour  $T > 120^\circ\text{C}$ . Le cation A occupe les sommets du cube, le cation B est localisé au centre du cube et les anions X occupent les centres des faces du cube. Dans cette structure, le cation B et les anions X forment un réseau d'octaèdres  $\text{BX}_6$  liés par leurs sommets.

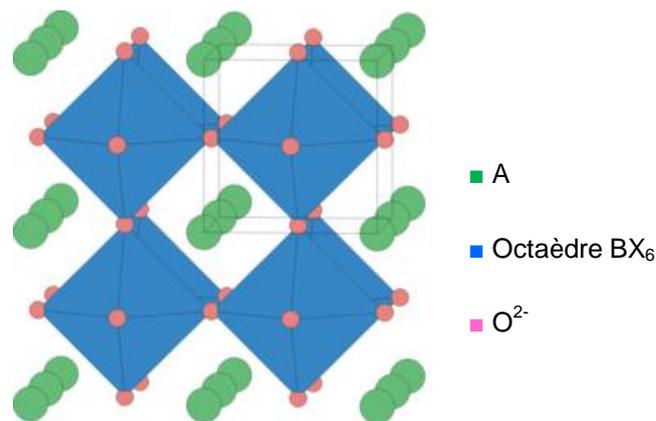


Figure I-1. Structure perovskite cubique.

La structure perovskite accepte, dans des proportions importantes, des substitutions cationique et anionique sur les éléments A, B et X par des éléments ayant un rayon atomique et une électronégativité proches.

Pour les métaux de transition  $B = \text{Ti}, \text{Nb}$  et  $\text{Ta}$ , une série de structures perovskites oxydes en feuillets de formule générale  $A_n B_n O_{3n+2}$  a été mise en évidence par M. Nanot dans les années 70 [1] et complétée par F. Lichtenberg dans les années 2000 [2]. Dans cette série homologue, la structure cristallographique et les propriétés des composés peuvent être contrôlées par l'ajustement de la teneur en oxygène et par la nature des cations A et B. Les structures consistent en l'empilement selon l'axe cristallographique  $\langle 001 \rangle$  de  $n$  feuillets d'octaèdres  $\text{BO}_6$  séparés par un inter-plan contenant les atomes A (Figure I-2).

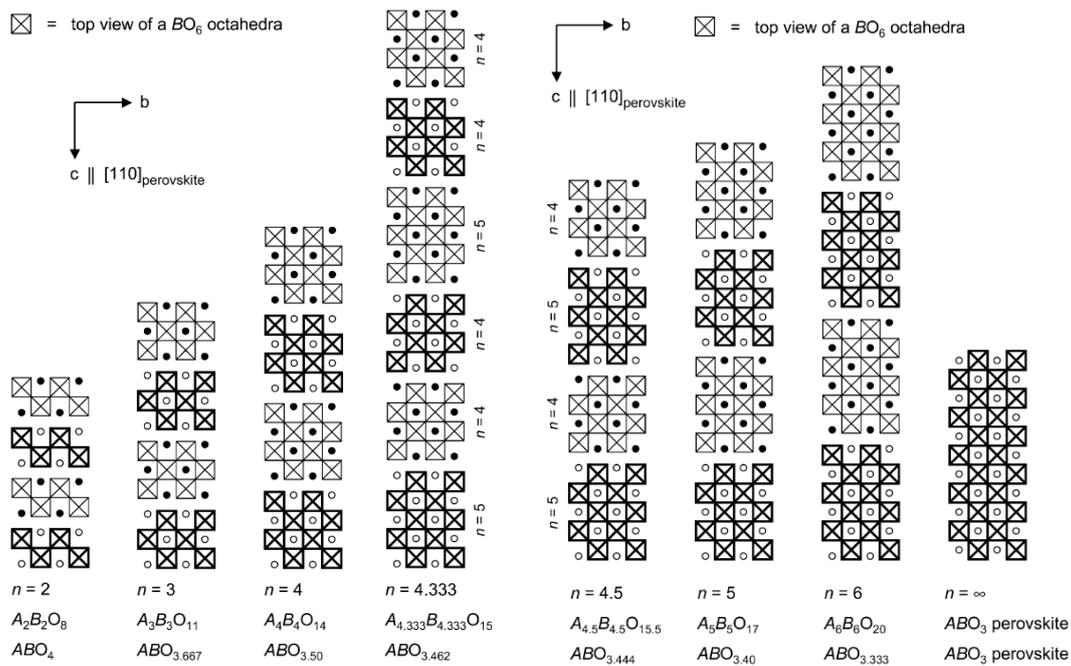


Figure I-2. Esquisse de la structure idéalisée (c'est à dire non déformée) des membres de la série perovskite  $A_n B_n O_{3n+2}$  ( $B = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) de  $n=2$  à  $\infty$  projetée le long de l'axe  $a$  [1].

Une substitution anionique est possible par des éléments ayant des caractéristiques proches de celles de l'oxygène. L'azote est un bon candidat car il présente un rayon ionique proche de celui de l'oxygène ( $r_N^{3-} = 1,46 \text{ \AA}$ ,  $r_O^{2-} = 1,40 \text{ \AA}$ ), ainsi qu'une électronégativité voisine ( $\chi_N = 3,04$ ,  $\chi_O = 3,44$ ) [3-4]. La substitution partielle de l'oxygène par l'azote donne naissance à la famille des oxynitrides perovskites de type  $AB(\text{O},\text{N})_3$  [5]. Ces composés offrent des propriétés originales par rapport à leurs parents oxydes s'expliquant, 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, notamment avec le métal de transition B. Ceci, associé à un rayon plus grand, entraîne une déformation de l'empilement perovskite.

Dans les composés perovskites, qu'ils soient oxydes, oxynitrides, voire oxyfluorures (substitution de l'oxygène par du fluor), la structure idéale cubique peut être déformée, avec une rotation plus ou moins prononcée des octaèdres  $\text{TiO}_6$ , menant à un abaissement de la symétrie du cristal, jusqu'à l'existence de mailles monocliniques. La stabilité de l'empilement est évaluée à l'aide d'un facteur de tolérance  $t$  (facteur de Goldschmidt) mesurant l'impact de la taille des ions impliqués sur la géométrie

de l'empilement :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

avec  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_X$ , les rayons ioniques des ions occupants les sites A, B et X dans les coordinences respectives de 12, 6 et 6 [6].

Idéalement, si le facteur  $t$  est proche de 1, les contraintes sont faibles et la symétrie reste cubique. Une substitution conduisant à une valeur de  $t$  fortement différente de 1 est associée à des contraintes plus importantes et une symétrie plus basse [7-8].

Pour les oxydes, la stabilité de la perovskite n'est plus assurée en dehors de la gamme  $t \in [0,83 ; 1,10]$ . Des perovskites oxyfluorures stables peuvent être préparées jusqu'à  $t = 0,76$  [9]. En ce qui concerne les perovskites oxynitrures, les bornes sont plus resserrées, comme le montre le Tableau I-1 [10].

Composé	Facteur de Goldschmidt	Facteur de stabilité octaédrique	Structure
<b>BaTaO<sub>2</sub>N</b>	$t = 1,040$	$\mu = 0.451$	Cubique
<b>SrTaO<sub>2</sub>N</b>	$t = 0,981$	$\mu = 0.451$	Quadratique
<b>LaTiO<sub>2</sub>N</b>	$t = 0.971$	$\mu = 0.426$	Quadratique
<b>CaTaO<sub>2</sub>N</b>	$t = 0.947$	$\mu = 0.451$	Orthorhombique

Tableau I-1. Facteur de Goldschmidt et facteur de stabilité octaédrique de quelques structures d'oxynitrures perovskites [10].

Le facteur de Goldschmidt ne permet pas de prévoir seul l'écart à l'idéalité d'un empilement perovskite. Ainsi, bien que certains systèmes oxydes présentent des valeurs de  $t$  comprises entre 0,85 et 0,9, ils ne conduisent pas à des perovskites stables [8]. On peut définir un facteur  $\mu$  comme le rapport du rayon des ions impliqués dans l'octaèdre  $BX_6$ , ossature de la structure. Les valeurs minimale et maximale de ce rapport, traduisant la stabilité du cation dans l'octaèdre  $X_6$ , sont respectivement de 0,425 et 0.679 sur des perovskites oxydes [8,11]. Pour les perovskites oxynitrures, les valeurs sont très proches de 0,450 (Tableau I-1).

## I.2. Propriétés diélectriques et ferroélectriques des matériaux perovskites

Les matériaux perovskites présentent des propriétés remarquables, notamment celles de polarisation (caractère diélectrique) et de ferroélectricité.

Un matériau est diélectrique s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. C'est donc un milieu qui ne peut pas conduire le courant électrique. À ce titre, on l'appelle parfois isolant électrique. Le terme « isolant » est généralement utilisé pour

indiquer une obstruction électrique, tandis que le terme « diélectrique » est utilisé pour indiquer la capacité de stockage d'énergie de la matière.

Le matériau diélectrique peut être polarisé par un champ électrique appliqué. En effet, les espèces qui constituent le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique. Cette interaction se traduit par l'existence d'une polarisation électrique visible, au niveau microscopique, par une polarisabilité électrique, et au niveau macroscopique, par une susceptibilité électrique [12].

La permittivité  $\varepsilon$  décrit la réponse du milieu diélectrique à un champ électrique appliqué sinusoïdal. La permittivité  $\varepsilon$  (grandeur complexe dépendant de la pulsation  $\omega$  du champ électrique) est définie comme le rapport entre le déplacement électrique  $\vec{D}$  et le champ électrique  $\vec{E}$  appliqué au milieu :

$$\vec{D} = \varepsilon \cdot \vec{E} = (\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r) \cdot \vec{E}$$

avec  $\varepsilon_0$  : permittivité du vide =  $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  
 $\varepsilon_r$  : permittivité relative du milieu diélectrique.

Il existe un déphasage d'angle  $\delta$  entre le champ électrique  $\vec{E}$  et le déplacement électrique  $\vec{D}$ , ce qui se traduit par l'écriture de  $\varepsilon_r$  sous la forme complexe en fonction de la pulsation du champ  $\omega$  :

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon'(\omega) + j\varepsilon''(\omega)$$

où  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  sont, respectivement, la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité relative. On appelle la partie réelle  $\varepsilon'$  la constante diélectrique. La partie imaginaire  $\varepsilon''$  traduit la conductivité du milieu et donc les pertes diélectriques. Celles-ci sont quantifiées par la tangente de pertes  $\tan\delta$  égale

à :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)}$$

Le matériau diélectrique est généralement utilisé pour fabriquer des condensateurs dans lesquels il est inséré entre deux plaques métalliques de surface  $S$ , distantes de  $e$ . La capacité de ce dispositif est donnée par la relation :

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{e}$$

avec  $C$  : capacité mesurée (F),  
 $e$  : épaisseur de la couche mince (m),  
 $\varepsilon_0$  : permittivité du vide =  $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ ,  
 $S$  : surface du plot supérieur =  $\pi d^2/4$ ,  $d$  étant le diamètre du plot ( $\text{m}^2$ ).

De fortes valeurs de constante diélectrique sont donc recherchées afin de pouvoir stocker un maximum d'énergie dans un dispositif de taille réduite. Les composés perovskites oxydes ont très souvent des constantes diélectriques élevées, ce qui en fait des matériaux de choix pour la réalisation de condensateurs [13-15].

De nombreux composés perovskites sont aussi des ferroélectriques. Un matériau ferroélectrique présente une non-linéarité singulière de sa polarisation électrique en fonction d'un champ électrique continu appliqué. Ce comportement est caractérisé par l'existence d'un cycle d'hystérésis dans le diagramme P-E (Figure I-3a). Le matériau ferroélectrique présente deux états de polarisation différents ( $P_r^+$  et  $P_r^-$ ) suivant l'historique de sa contrainte en tension. La non-linéarité de la constante diélectrique  $\epsilon'$  du matériau ferroélectrique, se traduit par un cycle dit en « papillon » dans une mesure de capacité sous champ C-E (Figure I-3b).

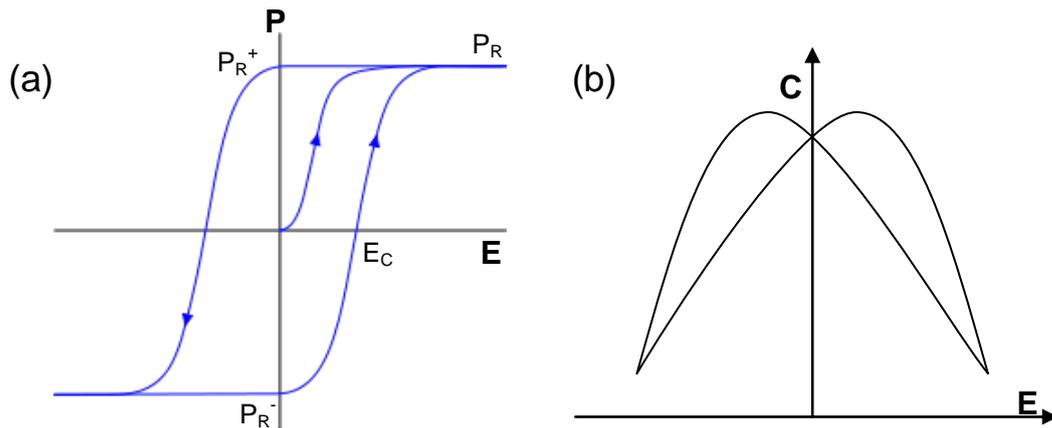


Figure I-3. Cycle d'hystérésis (a) P-E et (b) C-E typiques d'un matériau ferroélectrique.

Il existe une température dite "Température de Curie" ( $T_C$ ) marquant la transition du matériau entre une phase ferroélectrique ( $T < T_C$ ) et une phase paraélectrique ( $T > T_C$ ). La phase paraélectrique ne possède pas de polarisation spontanée sans champ électrique. Cette transition est liée à un changement de phase de la structure cristallographique du matériau, comme dans le cas du composé  $BaTiO_3$  (Figure I-4).

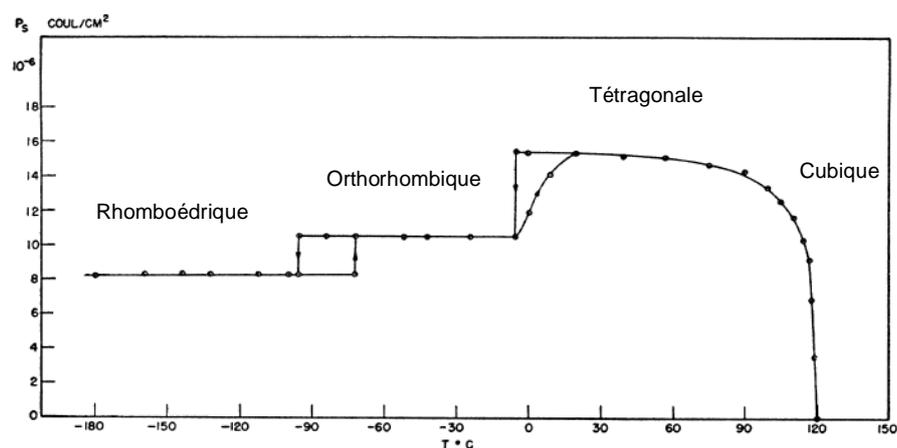


Figure I-4. Evolution de la polarisation d'un monocristal de  $BaTiO_3$  en fonction de la température [16].

Le comportement non linéaire des ferroélectriques permet leur utilisation dans des dispositifs électroniques de stockage de l'information, telles les mémoires FeRam (Ferroelectric Random Access

Memory) [17]. Les matériaux ferroélectriques sont également très largement exploités en microélectronique en raison de leurs propriétés diélectriques ; ils sont utilisés pour la réalisation de divers composants tels des condensateurs, résonateur, filtres,... Puisqu'il est possible de moduler les valeurs de la constante diélectrique par l'action d'un champ électrique continu, les matériaux ferroélectriques s'avèrent intéressants pour la conception de dispositifs agiles en fréquence, car la

pulsation centrale  $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$  dépend de la valeur de la capacité et celle-ci est proportionnelle à

la constante diélectrique. Pour le matériau, on définit l'accordabilité de la constante diélectrique par la relation :

$$\text{Accordabilité (\%)} = \frac{\varepsilon'(E_{\text{bias}} = 0) - \varepsilon'(E_{\text{bias max}})}{\varepsilon'(E_{\text{bias}} = 0)}$$

avec  $\varepsilon'(E_{\text{Bias}} = 0)$  : constante diélectrique à champ appliqué nul (0 kV/cm)  
 $\varepsilon'(E_{\text{Bias max}})$  : constante diélectrique à champ appliqué maximal ( $E_{\text{Bias max}}$ )

Pour cette application, les matériaux sont souvent utilisés dans leur phase paraélectrique, au voisinage de leur  $T_C$ , d'une part, pour s'affranchir des problèmes d'hystérésis, d'autre part, pour bénéficier de valeurs de constante diélectrique élevées. Ces dernières permettent en plus de diminuer la taille des dispositifs et ainsi miniaturiser les composants.

### I.3. Autres propriétés des matériaux perovskites

Les matériaux perovskites sont souvent utilisés pour leurs propriétés piézoélectriques. La piézoélectricité est la propriété de certains corps de se polariser électriquement (générer un champ ou un potentiel électrique) sous l'action d'une contrainte mécanique. Inversement, les matériaux peuvent se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique. La première étude de l'effet piézoélectrique a été réalisée par Pierre et Paul-Jacques Curie en 1880. Cette propriété trouve un très grand nombre d'applications dans l'industrie et la vie quotidienne. L'effet direct peut être mis à profit dans la réalisation de capteurs (capteur de pression) tandis que l'effet inverse permet de réaliser des actionneurs (horloges, dispositif à ondes acoustiques de surface [18], injecteurs à commande piézoélectrique en automobile [19], nano-manipulateurs [20]). De nombreux matériaux perovskites sont piézoélectriques, par exemple,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (PZT)... Les matériaux PZT sont les composés les plus largement utilisées dans l'industrie [21].

Certains matériaux perovskites sont pyroélectriques. La pyroélectricité est la capacité de générer une tension électrique quand le matériau est chauffé ou refroidi [22]. Un pyroélectrique peut être utilisé pour convertir une quantité de chaleur en énergie électrique. Il a été calculé des rendements de Carnot de 50 % [23-24] et de 84 – 92 % [25] pour des cycles Ericsson utilisant des matériaux perovskites pyroélectriques. L'avantage des générateurs pyroélectriques est de pouvoir produire plus d'électricité, avec des températures de fonctionnement inférieures et un équipement moins encombrant par rapport

à des générateurs électriques ou thermiques [26]. La pyroélectricité peut aussi être utilisée pour réaliser des pyrodétecteurs. Ces détecteurs se sont imposés comme référence dans la détection des mouvements (alarmes, lumières automatique) [27]. Leur technologie permet également la détection de gaz (CO-CO<sub>2</sub>-HC-Freon...).

L'effet électro-optique de certains matériaux perovskites correspond à une modification de la propagation d'une onde électromagnétique dans le matériau. Ce terme recouvre un certain nombre de phénomènes distincts consistant en des modifications de l'indice de réfraction ou d'absorption du milieu. Pour les matériaux perovskites, les effets électro-optiques sont intensivement étudiés sur les matériaux de PZT et PLZT ((Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub>) [28]. Les PZT sont également utilisés pour réaliser des micro-miroirs déformables qui permettent de corriger les aberrations optiques induites par des perturbations atmosphériques ou par des imperfections locales des miroirs des télescopes optiques [29]. Des études spectroscopiques de guides d'ondes ont également été menées sur les matériaux perovskites YAIO<sub>3</sub> (YAO) pour la conversion de fréquence [30]. Le matériau LiNbO<sub>3</sub> peut aussi être utilisé pour réaliser des doubleurs de fréquences [31].

Le *Tableau I-1* résume les principales propriétés et applications des matériaux perovskites.

Propriétés	Matériaux	Applications
Diélectrique	BaTiO <sub>3</sub> SrTiO <sub>3</sub> PbZr <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	Condensateur, capteur, dispositif de stockage d'énergie
Piézoélectrique	KNbO <sub>3</sub> , LiNbO <sub>3</sub> , PbZr <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	Capteur de pression, dispositif à ondes acoustiques de surface, horloges, injecteur à commande piézoélectrique en automobile, nano-manipulateur
Pyroélectrique	LiTaO <sub>3</sub> Ba <sub>x</sub> Sr <sub>1-x</sub> TiO <sub>3</sub> PbTiO <sub>3</sub>	Générateur pyroélectrique, pyrodétecteur
Electro-optique	(Pb,La)(Zr,Ti)O <sub>3</sub> YAIO <sub>3</sub> LiNbO <sub>3</sub>	Dispositif de guide d'ondes, micro-miroir déformable, doubleur de fréquence
Ferroélectrique	Ba <sub>x</sub> Sr <sub>1-x</sub> TiO <sub>3</sub> , Pb(Zr <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> )O <sub>3</sub> KTa <sub>x</sub> Nb <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	Mémoire ferroélectrique, dispositif accordable

*Tableau I-1. Propriétés et applications de quelques matériaux perovskites.*

## II. Etat de l'art des propriétés diélectriques et ferroélectriques des matériaux perovskites

De nombreux matériaux perovskites sont actuellement développés pour leurs propriétés diélectriques et ferroélectriques. Ils sont souvent utilisés sous forme de couches minces afin de

miniaturiser les dispositifs et améliorer leurs propriétés. Dans ce paragraphe, nous définirons tout d'abord ce qu'est une couche mince et détaillerons les résultats des propriétés diélectriques et d'accordabilité des matériaux perovskites oxydes et oxynitrides.

## II.1. Couches minces

Une couche mince est un revêtement dont l'épaisseur peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres. La couche mince est déposée sur un support qu'on appelle substrat. Ce dernier, de part sa nature chimique et ses caractéristiques, peut influencer sur les propriétés de la couche déposée.

L'organisation structurale d'un matériau en couche mince résulte de la combinaison de nombreux paramètres, parmi lesquels la méthode et les conditions de dépôt, et la nature du substrat. On distingue quatre structures cristallines d'un matériau en couche mince :

- la couche mince n'est pas cristallisée : elle est amorphe (*Figure I-5a*).
- la couche mince 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 I-5b*).
- la couche mince 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 I-5c*).
- la couche mince est épitaxiée : il y a alignement des trois axes cristallographiques de la couche avec ceux du substrat (*Figure I-5d*).

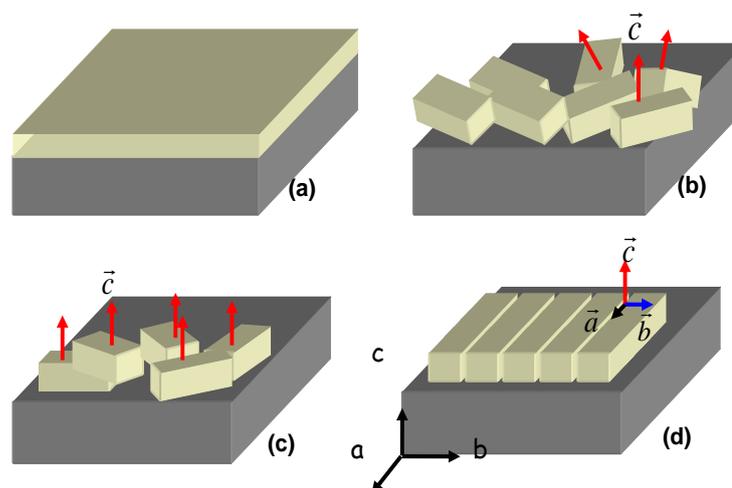


Figure I-5. Structures cristallines des couches minces en vue 3D : (a) amorphe, (b) polycristalline, (c) texturée, (d) épitaxiée.

Nous détaillerons dans le chapitre II les méthodes de dépôt et de caractérisation utilisées dans ce travail pour synthétiser et étudier les couches minces.

## II.2. Matériaux perovskites oxydes

Les propriétés diélectriques et ferroélectriques des composés oxydes perovskites sont intensivement étudiées. Nous ne donnons ici que quelques exemples représentatifs à titre de points de repère pour notre étude.

Des couches minces de  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  ( $x = 0,7, 0,5$  et  $0,3$ ) ont été récemment déposées par D. Levasseur sur substrat de Pt(111)/Si par sol-gel et spin-coating [32]. En basses et hautes fréquences, les couches montrent des constantes diélectriques et des accordabilités variant en fonction de leur composition  $x$  et de la température du recuit. A 10 kHz, la meilleure accordabilité est obtenue sur la couche BST70 (recuit à  $800^\circ\text{C}$ ,  $x = 0,7$ ) (Figure I-6). L'accordabilité est de 49 % sous un champ électrique de 150 kV/cm. La constante diélectrique est de 410. A 10 GHz, les couches montrent des accordabilités proches de celles en basses fréquences. (Figure I-7). La meilleure accordabilité est à nouveau obtenue sur la couche BST70 ; elle est de 53 % pour un champ électrique de 150 kV/cm. La constante diélectrique est de 325.

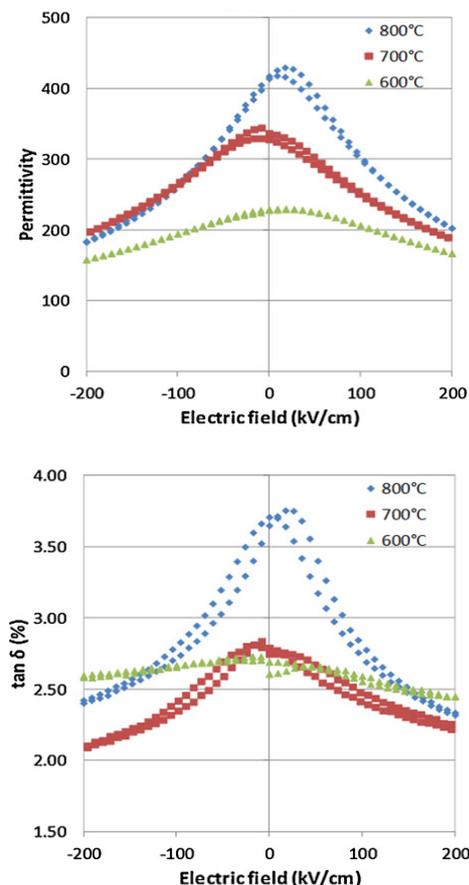


Figure I-6. Constantes diélectriques et pertes en fonction du champ électrique appliqué mesurées à 10 kHz pour des couches minces BST70 avec différentes températures de recuit [32].

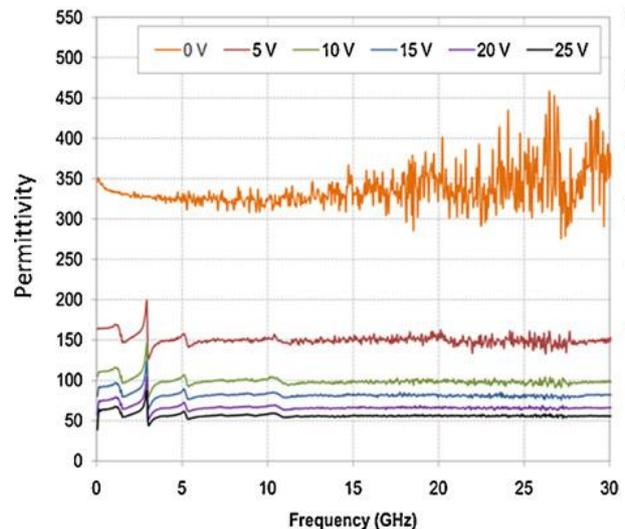


Figure I-7. Constantes diélectriques et pertes en fonction de la fréquence des échantillons BST70 [32].

En ce qui concerne le matériau PZT, des couches minces  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$  déposées par pulvérisation cathodique magnétron ont été réalisées par X. D. Zhang avec une température de dépôt de  $200^\circ\text{C}$  [33]. Après dépôt, les couches sont recuites à  $400^\circ\text{C}$  sous 2, 4, 6 et 8 MPa de  $\text{O}_2$  pendant 10 h. A 100 kHz, les échantillons présentent une constante diélectrique de 900 - 1100 avec des pertes de 0,01. L'accordabilité présente un maximum de 57 % pour l'échantillon recuit sous 8 MPa de  $\text{O}_2$  (champ appliqué d'environ 400 kV/cm).

De nouveaux matériaux perovskites sont également en développement, par exemple les composés KTN. Des couches minces  $\text{KTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  déposées par ablation laser (PLD) ont été réalisées par Q. Simon [34]. A 10 GHz, l'accordabilité peut atteindre 40% pour un champ appliqué de 50 kV/cm. La constante diélectrique et la tangente de perte sont, respectivement, de 890 et 0,31.

Les résultats diélectriques et d'accordabilité de ces différentes couches perovskites oxydes sont résumés dans le *Tableau I-2*.

Matériau	Fréquence (Hz)	Constante diélectrique	$\tan \delta$	Accordabilité (%)	Champ appliqué (kV/cm)	Auteur
$\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$	10 k	160	0,024	19	150	D. Levasseur [32]
	10 G	140		20		
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$	10 k	250	0,033	40		
	10 G	200		39		
$\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$	10 k	410	0,037	49		
	10 G	325		53		
$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$	100 k	900-1100	0,01-0,02	57	400	X.D. Zhang [33]
$\text{KTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$	10 G	890	0,31	40	50	Q. Simon [34]

*Tableau I-2. Propriétés diélectriques et d'accordabilité en structure MIM de quelques matériaux ferroélectriques.*

### II.3. Matériaux perovskites oxynitrures

Les études des propriétés diélectriques des composés oxynitrures perovskites ne sont pas nombreuses ; aucune ne mentionne d'étude accordabilité de la constante diélectrique en fonction d'un champ continu appliqué, à l'exception de nos études que nous détaillerons dans le paragraphe suivant.

R. Marchand et F. Pors ont les premiers publié sur les caractéristiques diélectriques de matériaux perovskites oxynitrures. Ils reportent des constantes diélectriques deux fois plus élevées sur l'oxynitruire  $\text{BaTiO}_2\text{N}$  que sur son parent oxyde  $\text{BaTiO}_3$  [35,36]. X. Lu publie en 2001 sur le composé  $\text{Zr}_{0,26}\text{Sn}_{0,23}\text{Ti}_{0,51}\text{O}_x\text{N}_y$  ( $\text{O}:\text{N} = 0,92:0,08$ ), déposé sous forme de couches minces par ablation laser sous  $\text{N}_2$  et recuit in situ à  $T_s = 650^\circ\text{C}$  [37]. Les couches oxydes ( $\text{Zr}_{0,26}\text{Sn}_{0,23}\text{Ti}_{0,51}\text{O}_{2-\delta}$ ) et oxynitrures sont amorphes. X. Lu montre que la constante diélectrique est plus élevée pour l'oxynitruire ( $\epsilon' = 55$ , 100 kHz) que pour l'oxyde ( $\epsilon' = 44$ ) avec des pertes plus faibles pour l'oxynitruire ( $\tan\delta \sim 0,02$ ) (*Figure I-8*).

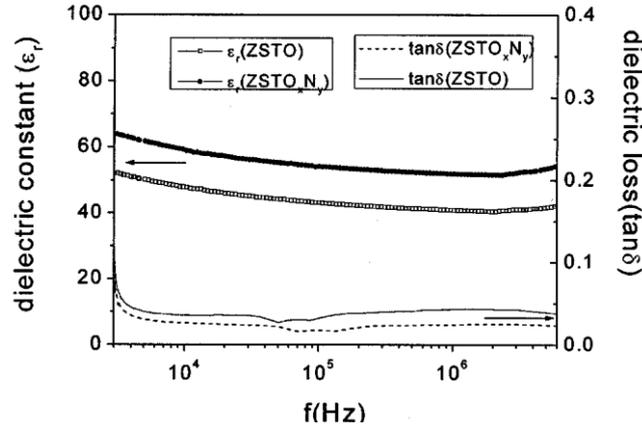


Figure I-8. Dépendance en fréquence de la constante diélectrique et des pertes de films ZSTO et  $ZSTO_xN_y$  [37].

Les résultats de Y-I. Kim ont été publiés en 2004 et concernent des poudres oxynitrides  $BaTaO_2N$ ,  $SrTaO_2N$ ,  $CaTaO_2N$  et  $BaNbO_2N$  obtenues par réaction d'amonolyse sous  $NH_3$  à haute température pendant plusieurs heures de réactifs oxydes et carbonates [38]. Les mesures diélectriques portent sur des pastilles de densités apparentes faibles (porosité proche de 55 %). Des valeurs très élevées de constante diélectrique entre 3000 et 5000 sont obtenues pour les composés  $BaTaO_2N$  et  $SrTaO_2N$ , avec des tangentes de pertes proches de 0,2 à 1 MHz (Figures I-9 et I-10) (les conductivités électriques associées sont de l'ordre de  $10^{-5}$  S/cm).  $CaTaO_2N$  montre une permittivité faible ( $\epsilon' = 30$ ) et une conductivité électrique très faible ( $10^{-8}$  S/cm).  $BaNbO_2N$  montre quant à lui un comportement conducteur ( $\sigma_{el} = 10^{-1}$  S/cm) ; l'échantillon étant noir après les recuits, la présence d'ions  $Nb^{3+}$  issus de la réduction du niobium  $Nb^{4+}$  est envisagée pour expliquer la conductivité électrique de ce composé.

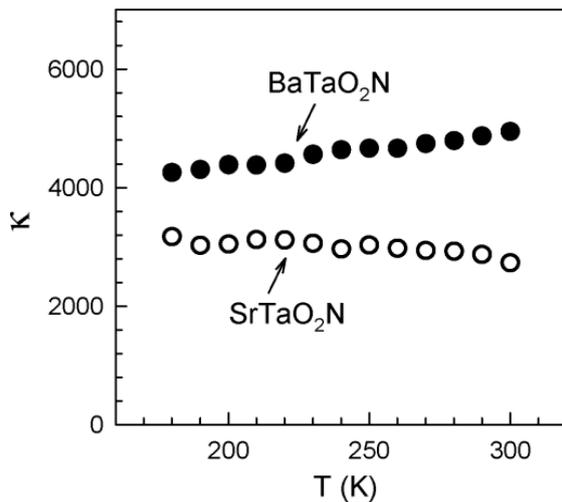


Figure I-9. Variation en fonction de la température de la constante diélectrique d'échantillons  $BaTaO_2N$  et  $SrTaO_2N$  [38].

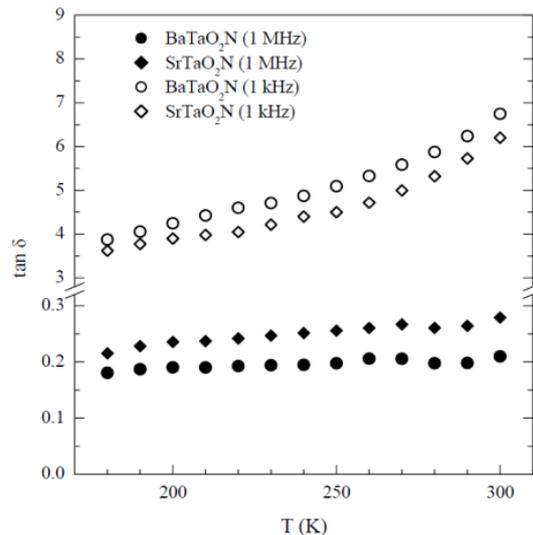


Figure I-10. Variation en fonction de la température des pertes diélectriques d'échantillons  $BaTaO_2N$  et  $SrTaO_2N$  à 1 MHz et 1 kHz [38].

Y-I. Kim publie en 2007 une étude sur des couches minces oxynitrides  $BaTaO_2N$  déposées par ablation laser à partir d'une cible  $BaTaO_2N$  sous atmosphère  $N_2/O_2 \sim 20/1$  permettant d'obtenir la phase oxynitride perovskite seule (sous  $N_2$ , il est noté la formation de la phase TaN, ce qui rend les

échantillons conducteurs) [39]. Les films sont déposés à  $T_S = 760^\circ\text{C}$  sur  $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$  (001) ; ils sont épitaxiés. Des observations TEM montrent que le film est composé de larges zones épitaxiées avec la présence de défauts s'étendant depuis la couche  $\text{SrRuO}_3$  et qui pourraient être des joints de grains amorphes. La constante diélectrique et les pertes ont été mesurées en température et en fréquence. Aucune évolution notable n'est observée entre 4 et 300 K, montrant qu'il n'existe pas de transition de phase de type ferroélectrique pour l'échantillon (Figure I-11). La constante diélectrique est stable en fréquence avec  $\epsilon' \sim 200 - 240$  de 1 à 100 kHz ; les pertes augmentent avec la fréquence (0,01 à 5 kHz à 0,1 à 50 kHz) ce qui pourrait être dû à une mauvaise résistance de contact. La constante diélectrique des couches est très inférieure à celle des céramiques ( $\sim 5000$ ), mais les pertes également, d'un ordre de grandeur.

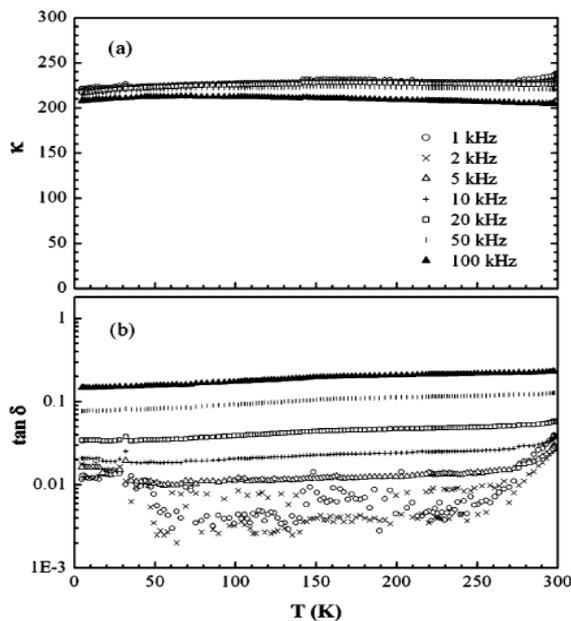


Figure I-11. Variation en fonction de la température de (a) la constante diélectrique et (b) la tangente de pertes d'un film  $\text{BaTaO}_2\text{N}$  de 600 nm d'épaisseur [39]

	Bulk		Grain boundary	
	$\sigma_{\text{el}}$ (S/cm)	$\kappa$	$\sigma_{\text{el}}$ (S/cm)	$\kappa$
$\text{LaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_2\text{N}$	$1.5 \times 10^{-6}$	120	$4.1 \times 10^{-8}$	3900
$\text{LaMg}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_{5/2}\text{N}_{1/2}$	$1.1 \times 10^{-6}$	150	$7.3 \times 10^{-8}$	2400
$\text{La}_2\text{Mg}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_6$	$6.2 \times 10^{-10}$	23	–	–
$\text{BaTaO}_2\text{N}$	$1.1 \times 10^{-5}$	4870	$3.3 \times 10^{-5}$	$3.2 \times 10^5$
$\text{BaSc}_{0.05}\text{Ta}_{0.95}\text{O}_{2.1}\text{N}_{0.9}$	$8.5 \times 10^{-6}$	7300	$6.6 \times 10^{-7}$	$4.9 \times 10^7$
$\text{Ba}_2\text{ScTaO}_6$	$9.0 \times 10^{-9}$	34	–	–

Figure I-12. Constantes diélectriques et conductivités d'oxynitrides perovskites complexes à 100 kHz [40].

Y-I. Kim a également publié en 2007 sur des poudres oxynitrides perovskites complexes de type  $\text{A}(\text{M}', \text{M}'')(\text{O}, \text{N})_3$  avec  $\text{A} = \text{La}, \text{Ba}$ ,  $\text{M}' = \text{Mg}, \text{Sc}$  et  $\text{M}'' = \text{Ta}$  [40]. Les constantes diélectriques des oxynitrides sont plus élevées que celles des oxydes et s'échelonnent de 120 à 7300 selon les composés (Figure I-12). Les pertes  $\tan \delta$  restent élevées de l'ordre de 0,1 à 100 kHz.

Dans son étude des oxynitrides à base d'euprimum, A.B. Jorge donne des constantes diélectriques  $\epsilon' = 37$  et  $\epsilon'' = 10^4$  à 150 K et 100 kHz pour, respectivement, les composés  $\text{EuTaO}_2\text{N}$  et  $\text{EuNbO}_2\text{N}$  [41].

L'étude de Y-R. Zhang sur des poudres  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  fait état d'une constante diélectrique élevée ( $\epsilon' = 10^4$ , 1 MHz) avec des pertes encore trop grandes ( $\tan \delta = 0,04$ ) pour une utilisation du composé (Figure I-13) [42]. Les pastilles ont été rendues plus denses ( $> 90\%$ ) par addition d'un ajout de frittage (oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$ ). Il est proposé de réduire encore les pertes par des process de recuits destinés à diminuer le taux de lacunes anioniques.

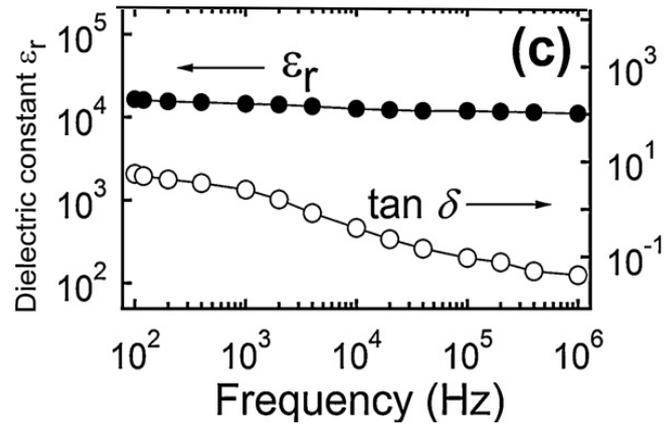


Figure I-13. Variation en fonction de la fréquence de la constante diélectrique et de la tangente de pertes de céramiques recuites  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  densifiées par ajout de  $\text{La}_2\text{O}_3$  [44].

Plusieurs équipes tentent actuellement de démontrer le lien entre la substitution oxygène / azote et le renforcement des valeurs de constantes diélectriques. Initialement, il a été envisagé que les oxynitrides puissent être des ferroélectriques "classiques", c'est-à-dire présentant une transition de phase à une température de Curie et un groupe d'espace cristallographique non centro-symétrique. Cependant, aucune transition de phase n'a encore été détectée sur ces composés et les groupes d'espace sont centro-symétriques. Le modèle actuellement le plus répandu est l'existence dans la structure cristalline d'un ordre à très courte distance entraînant une polarisation locale et la formation de nano-régions polaires. L'ordre serait perdu à longue distance, ce qui est compatible avec les groupes d'espace observés non centro-symétriques. Le paramètre clé est l'azote, car celui-ci, moins électronégatif que l'oxygène, peut mener à des distances B-N plus courtes que les distances B-O dans l'octaèdre  $\text{B}(\text{O},\text{N})_6$  [43-49] et à l'établissement d'un ordre O/N partiel ou total [46,49]. Des configurations cis [44,46,50] ou trans [39] des octaèdres  $\text{B}(\text{O},\text{N})_6$  et la formation de chaînes -N-B-N- linéaires [51] ou en zig-zag [52] ont été proposées. Alliées à une rotation ou un basculement des octaèdres, elles pourraient mener à la formation de dipôles locaux et être à l'origine des constantes diélectriques élevées des oxynitrides perovskites. Y-R. Zhang rapporte que ce comportement se rapproche de celui observé pour les ferroélectriques relaxeurs pour lesquels des nano-régions polaires ont été mises en évidence [50].

### III. Composés La-Ti-O-N

Notre étude est basée sur les matériaux perovskites de la famille La-Ti-O-N. Nous présentons dans ce paragraphe les phases oxydes La-Ti-O et l'oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , leurs structures et propriétés diélectriques et ferroélectriques. Une application des composés La-Ti-O-N à la réalisation d'antennes agiles en fréquence est proposée.

### III.1. Oxydes La-Ti-O

Il existe deux diagrammes de phases relatifs aux oxydes perovskites contenant du lanthane et du titane, encore appelés titanates de lanthane. Le premier est associé au produit des combinaisons entre les composés  $TiO_2$  et  $La_2O_3$  (Figure I-14) [53] et le deuxième concerne la stabilité des phases  $LaTiO_{3+\delta}$  avec  $3 \leq \delta \leq 3,5$  (Figure I-15) [54]. Le premier diagramme montre l'existence de la phase  $La_2Ti_2O_7$  pour laquelle le ratio  $La/Ti = 1$ , mais également la présence de nombreuses autres phases de ratio différent de 1. Le deuxième diagramme fait le lien entre la stœchiométrie en oxygène des phases  $LaTiO_{3+\delta}$  de ratio  $La/Ti = 1$  et leurs caractéristiques électroniques.

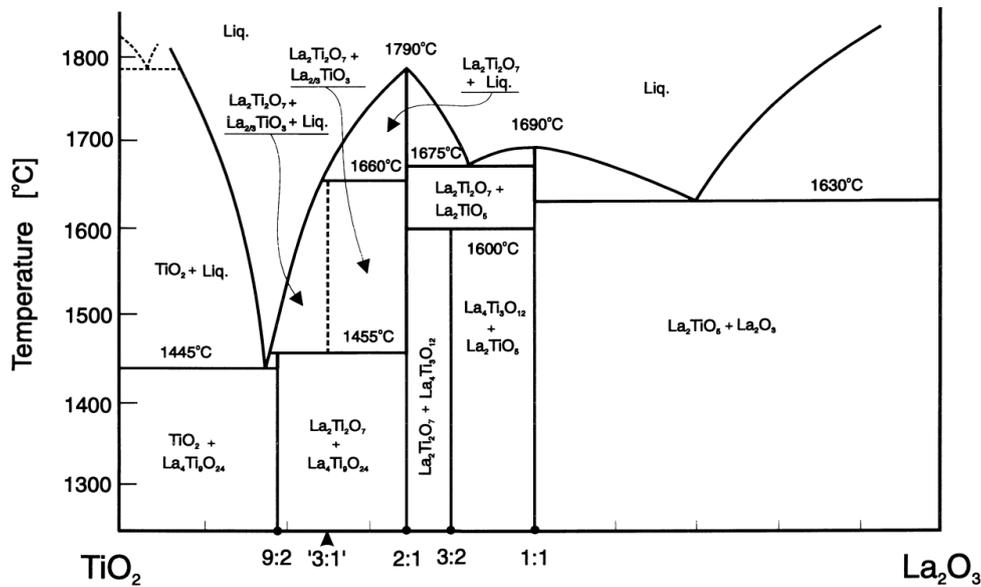


Figure I-14. Diagramme d'équilibre pseudo-binaire du système  $TiO_2 - La_2O_3$  [53].

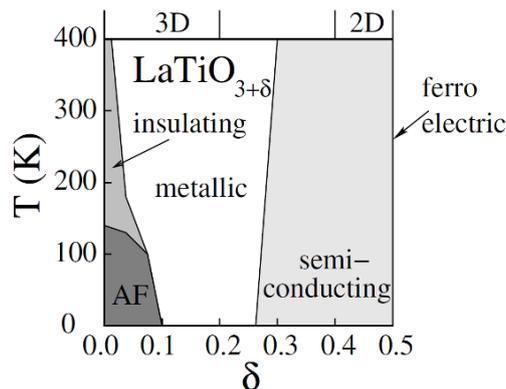


Figure I-15. Diagramme de phase du système  $LaTiO_{3+\delta}$  [54].

#### III.1.1. Structures cristallines

Les composés  $LaTiO_{3+\delta}$  appartiennent tous à la série homologue des oxydes perovskites  $A_nB_nO_{3n+2}$  développée par Lichtenberg, avec  $A = La$  et  $B = Ti$  [2]. La flexibilité entre 3 et 3,5 de la teneur

en oxygène impose une variation de la valence du titane de +III à +IV. Trois phases sont généralement étudiées :  $\text{LaTiO}_3$  ( $\text{Ti}^{3+}$ ),  $\text{LaTiO}_{3,4}$  (ou  $\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ) ( $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ ) et  $\text{LaTiO}_{3,5}$  (ou  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) ( $\text{Ti}^{4+}$ ).

L'oxyde perovskite  $\text{LaTiO}_3$  est le composé à  $n = \infty$  dans la série homologue, c'est à dire qu'il n'existe pas d'inter-plans entre les feuillets d'octaèdres  $\text{TiO}_6$ . Le composé a d'abord été annoncé de symétrie cubique, comme la perovskite  $\text{BaTiO}_3$ . Cependant, ce résultat n'a pas été confirmé par les études suivantes qui ont validé une symétrie orthorhombique avec un groupe d'espace  $\text{Pbnm}$  [55-59]. Nous donnons en Annexes 1 et 2 les fiches JCPDS 75-0267 du  $\text{LaTiO}_3$  cubique et JCPDS 84-1089 du  $\text{LaTiO}_3$  orthorhombique.

Le composé  $\text{LaTiO}_{3,4}$  (ou  $\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ) est une perovskite  $n = 5$  de la série homologue.  $\text{LaTiO}_{3,4}$  cristallise dans une structure cristalline monoclinique, avec des paramètres de maille  $a = 7,86 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,5 \text{ \AA}$ ,  $c = 31,48 \text{ \AA}$ , et  $\beta = 97,1^\circ$  [60].

Le composé  $\text{LaTiO}_{3,5}$  (ou  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) est une perovskite  $n = 4$  de la série homologue. Le bloc perovskite est constitué de quatre couches d'octaèdres  $\text{TiO}_6$  partagés par les sommets (Figure I-16). Chaque bloc est séparé par deux couches contenant les atomes de lanthane ( $\text{La}_3$  et  $\text{La}_4$ ) et de l'oxygène. A température ambiante,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  adopte une maille cristalline monoclinique ( $a = 7,81 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,54 \text{ \AA}$ ;  $c = 13,01 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 98,7^\circ$ ) avec un groupe d'espace  $\text{P2}_1$  (Fiche JCPDS 81-1066, Annexe 3).  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  présente une transition de structure cristalline (monoclinique  $\rightarrow$  orthorhombique) à  $780^\circ\text{C}$  [61].

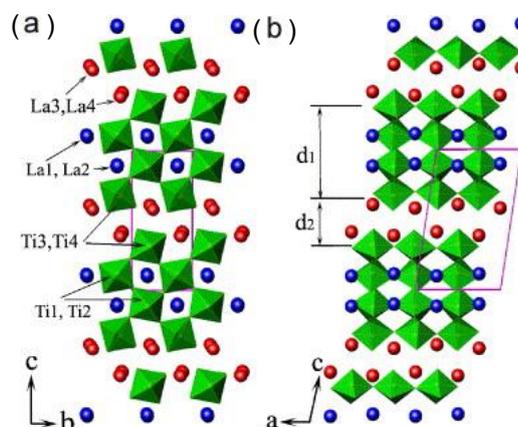


Figure I-16. Structure cristalline de  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{LaTiO}_{3,5}$ ) monoclinique projetée : (a) suivant la direction  $[100]$  et (b) suivant la direction  $[010]$  [62].

Avec les oxydes perovskites  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  et  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  forme une famille structurale de type  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ . Les différentes structures cristallines se distinguent par une rotation plus ou moins prononcée des octaèdres  $\text{TiO}_6$  selon la nature des cations A et B.

Pour finir, citons les titanates de lanthane ayant un ratio  $\text{La}/\text{Ti} \neq 1$ : il s'agit des phases  $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  ( $\text{La}_{0,44}\text{TiO}_{2,67}$ ) ( $\text{Ti}^{4+}$ ) en maille orthorhombique [63],  $\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$  ( $\text{La}_{0,67}\text{TiO}_3$ ) ( $\text{Ti}^{4+}$ ) en maille orthorhombique [64-66],  $\text{La}_2\text{TiO}_5$  ( $\text{Ti}^{4+}$ ) en maille orthorhombique [67] et  $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{LaTi}_{0,75}\text{O}_3$ ) ( $\text{Ti}^{4+}$ ) en maille hexagonale.

Elles sont assez peu citées dans la littérature, exception faite du composé  $\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$  ( $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ ) déficitaire en lanthane et analogue structuralement à  $\text{LaTiO}_3$ , utilisé comme conducteur ionique avec les composés tels que  $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_{3-3x/2}$  [68-69].

### III.1.2. Couches minces La-Ti-O

Nous allons ici donner les cristallisations usuelles observées sur les couches minces oxydes  $\text{LaTiO}_{3+\delta}$ . La synthèse de ces composés en couches minces a fait l'objet de nombreuses publications [70-75]. S. Havelia a publié sur des couches  $\text{LaTiO}_3$  déposées par ablation laser sur substrat monocristallin  $\text{SrTiO}_3$  : les couches sont épitaxiées (001) sur substrat orienté (001) (Figure I-17a) et épitaxiées (110) sur  $\text{SrTiO}_3$  (110) (Figure I-17b) [74]. Havelia a également travaillé sur le composé  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinique : il montre que les couches sont épitaxiées (00 $\ell$ ) sur substrat  $\text{SrTiO}_3$  (110) (Figure I-18a) ; ici, sur  $\text{SrTiO}_3$  (001), il n'observe pas de cristallisation des couches et conclue à leur caractère amorphe (Figure I-18b). L'étude de Z. Shao sur des couches  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monocliniques déposées par voie sol-gel et spin coating montre par contre une orientation (012) des échantillons sur substrat  $\text{SrTiO}_3$  (001) (Figure I-19) [75].

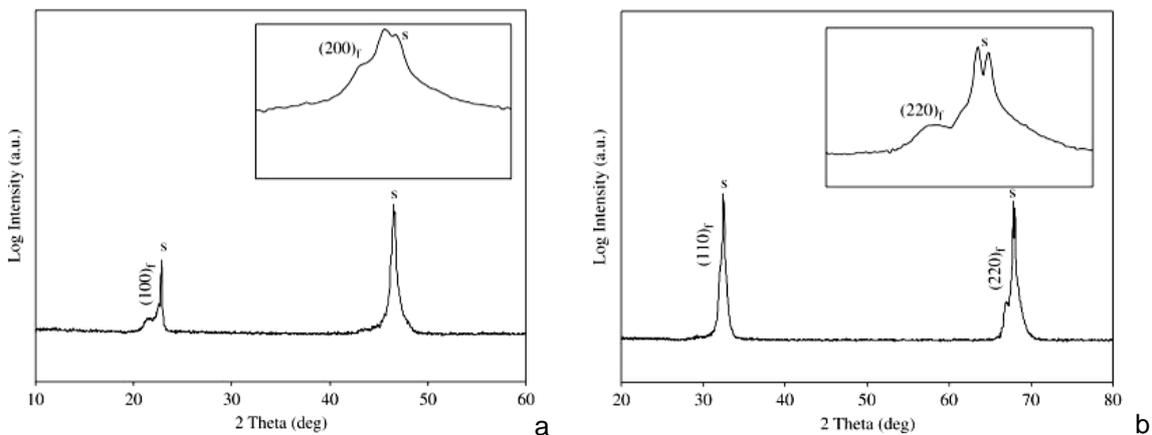


Figure I-17. Diagrammes de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  de films  $\text{LaTiO}_3$  déposés à  $T_S = 900$  °C sur substrats : (a)  $\text{SrTiO}_3(110)$  et (b)  $\text{SrTiO}_3(100)$  [74].

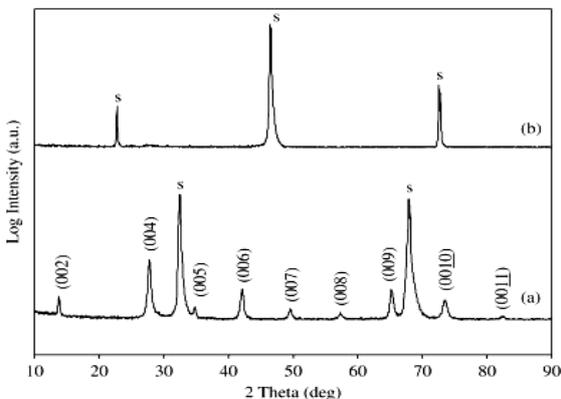


Figure I-18. Diagrammes de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  de films  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  déposés à  $T_S = 900$  °C sur substrats : (a)  $\text{SrTiO}_3(110)$  et (b)  $\text{SrTiO}_3(100)$  [74].

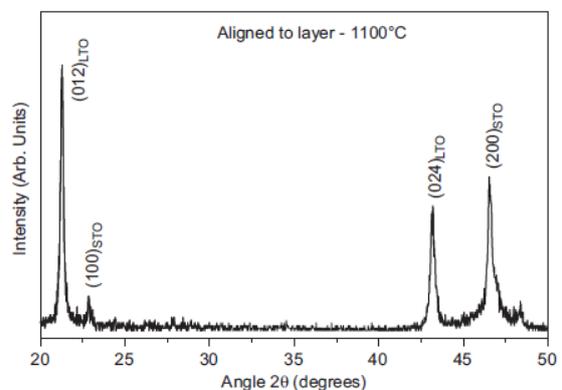


Figure I-19. Diagramme de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  d'un film  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  déposé à  $T_S = 800$  °C sur substrat  $\text{SrTiO}_3(100)$  [75].

### III.1.3. Propriétés diélectriques et ferroélectriques

LaTiO<sub>3</sub> est un isolant de Mott à basse température et un conducteur électrique à température ambiante avec un band gap d'approximativement 0,2 eV [76-77]. La valence du titane est +III ; c'est un composé de couleur noire. Quand la teneur en oxygène s'accroît, le composé devient semi-conducteur [53,78]. LaTiO<sub>3,4</sub> est un semi-conducteur quasi-unidimensionnel en raison de sa forte résistivité anisotrope [2]. Les propriétés diélectriques et ferroélectriques ne sont pas rapportées pour cette phase.

Le composé LaTiO<sub>3,5</sub> (La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) est un matériau ferroélectrique avec une température de Curie très élevée (1461°C) (Figure I-20) [79-80]. Monocristallin, le matériau présente un unique axe de polarisation selon l'axe cristallographique  $\vec{b}$ , avec une polarisation à saturation  $P_S = 5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et un champ coercitif  $E_C = 45\text{kV}/\text{cm}$  [79]. En céramique massive, des constantes diélectriques moyennes ( $\epsilon_r = 42$  à 62) à température ambiante et de faibles pertes diélectriques ont été mesurées [63,79-84].

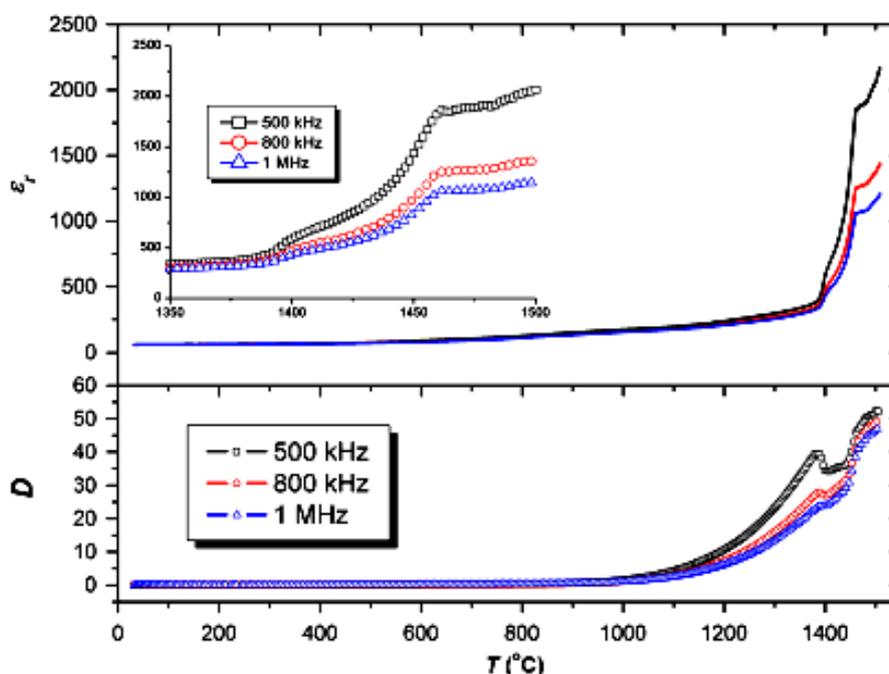


Figure I-20. Variation en fonction de la température de la constante diélectrique et des pertes de céramiques La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. La température de Curie est de  $1461 \pm 5^\circ\text{C}$  [80].

Les études de couches minces de ce composé sont très peu nombreuses. Y-J. Song présente une constante diélectrique  $\epsilon' = 45$  et des pertes  $\tan\delta = 4.10^{-2}$  à 100 kHz pour des couches La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> polycristallines déposées sur substrats platinés Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (Figure I-21) [85]. W.S. Kim atteste du caractère ferroélectrique de La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> par l'existence d'un cycle d'hystérésis dans la variation C-V d'un condensateur Pt/La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si en couches minces (Figure I-22) [86]. Pour des couches minces La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> monocliniques orientées (00 $\ell$ ) sur substrat monocristallin conducteur Nb:SrTiO<sub>3</sub> (110), Z. Shao reporte l'existence d'une réponse piezoélectrique à température ambiante (Figure I-23) et l'existence d'une hystérèse dans le cycle piézoélectrique (Figure I-24) [87].

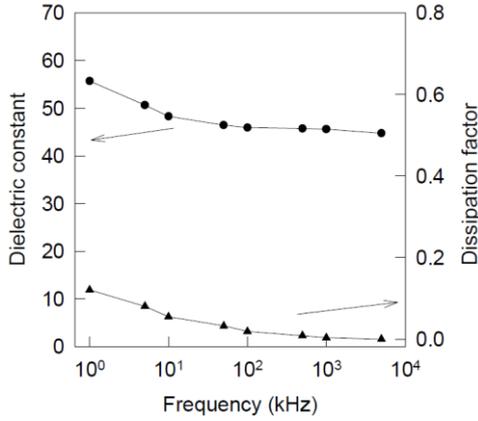


Figure I-21. Constante diélectrique et pertes en fonction de la fréquence de films  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  déposés sur  $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  à  $850^\circ\text{C}$  [85].

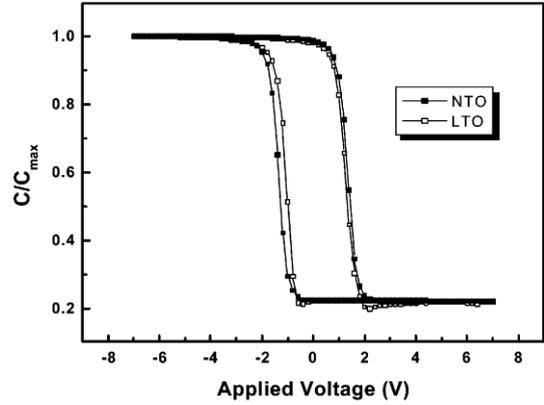


Figure I-22. Courbe C-V d'un condensateur en couches minces  $\text{Pt}/\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$  [86].

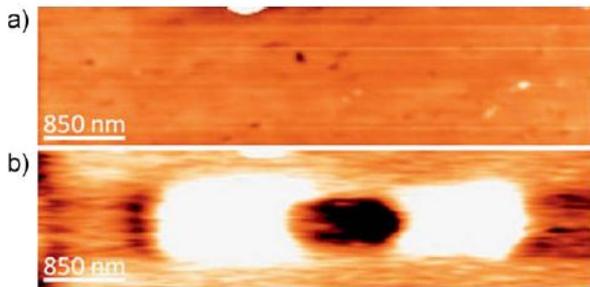


Figure I-23. (a) Morphologie de surface et (b) image OP-PFM de la surface d'un film  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [87].

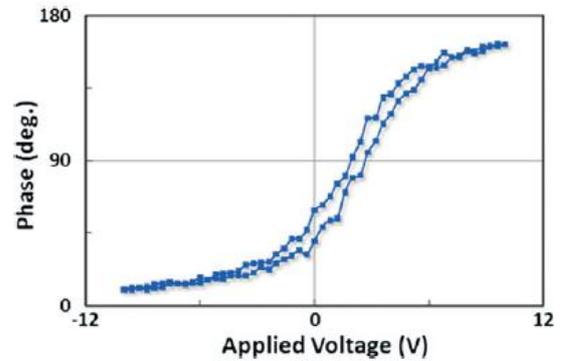


Figure I-24. Hystérésis piézoélectrique typique mesurée au centre d'un grain d'une couche mince  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [87].

Par ailleurs,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  a reçu une attention marquée en raison de sa bonne activité photocatalytique dans l'UV de la réaction de photolyse de l'eau, avec des applications dans les piles à combustible et autres technologies de conversion de l'énergie [88-89].

## III.2. Oxynitride $\text{LaTiO}_2\text{N}$

### III.2.1. Structure

Il n'existe qu'un seul composé oxynitride perovskite La-Ti-O-N stoechiométrique :  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . Il est obtenu par nitruration de l'oxyde précurseur  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  s'inscrit dans la notation générique des perovskites bidimensionnelles de type  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  avec  $n = \infty$ . Il a une structure similaire à celle du composé  $\text{LaTiO}_3$ , également en  $n = \infty$ . Des déviations à la stoechiométrie en azote ont été observées sur poudres [90] et sur couches minces [91], notamment lors des précédents travaux de notre équipe sur ce matériau [92-93].

L'étude de Clarke par diffraction des rayons X et diffraction des neutrons de poudres  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  a

donné un groupe d'espace I-1 avec une maille triclinique et des angles très proches de 90° (Figure I-25) [94]. Aucun ordre O/N significatif n'a été observé.

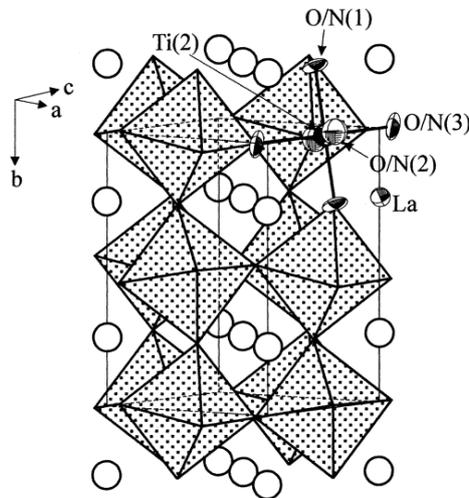


Figure I-25. Structure de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  représentant les octaèdres  $\text{TiO}_6$  et les ions  $\text{La}^{3+}$  (cercles blancs) [94].

Le groupe d'espace I-1 est confirmé par l'étude de D. Logvinovich par diffraction des neutrons et diffraction des électrons de poudres  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  [95]. Cependant, la structure est affinée en utilisant une maille orthorhombique distordue. Les résultats d'affinement suggèrent un degré d'ordre O/N significatif avec les N occupant préférentiellement un des 6 sites possibles de l'octaèdre  $\text{Ti}(\text{O},\text{N})_6$ . La caractérisation par microscopie électronique à transmission révèle une microstructure complexe avec des domaines maclés et des fragments de structures incommensurables, ces derniers pouvant provenir de déviations locales de composition ou d'ordre anionique.

Une étude récente a été publiée par M. Yashima sur des poudres  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  analysées par diffraction des électrons [96]. Les réflexions supplémentaires observées ont pu être prises en compte via une maille orthorhombique avec un groupe d'espace  $\text{Imma}$  au lieu de I-1. Dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT), des calculs de distribution des électrons de valence ont été réalisés. Sur la base du groupe d'espace  $\text{Imma}$ , les résultats expérimentaux et théoriques convergent vers des distances Ti-N plus courtes (1,94 Å) que les distances Ti-O (2,07 Å) ainsi que sur une covalence des liaisons plus marquée pour Ti-N que pour Ti-O.

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 dans ce travail de thèse ne permettant pas de différencier les pics associés à une maille orthorhombique. Nous nous référons à la Fiche JCPDS 48-1230 proposée par R. Marchand (Annexe 4). La maille perovskite de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  peut

également être vue comme pseudo-cubique avec  $c_{pc} = \frac{c_q}{2} = \frac{a_q \sqrt{2}}{2} = 3,944 \text{ \AA}$ .

### III.2.2. Propriétés optiques

Lors de la substitution partielle de l'oxygène par l'azote, une diminution du band gap optique du matériau oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  est observée par rapport à l'oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , tous deux étant considérés comme des isolants de bande. Dans le cas de  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , la bande de valence est majoritairement issue des orbitales 2p de l'oxygène. Pour  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , les orbitales atomiques O 2p et N 2p se superposent dans la bande de valence : l'orbitale O 2p se positionne dans la partie inférieure de la bande et l'orbitale N 2p dans la partie supérieure du fait de leur différence d'électronégativité [44]. La position de l'orbitale Ti 3d restant constante dans la bande de conduction, le passage d'une composition oxyde à un composé oxynitride est donc associé à un pincement du band-gap (Figure I-26). Cet abaissement du band gap entraîne une coloration du composé oxynitride ( $\text{LaTiO}_2\text{N}$  est de couleur orange-marron alors que  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  est de couleur blanche), due à l'absorption d'une partie des ondes électromagnétiques du domaine visible. Cet aspect est très intéressant dans le cadre d'une application dans la photocatalyse, en particulier la photolyse de l'eau via l'énergie solaire.

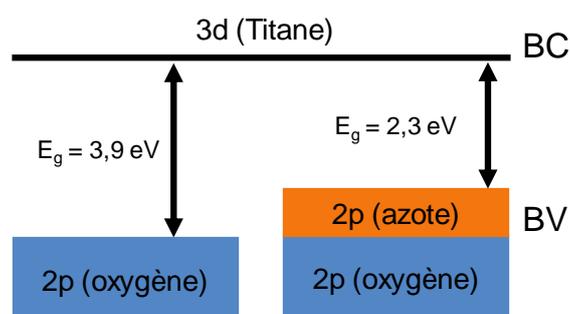
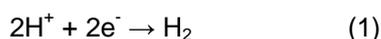


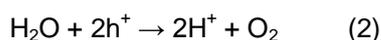
Figure I-26. Schéma de principe du rétrécissement du band gap du composé oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .

En effet, un dispositif photocatalytique peut convertir une partie de l'énergie photonique l'impactant en énergie chimique (stockage de di-hydrogène). Ce système emploie un matériau semi-conducteur photoactif (le photocatalyseur) immergé dans un électrolyte aqueux. 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  $\text{H}^+$  par les électrons photo-générés et production de dihydrogène :



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



Pour que le photocatalyseur fonctionne, l'énergie des photons incidents doit tout d'abord être supérieure au band-gap du photocatalyseur pour pouvoir générer les paires électron-trou. Il faut également que les positions en énergie des porteurs de charge créés ( $\text{e}^-$  et  $\text{h}^+$ ), respectivement dans la bande de conduction et la bande de valence du semi-conducteur, soient compatibles avec la position des potentiels d'oxydoréduction de l'eau (Figure I-27). Cela implique que 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 (1) 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 de -1,23 V (potentiel du couple  $H_2O/O_2$ , pH = 0), pour que la réaction (2) 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. Enfin, les cinétiques de réaction (notamment la réaction de réduction de l'eau) doivent être optimisées pour obtenir des rendements acceptables (utilisation d'un cocatalyseur à l'interface eau/photocatalyseur). En effet, le temps de recombinaison des paires ( $e^- / h^+$ ) étant faible et la mobilité de ces porteurs limités dans les matériaux testés, la structuration du dispositif (surface de contact photocatalyseur/cocatalyseur/eau ; état cristallin et taux de lacunes du photocatalyseur, taille des cristallites du photocatalyseur et du cocatalyseur) aura une influence marquée sur le rendement observé [97].

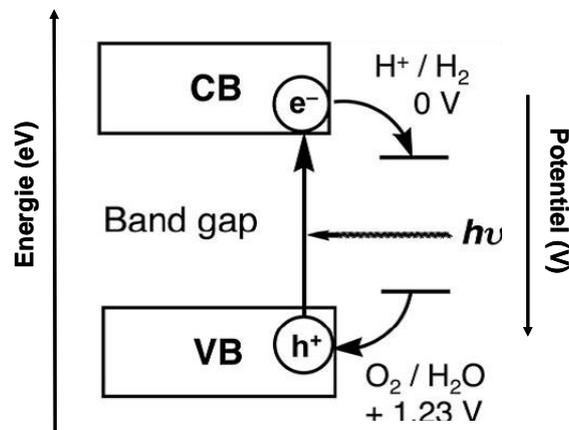


Figure I-27. Principe de la décomposition de l'eau en utilisant un photocatalyseur semi-conducteur [98].

La première étude a été réalisée en 1972 dans le domaine UV par Fujishima [99] en utilisant une cellule photoélectrochimique composée d'une anode en dioxyde de titane  $TiO_2$  monocristallin et d'une cathode en platine Pt. Depuis, un grand nombre de composés ont depuis été testés. Les oxynitrures ont montré une grande potentialité en raison de leur absorption dans le domaine Visible et leur non-toxicité, il s'agit des composés tels que  $LaTaON_2$  [100],  $TaO_xN_y$  [101],  $Nb_2Zr_6O_{17-x}N_x$  [102].

Une étude sur l'oxynitride  $LaTiO_2N$  a été réalisée il y a quelques années au sein de notre équipe à IUT de Saint Briec en coopération avec l'Université de Tokyo et le Prof. Kazunari Domen. Même si  $LaTiO_2N$  ne conduit qu'à des rendements en  $O_2$  et  $H_2$  faibles, il reste l'un des seuls matériaux capables de réaliser simultanément l'oxydation et la réduction de l'eau sous lumière visible [103-104]. Récemment, des dispositifs optimisés à bases de films  $LaTiO_2N$  développés par A.E. Maegli présentent une production d' $O_2$  de 12  $\mu\text{mol/h}$  à 24  $\mu\text{mol/h}$  [105]. Il est montré que la teneur en azote, la qualité cristalline ainsi que le nombre de défauts dans les films  $LaTiO_2N$  jouent un rôle clé quant aux performances photocatalytiques.

### III.2.3. Propriétés diélectriques

Les publications relatives aux caractéristiques diélectriques de l'oxynitride perovskite  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sont rares. Nous-mêmes avons initié en 2003 une recherche sur des couches minces  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  déposées par pulvérisation rf magnétron réactive, en partenariat avec l'équipe Verres et Céramiques de l'Institut Sciences Chimiques de Rennes (UMR-CNRS 6226, Franck Tessier, François Cheviré) [106,93]. Les travaux de thèse du Dr. Ahmed Ziani ont mis en évidence une variation de la constante diélectrique et des pertes en fonction de la teneur en azote et la cristallisation des films notés  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  [92]. Les premières mesures en structure MIM, effectuées par le Dr. Didier Fasquelle du Laboratoire d'Etude des Matériaux et des Composants pour l'Electronique de l'Université Côte d'Opale ont montré des valeurs de constantes diélectriques très élevées (290 – 1220, 10 kHz) [107]. Une diminution des pertes a été obtenue par le dépôt de films  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  épitaxiés (00 $\ell$ ) sur substrat conducteur Nb:SrTiO<sub>3</sub> (001) [108]. Dans le domaine des hyperfréquences, les mesures effectuées en collaboration avec le Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (UMR-CNRS 5218, Hussein Kassem, Valérie Vigneras), ont montré que les pertes diélectriques les plus basses sont obtenues pour une couche ne contenant pas d'azote, épitaxiée sur MgO :  $\tan \delta = 0,01$  à 12 GHz avec une constante diélectrique de  $\epsilon' = 160$  (échantillon H<sub>3</sub>, Figure 1-28) [109].

Déposés sur substrat Pt(111)/Si(001), des films  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  polycristallins ont montré des accordabilités élevées à 10 kHz : 57 % (champ électrique +50 kV/cm) pour un film déposé à 800°C et 72 % (champ électrique + 200 kV/cm) pour un film déposé à 700°C (Figure 1-29) [110]. Malgré des pertes diélectriques élevées, ces valeurs montraient une potentialité d'application des films oxynitrides  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  en tant que diélectrique accordable.

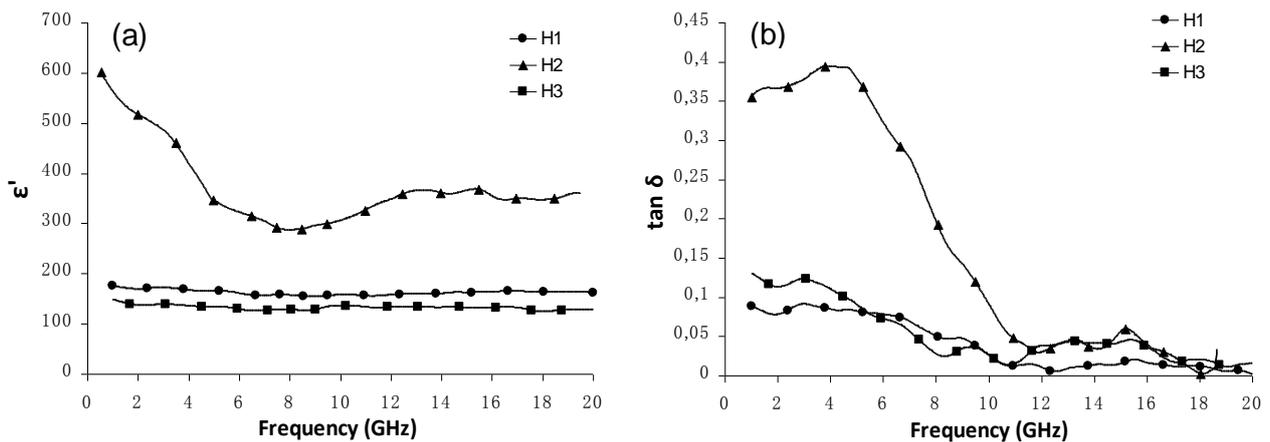


Figure 1-28. Evolution en fonction de la fréquence (a) de la constante diélectrique  $\epsilon'$  et (b) de la tangente de pertes  $\tan \delta$  de films  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposés sur MgO (001) : H1 : N/La= 0, épitaxié ; H2 : N/La= 0,4, texturé ; H3 N/La= 1,4, polycristallin [109].

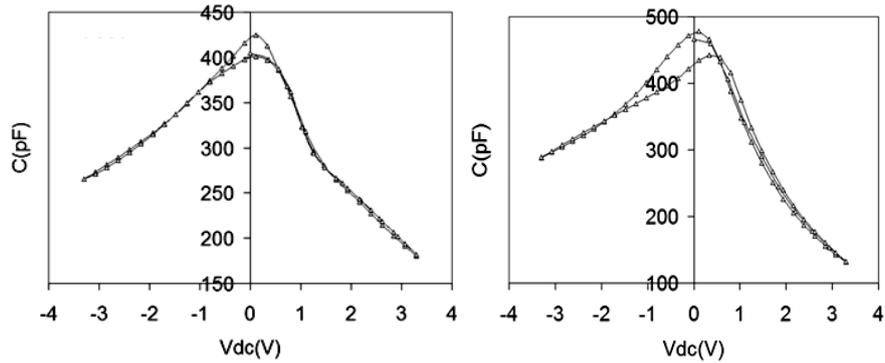


Figure I-29. Capacité en fonction de la tension appliquée de condensateurs MIM à base de couches minces  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$  déposées sur substrats Pt/Si : (a) dépôt à  $800^\circ\text{C}$ , (b) dépôt à  $700^\circ\text{C}$  [110].

Dernièrement, dans ses travaux de thèse, J. Achawarattaworn a reporté une constante diélectrique  $\epsilon' = 1100$  pour des échantillons pulvérulents  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , valeur beaucoup plus grande que celle du parent  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\epsilon' = 49$ ) [111]. Sur des monocristaux  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  nitrurés (couche  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  de  $20 \mu\text{m}$ ), S. Ebbinghaus reporte un comportement semiconducteur de l'oxynitride avec des conductivités électriques ( $\sigma \sim 10^{-2} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) beaucoup plus élevées que l'oxyde ( $\sigma \sim 10^{-9} - 10^{-7} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) [112]. Cependant, dans son étude des couches  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_2\text{N}$  obtenues par sol-gel et spin coating, R. Aguiar reporte des échantillons de type isolant pour  $x = 1$  [113].

### III.2.4. Objectifs de notre étude – Application à la réalisation d'antennes miniatures agiles en fréquence

Les activités de télécommunications ont connu récemment un développement extrêmement rapide, impliquant la réalisation de dispositifs fonctionnels sur plusieurs domaines de fréquences, par exemple, les réseaux 2G, 3G, Wifi, Bluetooth (Figure I-30). L'intégration de plusieurs antennes se fait au détriment du volume des dispositifs, de la portabilité et du fonctionnement des autres composants du boîtier.

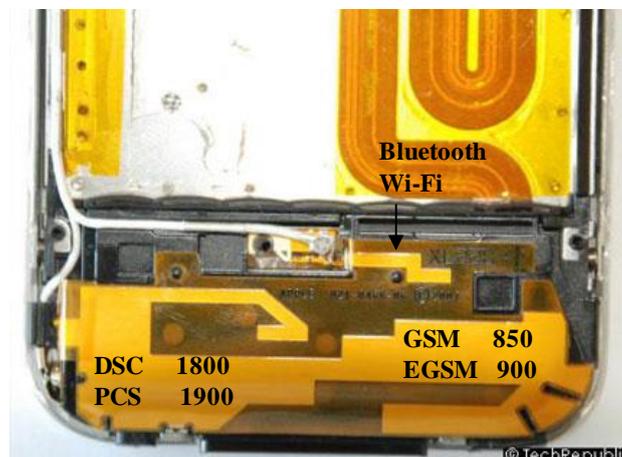


Figure I-30. Dispositifs des antennes dans un iPhone 3G.

Une autre solution consiste à rendre tout ou partie des antennes utilisées à la fois miniatures et agiles en fréquence. D'un côté, la miniaturisation entraîne la diminution du volume occupé par les dispositifs, de l'autre côté, l'agilité en fréquence permet de réduire le nombre de dispositifs utilisés. Pour modifier la fréquence de fonctionnement d'une antenne, on peut intégrer dans sa structure un matériau aux propriétés commandables. Comme nous l'avons vu, ceci peut se faire via un matériau diélectrique ou ferroélectrique dont la constante diélectrique varie en fonction d'un champ continu appliqué. La modification sous commande de cet élément intégré dans l'antenne en tant que substrat en modifie les caractéristiques et notamment la fréquence de fonctionnement.

Plusieurs solutions technologiques existent pour atteindre cette propriété d'agilité liée au matériau (ferromagnétiques, cristaux liquides, ferroélectriques...) et l'orientation vers la solution ferroélectrique dépendra de la conception globale du circuit (coût, consommation, fréquence, encombrement, temps de réponse,...). Le choix d'un substrat ferroélectrique d'antenne peut être dicté par la convergence des critères temps de réponse court et agilité élevée, cependant les meilleurs candidats actuels présentent encore des pertes diélectriques trop fortes surtout au regard de la montée en fréquence imposée par les applications naissantes.

Les matériaux ferroélectriques oxydes sont étudiés depuis de nombreuses années et des composés comme  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  (BST) montrent des propriétés tout à fait intéressantes. Les oxynitrides perovskites ont fait l'objet de recherches plus récentes, et ont montré des propriétés originales par rapport aux oxydes, telle des constantes diélectriques très élevées. Les travaux antérieurs de notre équipe ont montré la faisabilité du dépôt par pulvérisation cathodique réactive de couches minces oxynitrides perovskites  $LaTiO_2N$ . Les couches présentent des accordabilités importantes à basses fréquences. Dans le domaine des hyperfréquences, des pertes faibles ont pu être obtenues pour des films épitaxiés ne contenant pas d'azote. C'est dans ce contexte que nous avons entrepris ce présent travail de thèse.

Notre objectif est de déposer et caractériser les propriétés diélectriques de couches minces oxydes et oxynitrides du système La-Ti-O-N, en vue de les intégrer dans des antennes miniatures agiles en fréquence. On recherche particulièrement une accordabilité élevée dans le domaine hyperfréquences, avec une diminution notable des pertes diélectriques des composés.

# Bibliographie

- [1] Nanot M, Queyroux F, Gilles JC, Carpy A, Galy J. J. Solid State Chem. 11 (1974) 272.
- [2] F. Lichtenberg, A. Herrnberger, K. Wiedenmann, J. Mannhart, Progr. in Solid State Chem. 29(2001)1.
- [3] L.C. Allen, J. Am. Chem. Soc., 111 (1989) 9003.
- [4] A.L. Allred, J. Inorg. Nucl. Chem., 17 (1961) 215.
- [5] R. Marchand, Y. Laurent, J. Guyader, P. L'Haridon, P. Verdier, J. Eur. Ceram. Soc. 8 (1991) 197.
- [6] R.D. Shannon ; Acta Cryst. A32 (1976) 751.
- [7] Bhalla A.S., Guo R., Roy R., , Materials Research Innovations, 4 (2000) 3.
- [8] L. M. Feng, L. Q. Jiang, M. Zhu, H. B. Liu, X. Zhou, C.H. Li Journal of physics and chemistry of solids, 69 (2008) 967.
- [9] A. Maeland, W. Lahar. The hydride and fluoride analogy. Z. Phys. Chem., 179 (1993) 193.
- [10] Katharine L. Page, Thèse UNIVERSITY of CALIFORNIA, Santa Barbara (2008).
- [11] C. Li, K. C. K. Soh, P. Wu, Journal of alloys and compounds, 372 (2004) 40.
- [12] P. Depondt, "Physique numérique", chapitre III, Condensateur non linéaire et modèle de Landau, page 141, Eds Vuibert.
- [13] M. Boulos, S. Guillemin-Fritsch, F. Mathieu, B. Durand, T. Lebey, V. Bley, Solid State Ionics 176(2005)1301.
- [14] P. Duran, D. Gutierrez, J. Tartaj, C. Moure, Ceram. Int. 28 (2002) 283.
- [15] F. M. Pontes, E. J. H. Lee, E. R. Leite, E. Longo, Journal of Materials Science 35 (2000) 4783.
- [16] W.J. Merz, Phys. Rev. 76 (1949) 1221.
- [17] J. F. Scott, Applications of Modern Ferroelectrics, Science 315 (2007) 954.
- [18] Mohamed Badreddine Assouar, Thèse de l'Université Henri Poincaré - Nancy I (2001).
- [19] François Pigache, Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (2005).
- [20] Sylvain Marlière, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (2006).

- [21] Can Wang, Q.F.Fang, Z.G.Zhu, A.Q.Jiang, S.Y.Wang, B.L.Cheng, and Z.H.Chen, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 2880.
- [22] J.G. Webster, The measurement, instrumentation, and sensors handbook, (1999)32.
- [23] G. Sebald, S. Pruvost, D. Guyomar, Smart Mater. Struct. 17 (2008) 015012.
- [24] G. Sebald, D. Guyomar, A. Agbossou. Smart Mater. Struct. 18 (2009) 125006.
- [25] Olsen, Randall B.; Evans, Diane, J. Appl. Phys. 54 (1983) 5941.
- [26] L. Kouchachvili, M. Ikura, J. of Electrostatics 65 (2007) 182.
- [27] E. Theocharous, Appl. Optics, 47 (2008) 3397.
- [28] G. Teowee, J.T. Simpson, Tianji Zhao, M. Mansuripur, J.M. Boulton, D.R. Uhlmann, Microelectr. Eng. 29 (1995) 327.
- [29] I.Kanno, "Piezoelectric Deformable MEMS Mirror for Adaptive Optics Composed of PZT thin films", Proceedings IEEE/LEOS Optical MEMS 2006, Big Sky, Montana, USA, August 21-24, pp.156-157.
- [30] Marta Szachowicz, Thèse de l'Université Claude Bernard- Lyon I (2002).
- [31] Rapport d'activité 2002 – 2005 du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (UMR CNRS n°5620), Université de Lyon 1
- [32] D. Levasseur, H.B. El-Shaarawi, S. Pacchini, A. Rousseau, S. Payan, G. Guegan, M. Maglione, J. Eur. Ceram. Soc. (2012) *In Press, Corrected Proof*.
- [33] X.D. Zhang, X.J. Meng, J.L. Sun, T. Lin, J.H. Ma, J.H. Chu, D.Y. Kwon, Bog G. Kim, Journal of Crystal Growth, 310 (2008) 783.
- [34] Q. Simon, Y. Corredores, X. Castel, R. Benzerga, R. Sauleau, K. Mahdjoubi, A. Le Febvrier, S. Députier, M. Guilloux-Viry, L. Zhang, P. Laurent, and G. Tanné, Appl. Phys. Lett. 99 (2011) 092904.
- [35] R. Marchand, F. Pors, Y. Laurent, O. Regreny, J. Lostec, J.M. Haussonne, J. Phys. 47 (1986) C1-901.
- [36] F. Pors, Thèse de l'Université de Rennes 1 (1987).
- [37] X. B. Lu, Z. G. Liu, J. Electr. Mater. 30 (2001) 554.
- [38] Y. I. Kim, P.M. Woodward, K.Z. Baba-Kishi, C.W. Tai, Chem. Mater. 16 (2004) 1267.
- [39] Y. I. Kim, W. Si, P.M. Woodward, E. Sutter, S. Park, T. Vogt, Chem. Mater. 19 (2007) 618.

- [40] Y-I. Kim, P. M. Woodward, J. Solid State Chem. 180 (2007) 3224.
- [41] A.B. Jorge, J. Oro-Sole, A.M. Bea, N. Mufti, T.T.M Palstra, J.A. Rodgers, J. P. Attfield, A. Fuertes, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 12572.
- [42] Y-R. Zhang, T. Motohashi, Y. Masubuchi, S. Kikkawa, J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2011) 1269.
- [43] X. Gouin, R. Marchand, Y. Laurent, Solid State Comm. 93 (1995) 857.
- [44] 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.
- [45] B. Ravel, Y-I. Kim and P. M. Woodward C. M. Fang, Phys. Rev. B73 (2006) 184121.
- [46] K. Page, M.W. Stoltzfus, Y-I. Kim, T. Proffen, P.M. Woodward, A.K. Cheetham, R. Seshadri, Chem. Mater. 19 (2007) 4037.
- [47] H. Wolff, R. Dronskowski, J. Comput. Chem. 29 (2008)2261.
- [48] T. Motohashi, Y.Hamade, Y. Masubuchi, T. Takedaa, K. Murai, A. Yoshiasa, S. Kikkawa, Mater. Res. Bull. 44 (2009) 1899.
- [49] S.G. Ebbinghaus, A. Weidenkaff, A.Rachel, A. Reller, Acta Cryst. C60 (2004) i91.
- [50] Y-R. Zhang, T. Motohashi, Y. Masubuchi, S.Kikkawa, J. Ceram. Soc. Jap. 119 (2011) 581.
- [51] R. L. Withers, Y. Liu, P. Woodward, Y.-I. Kim, Appl. Phys. Lett. 92, 102907 (2008).
- [52] M. Yang, J. Oro-Sole, J. A. Rodgers, A. B. Jorge, A. Fuertes, J. P. Attfield, Nature Chem. 3 (2011) 47.
- [53] S.D. Skapin, D. Kolar, D. Suvorov, J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000) 1179.
- [54] F. Lichtenberg, D. Widmer, J.G. Bednorz, T. Williams, A. Reller, Z. Phys. B 82 (1991) 211.
- [55] W.D. Johnston, D. Sestrich, J. Inorg. Nucl. Chem. 20 (1961) 32.
- [56] D.A. MacLean, H.N.Ng, J.E.Greedan, J. Solid State Chem. 30 (1979) 35.
- [57] D.A. MacLean, J.E.Greedan, Inorg. Chem. 20 (1981) 1025.
- [58] V.G.Zubkov, I.F.Berger, A.M. Artamonova, G.V.Bazuev, Kristallografiya 29 (1984) 494.
- [59] M. Eitel, J.E. Greedan, J. Less-Common Metals 116 (1986) 95.
- [60] P. Daniels, F. Lichtenberg, S. van Smaalen, Acta Cryst.. C59( 2003) i15.

- [61] N. Ishizawa, F. Marumo, S. Iwai, M. Kimura, T. Kawamura, *Acta Cryst.* B38 (1982) 368.
- [62] F.X. Zhang, J. Lian, U. Becker, R.C. Ewing, L.M. Wang, Jingzhu Hu, S.K. Saxena, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 571.
- [63] J. Takahashi, K. Kakeyama, T. Hayashi, *Jnp. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 2354.
- [64] M. Kestigian, R. Ward, *Acta Cryst.* 77 (1955) 6200.
- [65] S.B. Xiong, W.P. Ding, G. Liu, X.Y. Chen, X.L. Guo, T. Yu, Y. Zhu, W.S. Hu, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 191.
- [66] Z. Shao, S. Saitzek, P. Roussel, O. Mentré, F.P. Gheorghiu, L. Mitoseriu, R. Desfeux, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 1652.
- [67] M.M. Sandstrom, P. Fuierer, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 357.
- [68] S. Stramare, V. Thangadurai, W. Weppner, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3974.
- [69] W. Bucheli, T. Duran, R. Jimenez, J. Sanz, A. Varez, *Inor. Chem.* 51 (2012) 5831.
- [70] F. Fompeyrine, J.W. Seo, J.-P. Locquet, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1493.
- [71] A. Ohtomo, D.A. Muller, J.L. Grazul, H.Y. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 3922.
- [72] A.D. Li, Y.-J. Wang, S. Huang, J.-B. Cheng, D. Wu, N.-B. Ming, *J. Crystal Growth* 268 (2004) 198.
- [73] D.S. Todorovsky, R.V. Todorovska, M.M. Milanova, D.G. Kovacheva, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 4560.
- [74] S. Havelia, K.R. Balasubramaniam, S. Spurgeon, F. Cormack, P.A. Salvador, *J. Crystal Growth* 310 (2008) 1985.
- [75] Z. Shao, S. Saitzek, P. Roussel, M. Huvé, R. Desfeux, O. Mentré, F. Abraham, *J. Crystal Growth* 311 (2009) 4134.
- [76] J.Zaanen, G.A. Sazatzky, J.W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 418.
- [77] T. Arima, Y. Tokura, J.B. Torrance, *Phys. Rev.* B48 (1993) 17006.
- [78] S. Gariglio, J.W. Seo, J. Fompeyrine, J.-P. Locquet, J.-M. Triscone, *Phys. Rev.* B63 (2001) 161103.
- [79] S. Nanamatsu, M. Kimura, K. Doi, S. Matsushita, N. Yamada, *Ferroelectrics* 8 (1974) 511.
- [80] H. Yan, H. Ning, Y. Kan, P. Wang, M.J. Reece, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 2270.

- [81] S. Nanamatsu and M. Kimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **36** (1974), p. 1495
- [82] J. Takahashi, K. Kageyam, K. Kodaira, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 4327.
- [83] D. Fasquelle, J.C. Carru, L. Le Gendre, C. Le Paven, J. Pinel, F. Cheviré, F. Tessier, R. Marchand, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** (2005) 2085.
- [84] Z. Shao, S. Saitzek, P. Roussel, O. Mentré, F.P. Gheorghiu, L. Mitoseriu, R. Desfeux, *J. Solid State Chem* **183** (2010) 1652.
- [85] Y-J. Song, Thesis of Virginia University (1998).
- [86] W.S. Kim, S.M. Ha, S. Yun, H.H. Park, *Thin Solid Films* **420** (2002) 575.
- [87] Z. Shao, S. Saitzek, P. Roussel, A. Ferri, E. Bruyer, A. Sayede, M. Rguiti, O. Mentré, R. Desfeux, *Adv. Eng. Mater.* **13** (2011) 961.
- [88] D.W. Huang, J.S. Lee, W. Li, S.H. Oh, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 4963.
- [89] M. Uno, A. Kosuga, M. Okui, K. Horisaka, S. Yamanaka, *J. Alloys Compounds* **400** (2005) 270.
- [90] T. Moriga, D. Aoki, Y. Nishida, K. Kitaji, K. Takahara, K-I. Murai, I. Nabayashi, *Phys. Sta. Sol. A* **203** (2006) 2818.
- [91] I. Marozau, A. Shkabko, M. Dobeli, T. Lippert, M. Mallepell, C.W. Schneider, A. Weidenkaff, A. Wokaun, *Acta Mater.* **59** (2011) 7145.
- [92] Ahmed Ziani, Thèse de l'Université de Rennes 1 (2009).
- [93] C. Le Paven-Thivet, L. Le Gendre, J. Le Castrec, F. Cheviré, F. Tessier, J. Pinel, *Progr. Solid State Chem.* **35** (2007) 299.
- [94] S. J. Clarke, B.P. Guinot, C.W. Michie, M.J.C. Calmont, M.J. Rosseinsky, *Chem. Mater.* **14** (2002) 288.
- [95] D. Logvinovich, L. Bocher, D. Sheptyakov, R. Figi, S.G. Ebbinghaus, R. Aguiar, M.H. Aguirre, A.Reller, A. Weidenkaff, *Solid State Sci.* **11** (2009) 1513.
- [96] M. Yashima, M. Saito, H. Nakano, T. Takata, K. Ogisu, K. Domen, *Chem. Commun.* **46** (2010) 4704.
- [97] Kazuya Nakata, Akira Fujishima, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **13**, (2012) 169.

- [98] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 253.
- [99] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37.
- [100] M. Liu, W. You, Z. Lei, T. Tataka, K. Domen, C. Li, *Chinese J. Catalysis* 27 (2006) 556.
- [101] C.M. Leroy, R. Sanjines, K. Sivula, M. Cornuz, N. Xanthopoulos, V. Laporte, M. Gratzel, *Energy Procedia* 22 (2012) 119.
- [102] K.G. Kanade, Jin-OoK Baeg, B.B. Kale, Sang Mi Lee, Sang-Jin Moon, Ki-jeong Kong, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 4678.
- [103] C. Le Paven-Thivet, A. Ishikawa, A. Ziani, L. Le Gendre, M. Yoshida, J. Kubota, F. Tessier, K. Domen, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 6156.
- [104] N. Nishimura, R. Biet, K. Maeda, L. Le Gendre, R. Abe, J. Kubota, K. Domen, *Thin Solid Films* 518 (2010) 5855.
- [105] A.E. Maegli, E.H. Otal, T. Hisatomi, S. Yoon, C.M. Leroy, N.Schäuble, Y.Lu, M. Grätzel, A. Weidenkaff, *Energy Procedia* 22 (2012) 61.
- [106] L. Le Gendre, C. Le Paven, J. Pinel, D. Fasquelle, J.C. Carru, F. Cheviré, F. Tessier, R. Marchand, *Silicates Industriels* 69 (2004) 165.
- [107] A. Ziani, C. Le Paven-Thivet, L. Le Gendre, D. Fasquelle, J.C. Carru, F. Tessier, J. Pinel, *Thin Solid Films* 517 (2008) 544.
- [108] A. Ziani, C. Le Paven-Thivet, D. Fasquelle, L. Le Gendre, R. Benzerga, F. Tessier, F. Cheviré, J.C. Carru, A. Sharaiha, *Thin Solid Films* 520 (2012) 4540.
- [109] Y. Lu, A. Ziani, C. Le Paven-Thivet, R. Benzerga, L. Le Gendre, D. Fasquelle, H. Kassem, F. Tessier, V. Vigneras, J.-C. Carru, A. Sharaiha, *Thin Solid Films* 520 (2011) 778.
- [110] D. Fasquelle, A. Ziani, C. Le Paven-Thivet, L. Le Gendre, J.C. Carru, *Mater. Lett.* 65 (2011) 3102.
- [111] J. Ahchawarattaworn, *Thesis of Newcastle University* (2009).
- [112] S.G. Ebbinghaus, H-P. Abicht, R. Dronskowski, T. Muller, Ar. Reller, A. Weidenkaff, *Progr. Solid State Chem.* 37 (2009) 173.
- [113] R. Aguiar, A. Weidenkaff, C. W. Schneider, A. Reller, S. G.Ebbinghaus, *Progr. Solid State Chem.* 35 (2007) 291.

# **Chapitre II**

## **Dépôt de films minces et caractérisations**

I. Méthodes de caractérisation .....	39
I-1. Diffraction des Rayons X .....	39
I-2. Canalisation d'électrons.....	42
I-3. Microscope Electronique à Balayage .....	43
I-4. Spectrométrie Dispersive d'Energie .....	44
I-5. Spectroscopie de retrodiffusion de Rutherford .....	45
I-6. Dosage par réaction nucléaire .....	45
I-7. Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X.....	46
I-8. Transmittance optique UV-visible.....	47
II. Pulvérisation cathodique magnétron.....	49
II-1. Principe du fonctionnement .....	49
II-1.1. Pulvérisation radiofréquence .....	51
II-1.2. Pulvérisation Magnétron.....	52
II-1.3. Paramètres de dépôt.....	52
II-1.4. Processus de chauffage et de refroidissement.....	53
II-2. Cibles $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .....	53
II-2.1. Synthèse de poudre de l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .....	54
II-2.2. Synthèse de poudre de l'oxynitride : $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .....	54
II-2.3. Compactage de la poudre .....	55
II-3. Homogénéité du dépôt .....	56
II-3.1. Résultats expérimentaux.....	56
II-3.1.a Dépôt à température ambiante sous plasma Ar pur.....	56
II-3.1.b Dépôt à haute température sous plasma Ar + $\text{N}_2$ .....	58
II-3.2. Discussion .....	61
II-3.2.a. Homogénéité de l'épaisseur du dépôt sur un substrat de 2 pouces .....	61
II-3.2.b. Arrachage du film.....	64
II-3.2.c. Homogénéité de la composition chimique du dépôt .....	65
II-3.3. Amélioration par changement de la configuration du bâti de dépôt.....	66
II-3.4. Conclusion .....	67
Bibliographie.....	68

Dans ce chapitre, nous présenterons les méthodes utilisées pour caractériser les couches minces La-Ti-O-N. Nous décrirons ensuite le principe de la méthode de dépôt choisie : la pulvérisation cathodique RF magnétron. Nous présenterons également la synthèse des poudres oxydes et oxynitrides et la mise en forme des cibles utilisées. Enfin, une étude d'homogénéité en épaisseur et en composition chimique des couches minces La-Ti-O-N sera détaillée.

## I. Méthodes de caractérisation

Nous allons dans un premier temps décrire les méthodes de caractérisation utilisées au Laboratoire de l'IETR à l'IUT de Saint Briec, puis celles menées en collaboration dans d'autres équipes. Il s'agit pour nous de caractériser les couches déposées en termes de structure et qualité cristalline, morphologie, composition chimique et transmittance optique.

### I-1. Diffraction des Rayons X

La diffractométrie de rayons X (DRX ou XRD) est l'outil principal d'analyse du caractère cristallin d'un échantillon. L'exploitation des diagrammes de diffraction X permet d'obtenir les informations intrinsèques à la structure et/ou relative à la texturation des poudres ou couches minces :

- la nature des phases en présence (position des pics en  $2\theta$ )
- la taille des cristallites (forme des pics)
- les défauts d'empilement et contraintes (forme des pics)
- l'orientation des cristallites (intensité des pics)
- pour les couches minces, la mosaïcité et l'alignement des axes cristallographiques (étude sur les angles  $\omega$  et  $\varphi$ ).

La position des atomes (ions, molécules) qui composent la structure d'un solide cristallisé forme un réseau tridimensionnel qui peut se décrire comme un empilement de plans. Le repérage de ces plans est réalisé à l'aide d'indices de Miller ( $hkl$ ). Les distances inter-réticulaires étant de l'ordre de l'Angström, lorsqu'une onde électromagnétique (photon X dans notre cas) de longueur d'onde comparable vient impacter la surface de ce réseau, elle est diffractée selon la loi de Bragg (*Figure II-1*) :

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (\text{à l'ordre } 1)$$

avec  $d_{hkl}$  : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques d'une même famille  $\{hkl\}$ ,  
 $\theta$  : demi-angle de déviation,  
 $\lambda$  : longueur d'onde des rayons X.

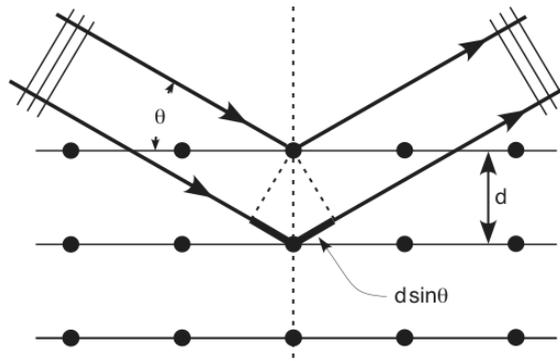


Figure II-1. Schéma du principe de la diffraction (Loi de Bragg).

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller  $\{hkl\}$ , on indexera les pics de diffraction selon ces mêmes indices.

Nous avons utilisé pour nos caractérisations un diffractomètre Seifert XRD 3003 (Figure II-2). Le rayonnement d'analyse est centré sur la raie spectrale monochromatique  $K_{\alpha 1}$  du cuivre ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) pour une tension d'excitation du tube de 40 kV et une intensité de 40 mA.

Les rayons X sont produits par freinage des électrons pendant le bombardement d'une cible Cu. Comme le montre la Figure II-3, le parcours optique du faisceau des rayons X est jalonné de multiples filtres, fentes et collimateurs. Un premier filtre permet d'isoler la contribution  $K_{\alpha}$  du rayonnement incident. La divergence radiale est limitée par la combinaison de fentes de Soller horizontale et d'une fente primaire. Une bande rectangulaire à faisceaux parallèles vient donc éclairer l'échantillon. Un jeu de fentes de Soller combiné à une fente arrière vient limiter la divergence axiale et la contribution du bruit de fond. Enfin, on utilise un système monochromateur afin d'isoler une petite portion du spectre : la raie  $K_{\alpha 1}$ .

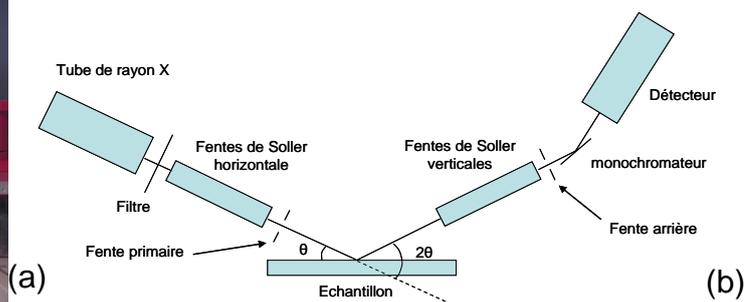


Figure II-2. (a) Diffractomètre au rayon X (Seifert XRD 3003) du département SGM de l'IUT de Saint Brieuc, (b) schéma du chemin optique d'un diffractomètre.

Les diffractogrammes ont été enregistrés en mode  $\theta$ - $2\theta$ , balayage  $\omega$  et balayage  $\varphi$ .

En mode  $\theta$ - $2\theta$ , le rayonnement X fait un angle  $\theta$  avec l'échantillon et  $2\theta$  avec le détecteur. Quand cet angle varie d'un pas de  $\theta$ , la position du détecteur se déplace à un angle  $2\theta$  par rapport au rayon. Le diagramme obtenu permet d'identifier l'orientation cristalline du composé dans l'échantillon et de

déterminer la phase grâce aux données de référence recueillies dans des fiches dites JCPDS (les fiches des différents composés de cette étude sont données en *Annexes 1-7*).

En balayage  $\omega$ , aussi appelé balayage « Rocking Curve », l'angle  $2\theta$  entre le détecteur et la source est fixé sur une raie de diffraction précédemment déterminée. Le faisceau incident vient alors frapper la surface de la couche mince pour un angle  $\omega$  et seuls les grains en position de Bragg diffractent. En sondant la réponse en diffraction autour de cette position de  $\omega$ , on détecte alors les familles de plans appartenant aux grains légèrement désorientés par rapport à ceux en position de Bragg. La mosaïcité de la couche est évaluée par la largeur à mi-hauteur de la raie obtenue ; plus cette dernière est étroite, plus la désorientation des grains par rapport à la direction d'orientation de la couche est faible.

Pour le balayage  $\phi$ , prenons l'exemple d'une couche de maille cubique et orientée (001). Pour observer la diffraction, il faut fixer la valeur  $2\theta$  du détecteur à celle de la famille de plans diffractant étudiés. L'échantillon est initialement à la position  $\chi = 0^\circ$  (*Figure II-3a*). On se place en  $2\theta$  de sorte que les plans {001} du film se trouvent en position de diffraction, c'est-à-dire verticaux dans la configuration de notre diffractomètre (ou encore axe [001] horizontal). En balayage en  $\phi$ , c'est-à-dire en rotation autour de la normale à l'échantillon, l'axe [001] de la couche reste confondu avec cette normale quel que soit  $\phi$  et est donc toujours en condition de diffraction. En basculant l'échantillon d'un angle  $\chi = 45^\circ$  (*Figure II-3b*), on amène les plans {110} de la couche en condition de diffraction (i.e. en position verticale). Durant le balayage en  $\phi$ , l'axe [110] n'est pas toujours en condition de diffraction (i.e. pas toujours horizontal). Si la couche, de symétrie cubique, possède un alignement de ses axes cristallographiques dans les 3 directions de l'espace, il y aura 4 positions de  $\phi$  pour lesquelles les axes  $\langle 110 \rangle$  seront horizontaux, ce qui donnera lieu à l'apparition de 4 pics intenses de diffraction. Si la couche déposée est épitaxiée sur un substrat monocristallin, les 4 pics de la couche se trouveront aux mêmes positions angulaires que celles du substrat, enregistrées dans un diffractogramme différent.

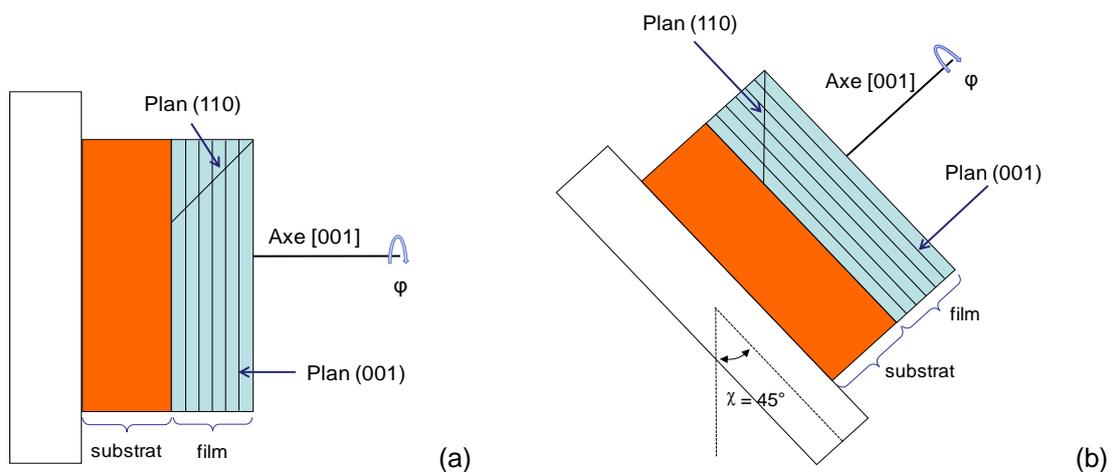


Figure II-3. Schéma des positions angulaires du film et de ses plans cristallins lors de la diffraction des rayons X (a) en mode  $\theta$ - $2\theta$  à  $\chi = 0^\circ$ , (b) en mode  $\phi$  scan à  $\chi = 45^\circ$ .

## I-2. Canalisation d'électrons

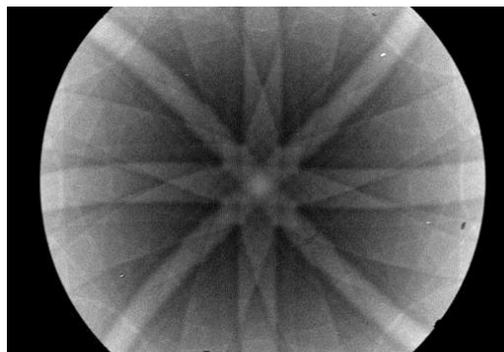
Le cliché de canalisation des électrons (ECP : *Electron Channeling Pattern*) s'interprète en termes de contraste en électrons rétrodiffusés. Il donne des renseignements sur la structure cristalline de l'échantillon, en particulier dans le cas des couches minces, sur l'existence ou non d'un arrangement atomique tri-dimensionnel. Cette méthode est complémentaire des caractérisations par diffraction des rayons X.

Un faisceau d'électrons monocinétiques balaye la surface de l'échantillon sur une épaisseur de quelques nanomètres. La longueur d'onde associée est donnée par la relation de de Broglie [1] :

$$\lambda \text{ (nm)} = \sqrt{\left(\frac{1,5}{V_0}\right)}$$

avec  $V_0$  : tension d'accélération.

Si l'échantillon est cristallisé, cette longueur d'onde donne lieu à un phénomène de diffraction sur les familles de plans cristallographiques à chaque fois que la relation de Bragg est vérifiée. Si l'échantillon est monocristallin (*Figure II-8*, substrat MgO), la diffraction entraîne une canalisation des électrons selon les plans atomiques : les électrons s'enfoncent dans l'échantillon, ils ne sont pas rétrodiffusés. Ils apparaissent sur le cliché avec un contraste plus foncé que les autres électrons. Le cliché est donc constitué de bandes claires et sombres, qui correspondent 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 électronique à balayage.



*Figure II-4. Canalisation d'électrons d'un substrat monocristal MgO [1].*

Cette méthode permet de mettre en évidence une croissance épitaxiale d'un film mince, c'est-à-dire son arrangement atomique dans les trois directions de l'espace permettant la canalisation des électrons. Utilisant un microscope électronique à balayage, la méthode nécessite des conditions et configuration spécifiques : un échantillon avec une inclinaison d'environ 70° et une caméra numérique à l'intérieur de la chambre du microscope. Les analyses ont été effectuées par Isabelle Péron et Jo Le Lannic du Centre de Microscopie Electronique à Balayage de l'Université de Rennes 1 sur un microscope JEOL JSM 6400.

### I-3. Microscope Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM) est une technique basée sur l'analyse de l'interaction entre des électrons incidents et la matière étudiée. Ce matériel permet d'obtenir des images de haute résolution de la morphologie de surface de l'échantillon.

Un faisceau d'électrons primaires est émis par un filament de tungstène chauffé et dirigé vers la surface de l'échantillon. Lors de cette interaction, un large spectre de particules et de rayonnements est émis : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger et rayons X. Ces différents éléments sont détectés spécifiquement et apportent des informations relatives à la composition chimique et au relief de la surface sondée.

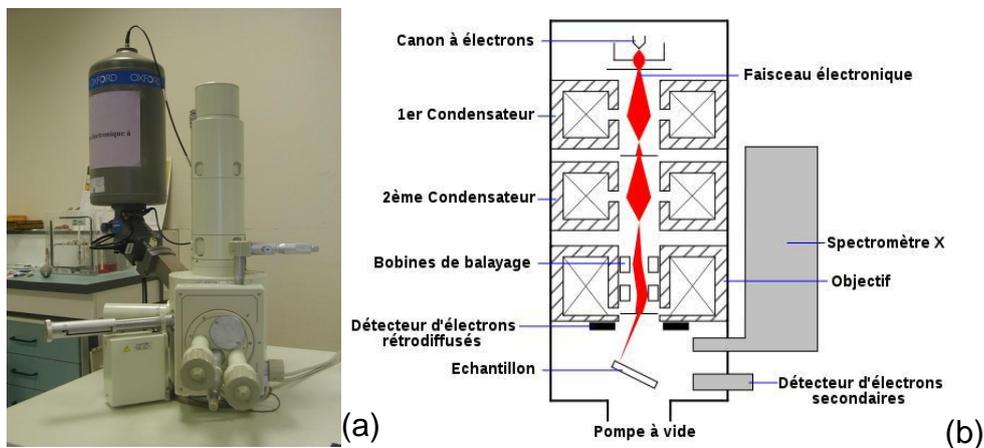


Figure II-5. (a) MEB JEOL JSM-5600 équipé d'un détecteur de rayons X « EDS » Oxford Inca Energy du département SGM de l'IUT de Saint Brieuc, (b) schéma de principe de la colonne électronique.

La topographie de l'échantillon est donnée grâce au signal des électrons secondaires de basse énergie (Figure II-6a). Ils correspondent aux électrons des couches externes des atomes qui sont éjectés par collision avec les électrons du faisceau incident. Le rendement de cette interaction est fonction de la nature des atomes impactés et de la géométrie de la surface. Ces électrons sont accélérés vers un détecteur polarisé ; le signal est amplifié et traité dans une chaîne de mesure. Grâce à un système de bobines de déviation balayant le faisceau sur l'échantillon, une cartographie de la zone d'analyse est obtenue par modulation de la brillance du spot parcourant un écran de visualisation.

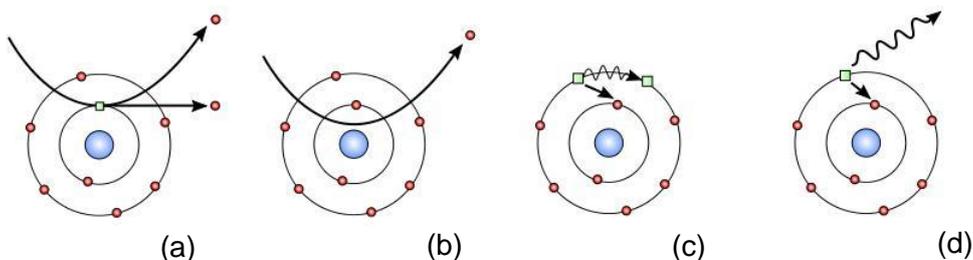


Figure II-6. (a) Électron secondaire, (b) Électron rétrodiffusé, (c) Électron Auger, (d) Rayon X émis par interaction avec des électrons incidents.

Les électrons rétrodiffusés résultent de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec les noyaux des atomes de l'échantillon (*Figure II-6b*). Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. L'information collectée est donc de nature chimique et topographique.

Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire de deux façons différentes : en émettant un électron Auger (*Figure II-6c*) ou en émettant un photon X (*Figure II-6d*). Ce dernier donne lieu à une analyse de composition chimique comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

L'observation d'échantillons avec le MEB implique d'avoir une surface conductrice. Dans notre cas, il est souvent nécessaire de métalliser les couches minces à l'or ou à l'or-palladium avec une épaisseur de quelques nm. L'observation sur la tranche après clivage de l'échantillon permet d'effectuer une mesure de l'épaisseur de la couche mince (la précision de la mesure est de  $\pm 2\%$  de l'épaisseur analysée).

## **I-4. Spectrométrie Dispersive d'Énergie**

La microanalyse EDS permet d'effectuer des analyses chimiques ponctuelles grâce à un système couplé au MEB. Le principe de la microanalyse est basé sur la détection des photons X émis par l'échantillon sous bombardement d'électrons (*Figure II-5d*). 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. Par conservation d'énergie, un photon X est émis simultanément. L'énergie de ce photon est caractéristique des niveaux d'énergies spécifiques de l'atome émetteur. Le spectre d'émission X est donc représentatif des constituants chimiques de l'échantillon analysé.

Les photons X sont captés par un détecteur se composant d'un monocristal de silicium, refroidi à l'azote liquide. Ils provoquent, par ionisation dans le semiconducteur (énergie 3,8 eV), la création de paires électrons-trous dont le nombre N est proportionnel à l'énergie E du photon par la relation  $N = E / 3,8$ . Un analyseur multicanaux permet de classer le nombre d'évènements en fonction de leur énergie. Un spectre est ensuite reconstitué dans lequel l'énergie des photons est donnée en abscisse et leur nombre en ordonnée (taux de comptage exprimé en « coups par seconde » (cps)). Une identification (automatique ou manuelle) et une quantification des atomes émetteurs des photons peuvent alors être effectuées.

Dans cette étude, la principale limitation du système d'analyse chimique provient de la faible épaisseur des couches minces au regard de la profondeur d'émission des rayons X. Les mesures pour des couches de faible épaisseur (typiquement < 300 nm pour une tension d'accélération de 10 kV) font apparaître la contribution des éléments du substrat, ce qui fausse la quantification des

éléments de la couche. Pour ces raisons, nous présenterons les résultats de couches « épaisses » et dans tous les cas, les valeurs de la composition chimique des échantillons devront être prises comme valeurs relatives et non absolues.

## I-5. Spectroscopie de retrodiffusion de Rutherford

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS) est une technique d'analyse pour déterminer la composition des couches minces. Cette technique consiste à envoyer un faisceau d'ions légers (habituellement  $\text{He}^+$ ) très énergétiques sur le matériau. Les ions incidents sont progressivement ralentis par des collisions électroniques lorsqu'ils pénètrent dans le matériau. Les collisions génèrent une perte d'énergie directement proportionnelle à la distance parcourue par les ions dans le matériau.

Il peut également se produire une collision entre les ions incidents et les noyaux atomiques du matériau. Les ions vont alors être expulsés hors du matériau avec une énergie bien plus faible. L'énergie  $E_1$  de ces ions dits "rétrodiffusés" peut être mesurée et comparée à l'énergie initiale  $E_0$  de des ions projectiles selon l'équation [2] :

$$\frac{E_1}{E_0} = \left( \frac{\sqrt{m_2^2 + m_1^2 \sin^2 \theta} + m_2 \cos \theta}{m_1 + m_2} \right)^2$$

avec  $m_1, m_2$  : masses de l'ion incident et de l'atome cible,  
 $E_0$  : énergie cinétique de l'atome incident,  
 $E_1, E_2$  : énergies de l'ion incident et de l'atome cible après collision,  
 $\theta$  : angle de rétrodiffusion.

Pour l'analyse des couches minces, des échantillons de faibles épaisseurs (typiquement < 150 nm) sont préférables afin de pouvoir déconvoluer la réponse de chaque atome constitutif du matériau.

Les analyses RBS ont été effectuées, sous la direction de Ian Vickridge, par le Dr. Dhafira Benzeggouta à l'Institut des Nanosciences de Paris (INSP, UMR-CNRS 7588) de l'Université Pierre et Marie Curie.

## I-6. Dosage par réaction nucléaire

La méthode de dosage par réaction nucléaire (NRA) est fondée sur des réactions nucléaires induites par des ions légers comme les protons, les deutons... De telles réactions ne se produisent qu'avec des noyaux-cibles légers, car la répulsion électrostatique (barrière coulombienne) devient trop forte avec des noyaux plus lourds et empêche l'ion incident d'une énergie de l'ordre du MeV de s'approcher suffisamment du noyau-cible pour induire la réaction nucléaire. Le produit de la réaction détecté, qui peut être soit un photon soit un ion secondaire, est caractéristique du noyau-cible, fournissant ainsi une très grande sélectivité à la technique. Dans ce travail, les quantités d'oxygène

d'azote dans les films ont été mesurées grâce aux réactions nucléaires  $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$  et  $^{14}\text{N}(d,\alpha)^{12}\text{C}$  induites par des deutons d'énergie respective de 860 keV et 1450 keV.

Les analyses NRA ont été effectuées, sous la direction de Ian Vickridge, par le Dr. Dhafira Benzeggouta de l'Institut des Nanosciences de Paris (INSP, UMR-CNRS 7588) de l'Université Pierre et Marie Curie.

## I-7. Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (XPS) est une technique de caractérisation de surface. Sous l'impact d'un photon X de haute énergie, les atomes du matériaux sont ionisés entraînant l'émission de photoélectron. La mesure de l'énergie cinétique de ces photoélectrons ( $E_{\text{cinétique}}$ ) conduit à la détermination de leur énergie de liaison dans le matériau ( $E_{\text{liaison}}$ ) selon la relation :

$$E_{\text{liaison}} = E_{\text{inc}} - E_{\text{cinétique}} - \phi$$

avec  $\phi$  : fonction de travail (énergie nécessaire au photoélectron pour traverser la surface)

Un spectre obtenu en spectroscopie de photoélectrons X est caractérisé par un ensemble de raies que l'on peut classer en trois sous-ensembles (*Figure II-7, exemple du composé ZnO*) [3] : les pics principaux associés aux photoélectrons primaires, qui sont indexés selon la couche électronique de l'atome émetteur (par exemple, pics Zn 3d, Zn 3s, O 1s), les raies dues à la désexcitation par transition Auger (par exemple, raies Zn LMM, O KVV) et le fond continu dû principalement à l'émission d'électrons secondaires.

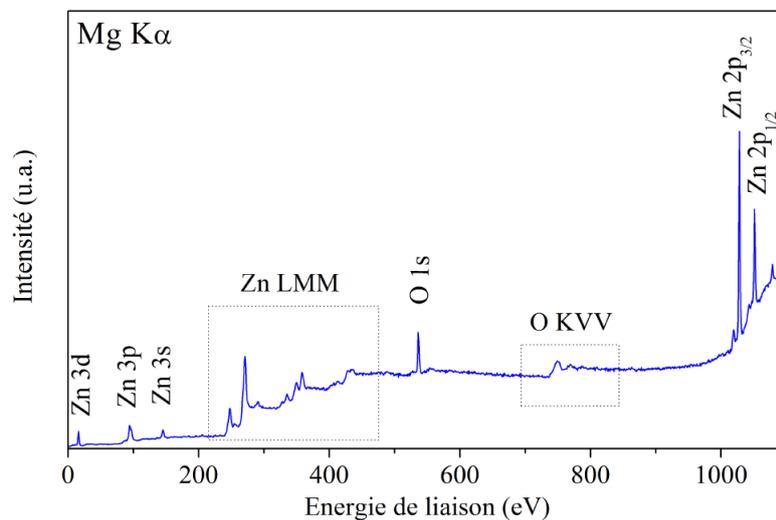


Figure II-7 Exemple du spectre XPS large du ZnO [3].

Une fois les différents pics identifiés, une seconde étape consiste en la détermination des concentrations atomiques relatives. En effet, l'aire contenue sous les pics est proportionnelle au nombre de photoélectrons détectés. Il est ainsi possible de remonter aux concentrations des différents éléments chimiques présents la surface de l'échantillon [3].

La spectroscopie XPS permet également de déterminer les énergies de liaison des électrons de cœur des atomes présents dans l'échantillon. Ces énergies sont caractéristiques de l'élément chimique et de son environnement (degré d'oxydation), elles apportent donc des informations supplémentaires.

Afin de minimiser la pollution en surface des échantillons (la mesure XPS porte sur l'analyse des premières couches atomiques, sur une profondeur de l'ordre de 5 nm), nous avons procédé à leur métallisation à l'or (épaisseur ~ 5 nm) immédiatement après leur sortie du bâti du dépôt de l'IUT de Saint Brieuc.

L'ensemble des mesures XPS a été effectué par le Dr Stéphane Rioual (HDR) au Laboratoire de Magnétisme de Brest de l'Université de Bretagne Occidentale (EA-4522). La détermination de l'intensité des pics a été effectuée à partir du logiciel de simulation de spectre CasaXPS®.

## I-8. Transmittance optique UV-visible

La mesure de transmittance est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 20 (résolution 2 nm) sur une gamme de longueur d'onde comprise entre 200 nm et 1100 nm. Cette technique nous permet de quantifier la transmittance des couches dans le domaine visible (certaines de nos couches sont colorées) et de calculer la largeur de bande interdite (ou band gap  $E_g$ ) des matériaux étudiés, considérés comme des isolants ou des semiconducteurs à bande interdite.

Le spectrophotomètre comporte de 2 sources lumineuses :

- une lampe à incandescence pour les longueurs d'ondes du spectre visible (1100 nm à 380 nm).
- une lampe à arc de deutérium pour les longueurs d'ondes inférieures à 350 nm.

Le système de mesure se compose de deux voies munies chacune d'une photodiode de détection (*Figure II-6*). Une voie reçoit le faisceau lumineux ayant interagit avec l'échantillon et l'autre reçoit le faisceau de référence. Un miroir semi transparent autorise des mesures différentielles simultanées. Lors de notre mesure, on introduit sur la voie référence un substrat MgO et sur la voie échantillon la couche mince déposée sur MgO. Le logiciel effectue les mesures différentielles des deux voies et extrait la contribution de la couche mince seule.



Figure II-8. Spectromètre UV-visible du département SGM de l'IUT de Saint Brieuc.

On considère que l'intensité lumineuse reçue par les photodiodes suit une loi de type :

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \leftrightarrow T = I/I_0 = e^{-\alpha x} = e^{-\alpha e}$$

avec  $\alpha$  : coefficient d'absorption du matériau,  
 $x$  : distance parcourue par l'onde dans le matériau (dans notre cas, épaisseur  $e$  de la couche).

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est défini comme la distance au-delà de laquelle 63,2% 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 transition entre état de la bande de valence et états de la bande de conduction.

On montre que pour une transition directe entre extrema de bande,  $\alpha$  s'écrit [4] :

$$\alpha = \frac{e^2 |P_{eh}|^2}{2\pi m_r^2 \varepsilon_0 c n \omega} \left( \frac{2m_r}{\hbar^2} \right)^{3/2} (h\nu - E_g)^{1/2}$$

avec  $m_r^{-1}$  : masse effective réduite =  $m_e^{-1} + m_h^{-1}$  où  $m_e$  est la masse de l'électron et  $m_h$  est la masse du trou,  
 $n$  : indice de matériau,  
 $e$  : charge d'électron =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  J,  
 $\varepsilon_0$  : permittivité du vide =  $8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m,  
 $h$  : constante de Planck =  $6,62 \cdot 10^{-34}$  m<sup>2</sup>.kg.s<sup>-1</sup>,  
 $\omega$  : pulsation de l'onde,  
 $\nu$  : fréquence de l'onde.

On peut montrer que :

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

Donc en généralisant, on obtient la relation :

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

avec  $A$  : constante

La valeur de  $m$  varie suivant la nature de la transition :

- $m = 1/2$  si transition directe,
- $m = 2$  si transition indirecte,
- $m = 3/2$  si transition interdite.

Les premiers calculs sont effectués en considérant que les transitions sont directes. Les valeurs de band gap obtenues sont cohérentes avec la longueur d'onde d'absorption, nous décidons donc de conserver cette hypothèse. L'erreur sur  $E_g$  provient principalement de la sélection de la pente dans le graphe  $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2 = f(h\nu)$  (Figure II-9b) et de l'incertitude sur l'épaisseur. L'erreur est estimée à 0,05 eV.

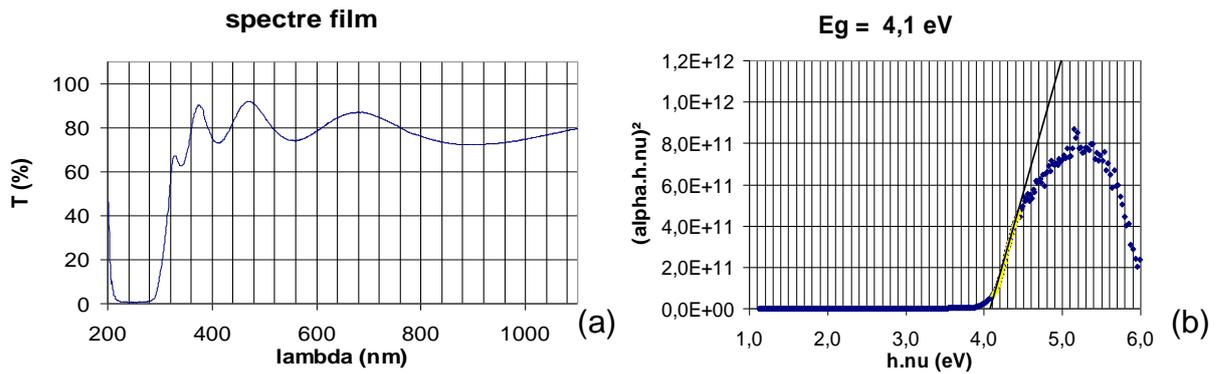


Figure II-9. Calcul du band gap (b) à partir de la transmittance (a).

## II. Pulvérisation cathodique magnétron

Pour le dépôt de films minces, il existe de nombreuses méthodes de qualité et de coût différents : sol-gel et dip ou spin coating, épitaxie par jet moléculaire (*Molecular Beam Epitaxy : MBE*), ablation laser (*Pulsed Laser Deposition : PLD*), évaporation thermique, ... La méthode que nous avons utilisée est la pulvérisation cathodique RF.

### II-1. Principe du fonctionnement

La pulvérisation cathodique consiste à éjecter des atomes d'une cible sous l'effet du bombardement de cette cible par des ions créés par une décharge gazeuse entre une anode et une cathode. Elle fonctionne sous pression réduite. La cible source est la cathode, les atomes éjectés se déposent sur le substrat, l'anode (*Figure II-10*).

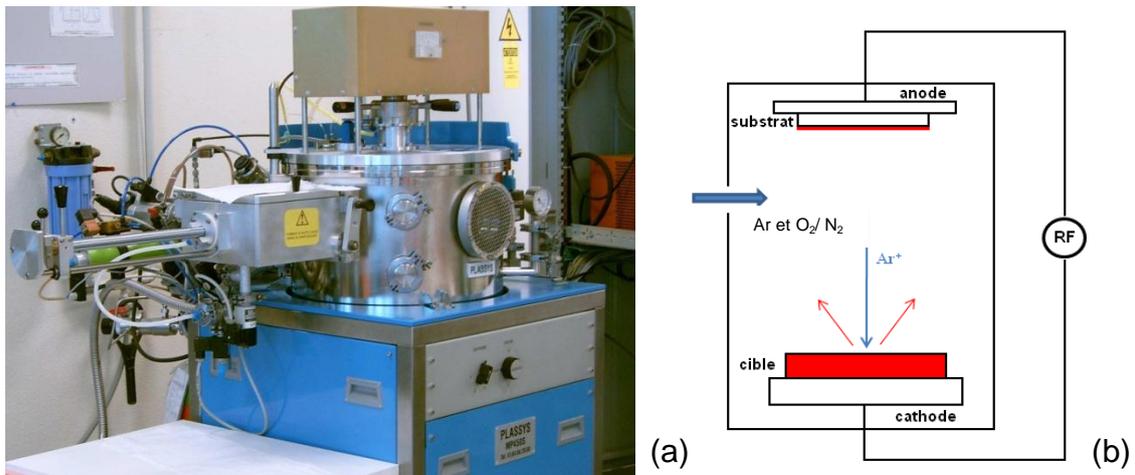


Figure II-10. (a) Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique du département SGM de l'IUT de Saint Brieuc, (b) Schéma du fonctionnement de la pulvérisation cathodique RF.

La décharge luminescente est créée dans un gaz neutre (généralement d'argon Ar), ou dans un mélange gazeux réactif (Ar+O<sub>2</sub>, Ar+N<sub>2</sub>), afin de créer des ions lourds (<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>) qui serviront à bombarder la surface de la cible.

Lors de la collision, il y a transfert de moment cinétique et d'énergie entre l'ion incident et les atomes de la cible. L'éjection d'un atome peut avoir lieu par collision directe ou indirecte (cascade) (Figure II-11). Il existe une énergie seuil de pulvérisation pour chaque atome qui correspond à la quantité minimale d'énergie nécessaire pour expulser l'atome de la cible ; cette énergie varie de 5 à 40 eV selon la nature de l'ion incident et de l'atome éjecté.

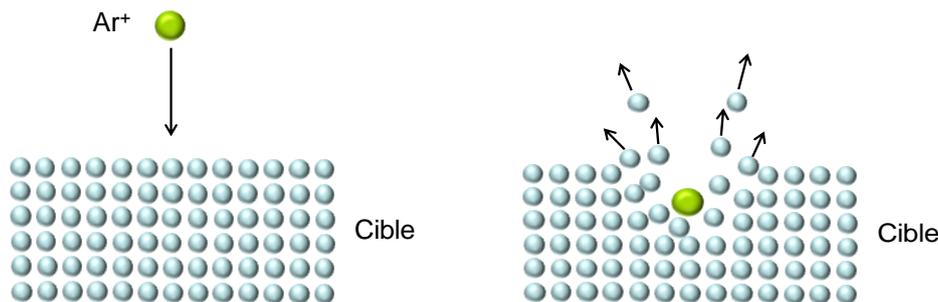


Figure II-11. Schéma du mécanisme de collision lors de la pulvérisation cathodique.

De même, il existe un rendement de pulvérisation ( $Y$ ) pour chaque élément, qui est le quotient du nombre d'atomes émis sur le nombre d'ions incidents. Ce rendement est donné par la relation dite de Yamamura [5] :

$$Y(E) = 0,042 \cdot \frac{Q(Z)\alpha^*}{U_s} \cdot \frac{S_n(E)}{1 + \Gamma\kappa\varepsilon^{0,3}} \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{E_{th}}{E}}\right)^s$$

avec  $Z_0, Z$  : numéros atomiques de l'ion incident et de l'atome pulvérisé,  
 $Q(Z)$  : fonction sans dimension,

$\alpha^*$  : paramètre fonction du rapport des masses atomiques  $\frac{M}{M_0}$ ,

$S_n(E)$  : section efficace d'arrêt nucléaire de l'atome, exprimée selon :

$$S_n(E) = \frac{84,78 \cdot Z_0 Z}{(Z_0^{2/3} + Z^{2/3})^{1/2}} \cdot \frac{M_0}{M_0 + M} \cdot s_n^{TF}(\varepsilon)$$

avec  $s_n^{TF}(\varepsilon)$ , section efficace d'arrêt nucléaire réduite et  $\varepsilon$ , énergie réduite LSS.

$U_s$  : énergie barrière de surface de la cible,

$E_{th}$  : énergie seuil de pulvérisation, exprimée selon :

$$\frac{E_{th}}{U_s} = \frac{6,7}{\gamma}$$

avec  $\gamma$ , facteur de transfert d'énergie dans une collision élastique =  $\frac{4MM_0}{(M_0 + M)^2}$

$\Gamma$  : un facteur =  $\frac{W(Z)}{1 + (M_0/7)^3}$

avec  $W(Z)$ , fonction sans dimension

$\kappa$  : coefficient d'arrêt électronique de Lindhard,

$s$  : paramètre tabulé.

En première approximation, nous pouvons donc dire que le rendement de pulvérisation d'un élément augmente avec son numéro atomique. La conséquence pour une cible multi-éléments est que ses atomes les plus lourds ont un rendement de pulvérisation élevé, c'est à dire qu'ils subissent une pulvérisation préférentielle. Ces atomes voient alors leurs concentrations superficielles diminuer et par suite, leur pulvérisation chuter. Il s'établit ainsi, au bout d'un certain temps de pulvérisation, un état d'équilibre où les concentrations superficielles des éléments varient de sorte à compenser les pulvérisations préférentielles. On a alors la relation :  $Y_i \cdot C_i = Y_a \cdot C_a = Y_b \cdot C_b = \dots$  où  $Y_i$  et  $C_i$  sont, respectivement, le rendement de pulvérisation et la concentration à l'équilibre de chaque atome  $i$  composant la cible. Dans le régime d'équilibre, la stœchiométrie de la matière émise est théoriquement identique à celle de la cible initiale. Le problème se complique dans le cas d'une pulvérisation réactive, c'est-à-dire si on ajoute un gaz réactif ( $O_2$ ,  $N_2$ ) dont le rôle est d'assurer la stœchiométrie en éléments légers de la couche mince.

Dans notre travail, nous avons donc procédé à des pré-pulvérisations de plusieurs heures dès que le gaz réactif était changé, en nature ou en pourcentage. Comme nous allons le voir dans le chapitre III, nos résultats expérimentaux ont également montré que sous argon pur, la cible pouvait évoluer de façon irréversible ; une prépulvérisation sous atmosphère contrôlée était alors obligatoire pour retrouver l'état initial de la cible.

Pour finir, en pulvérisation cathodique, les espèces (atomes, ions, fragment moléculaires,...) parviennent sur le substrat avec des énergies élevées, comprises entre 10 et 50 eV. Par conséquent, les couches réalisées par pulvérisation ont généralement une bonne adhérence sur leur substrat. La cristallisation des couches (in-situ) peut se faire en chauffant le substrat pendant le dépôt.

## II-1.1. Pulvérisation radiofréquence

Dans ce cas, la décharge est générée par une tension alternative fonctionnant à 13,6 MHz. La tension alternative permet de déposer une grande gamme de matériaux, y compris les isolants, car la suite de polarités positives et négatives de la cible permet de neutraliser électriquement sa surface et donc, de pouvoir continuer la pulvérisation. La valeur haute de la fréquence permet également de créer une oscillation du mouvement des électrons et ainsi d'augmenter l'ionisation par collision des atomes d'argon ; la conséquence est la réduction de la tension d'amorçage du plasma.

Si l'on couple capacitivement la cathode avec le générateur RF, du fait de la faible mobilité des ions par rapport à celle des électrons, il y aura :

- lors de l'alternance (+) : un fort afflux d'électrons sur la cathode.
- lors de l'alternance (-) : un afflux d'ions en quantité plus faible.

Il s'en suit l'apparition d'une tension moyenne négative dite d'« auto-polarisation » ( $V_{auto}$ ) sur la cathode.

## II-1.2. Pulvérisation Magnétron

Les cathodes à magnétron possèdent un ou plusieurs aimants, placés de telle sorte que des lignes de champ magnétique soient créées parallèlement à la surface de la cathode. La présence de ce champ magnétique a plusieurs conséquences :

- il permet d'augmenter le rendement d'ionisation des atomes d'argon. La présence du champ magnétique modifie la trajectoire des électrons et cette augmentation de leur libre parcours moyen induit une augmentation de leur probabilité d'impact avec les atomes d'Argon. Un confinement du plasma ainsi qu'une augmentation de la vitesse de dépôt en résultent.
- il diminue aussi le bombardement électronique sur l'anode, donc l'échauffement du substrat.

En revanche, cela peut conduire à une inhomogénéité des films par l'éjection préférentielle des atomes issus de la zone située juste au-dessus du magnétron. Avec un magnétron, chaque zone de la cible n'émet pas le même nombre d'atomes pulvérisés que les autres. Les maximums du nombre d'atomes pulvérisés se trouvent sur la zone située au-dessus du magnétron. Cela se traduit sur la cible par une trace de pulvérisation plus profonde là où se trouve le magnétron (zone érodée, *Figure II-12*).

L'étude de l'homogénéité en épaisseur et en composition chimique des couches minces La-Ti-O-N sera présentée dans le paragraphe II-3.

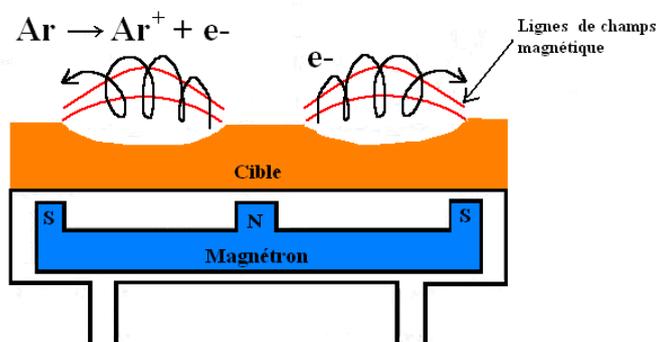


Figure II-12. Effet magnétron en pulvérisation cathodique [7].

## II-1.3. Paramètres de dépôt

La pulvérisation cathodique met en jeu de nombreux paramètres qui interviennent sur les caractéristiques des couches déposées :

- a) **Tension d'auto-polarisation ( $V_{auto}$ )** : comme décrit précédemment, cette tension moyenne négative régit le champ électrique  $E = V_{auto}/d$  créé entre les deux électrodes séparées par la distance  $d$ . La tension d'autopolarisation agit sur le bombardement de la cible par les ions et donc sur la vitesse de dépôt. Elle est proportionnelle à la puissance radiofréquence ( $P_{RF}$ ) appliquée à la cible.

- b) **La pression totale ( $P_t$ )** : la pression totale dans l'enceinte peut jouer un double-effet. Si elle est faible, la vitesse de dépôt est faible en raison d'un nombre limité d'ions bombardant la cible (si elle est très faible, le bombardement de la cible n'arrive pas à fournir suffisamment d'électrons pour maintenir le plasma). En revanche, si elle est trop élevée, le parcours des espèces pulvérisées est bloqué par les multiples collisions, ce qui entraîne une plus grande diffusion angulaire des espèces pulvérisées et donc une baisse de la vitesse de dépôt.
- c) **Le taux de gaz réactif dans le mélange de gaz ( $\%O_2$  ou  $\%N_2$ )** : il influe directement sur l'incorporation d'oxygène ou d'azote dans les couches et donc sur leurs caractéristiques. Dans notre cas, il participe à la sélection des différentes phases d'oxyde ou d'oxynitride présentes dans les couches.
- d) **La distance ( $d$ ) entre la cible et le substrat** : ce paramètre influe sur le parcours moyen des atomes pulvérisés et donc sur la vitesse de dépôt. Notamment, la vitesse de dépôt diminue si on éloigne le substrat de la cible. Dans le cas d'une pulvérisation magnétron, la distance doit également être adaptée pour obtenir un recouvrement maximal sur le substrat des flux de pulvérisation venant de chaque partie de la cible. La couche est plus homogène quand la distance est plus grande, mais, comme nous venons de le dire, la vitesse de dépôt décroît alors.
- e) **La température du substrat ( $T_s$ )** : Elle génère un effet thermique sur la surface du substrat, qui induit la cristallisation du composé. Si  $T_s$  est trop haute, cela peut mener à l'endommagement de la couche formée. Elle intervient également sur la vitesse de dépôt.

#### II-1.4. Processus de chauffage et de refroidissement

Dans le bâti de pulvérisation du département SGM de l'IUT de Saint Briec (*Figure II-10*), le substrat est chauffé par rayonnement d'un ruban d'inconel en spirale, placé derrière le porte-substrat. La montée en température se fait par pas de 50°C chaque 5 minutes. Durant le chauffage, on procède à l'allumage du plasma : on introduit le gaz argon avec un débit de 100 sccm ( $cm^3/min$ ) et on applique une puissance radiofréquence de 6 W. Ensuite, on règle la pression de gaz, la température et la puissance RF progressivement jusqu'à la condition de dépôt choisie. Finalement, l'ouverture du cache entre cible et substrat marque le début du dépôt.

Quand la pulvérisation est finie, le refroidissement est contrôlé graduellement. La température descend par pas de 10°C par minute jusqu'à 300 °C. A 300 °C, on arrête le système de chauffage et on laisse le bâti se refroidir jusqu'à température ambiante. Le refroidissement est réalisé sous gaz Ar ou mélange de gaz réactifs avec la même pression que celle utilisée pendant le dépôt.

## II-2. Cibles $La_2Ti_2O_7$ et $LaTiO_2N$

Les cibles utilisées durant ce travail ont été élaborées en collaboration avec l'équipe de Franck Tessier de l'Institut Sciences Chimiques de Rennes. La poudre  $La_2Ti_2O_7$  est fabriquée par voie sel

fondu à partir d'un mélange de  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ . La poudre  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  est obtenue par nitruration sous ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) du précurseur  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Les cibles sont réalisées par compactage des poudres.

## II-2.1. Synthèse de poudre de l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Le composé oxyde est synthétisé selon la réaction chimique suivante :



Les précurseurs  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$  sont mélangés avec un rapport 1:2 (en moles). Un sel composé 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  $1000^\circ\text{C}$  pendant 15 h sous air. Le produit résultant est lavé à l'eau distillée jusqu'à élimination totale du sel alcalin. La poudre obtenue est de couleur blanche.

L'analyse EDS de la poudre montre un ratio La/Ti de 0,93 et O/Ti de 3,5 qui sont proches de la stœchiométrie de  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . La diffraction des rayons X présentée en *Figure II-13* nous indique que tous les pics de diffraction de la poudre synthétisée peuvent être indexés selon le composé  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en maille monoclinique (JCPDS 81-1066, *Annexe 3*).

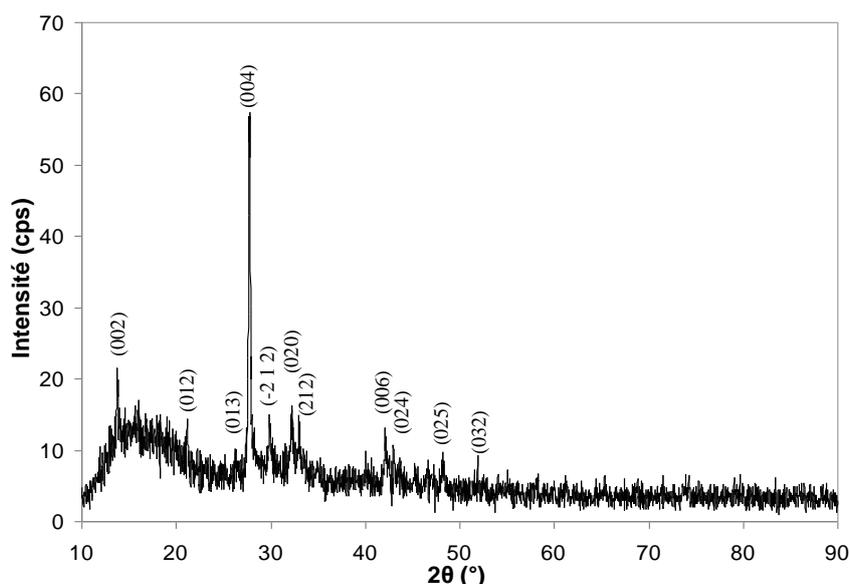
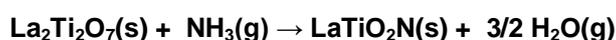


Figure II-13. Diffraction des Rayons X de la poudre oxyde indexée selon le composé  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinique.

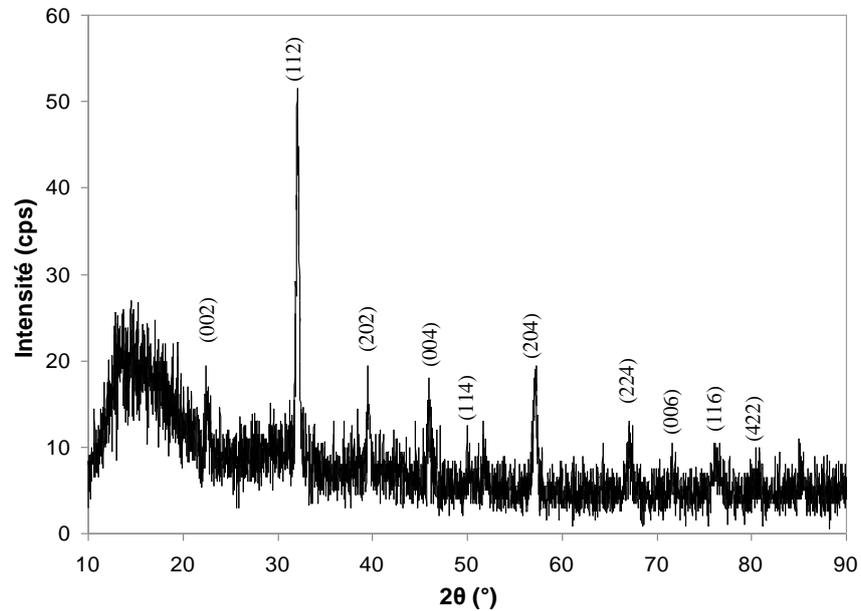
## II-2.2. Synthèse de poudre de l'oxynitrate : $\text{LaTiO}_2\text{N}$

La synthèse du composé oxynitrate se fait selon la réaction chimique suivante :



La poudre oxyde est placée dans un four tubulaire à une température de  $1000^\circ\text{C}$  et soumise à un flux d'ammoniac  $\text{NH}_3$  durant 17 h. A l'issue de cette étape, nous disposons d'un produit oxynitrate stœchiométrique de structure perovskite :  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , comme cela a été vérifié par la diffraction des

rayons X (*Figure II-14*). Tous les pics de diffraction peuvent être indexés selon le composé  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  en maille quadratique (JCPDS 48-1230, *Annexe 4*). La poudre obtenue est de couleur orange. L'analyse EDS de la poudre montre un ratio La/Ti de 1,07 et N/Ti de 0,81 qui sont proches de la stœchiométrie de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .

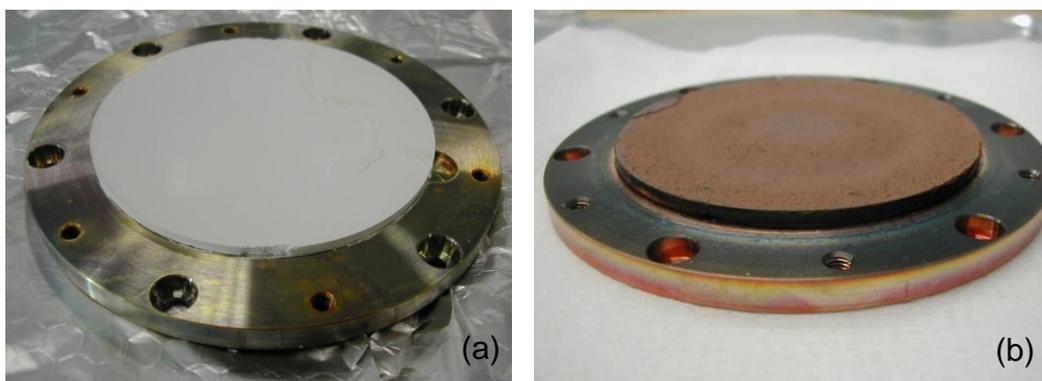


*Figure II-14. Diffraction des Rayons X de la poudre oxynitride indexée selon le composé  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  quadratique.*

### II-2.3. Compactage de la poudre

La cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  est préparée à partir de 19,9 grammes de poudre oxyde. Pour obtenir une bonne tenue mécanique, la poudre est compactée à l'aide d'une presse à pastiller uniaxiale, sous une charge de 10 tonnes pendant 30 min. La pression totale est égale à 216 bars. La cible obtenue est présentée en *Figure II-15a*. Elle mesure 75 mm de diamètre et 2,6 mm d'épaisseur.

La cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  est préparée de même façon en utilisant 27 grammes de poudre, compactée sous une pression de 15 tonnes. La pression totale est égale à 324 bars. La cible mesure 75 mm de diamètre et 3,5 mm d'épaisseur (*Figure II-15b*).



*Figure II-15. Cibles  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (a) et  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  (b) sur le porte-cible en cuivre du bâti de pulvérisation.*

Afin d'augmenter le contact électrique entre le porte-cible en cuivre et la cible, on interpose entre les deux une feuille d'indium (épaisseur = 0,125 mm). Cette feuille permet en outre un meilleur contact thermique entre le porte-cible refroidit à l'eau par l'arrière et la cible dont la surface bombardée par les ions et électrons peut s'échauffer de plusieurs dizaines de degrés.

## II-3. Homogénéité du dépôt

La pulvérisation est une méthode de dépôt couramment utilisée qui permet le dépôt de matériaux de nature différente, conductrice ou isolante, mono ou multi-élément. Un inconvénient de cette technique est une possible inhomogénéité des films due à la configuration et aux conditions de dépôt utilisées. La nature de la cible, la position du magnétron, la composition du plasma réactif, la distance entre cible et substrat, la température du substrat, ainsi que la nature et l'énergie des espèces pulvérisées peuvent en effet induire une inhomogénéité en épaisseur et en composition chimique du film déposé [5]. En pratique, on cherche à localiser la position optimale du substrat sur le porte-substrat pour obtenir le film mince homogène de plus grande surface avec les caractéristiques souhaitées.

Nous avons effectué une étude de l'homogénéité du dépôt en utilisant la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  et des substrats de 2 pouces de diamètre ( $\Phi = 51 \text{ mm}$ ). Le substrat choisi est le silicium monocristallin orienté (100), choisi pour sa stabilité thermique et sa facilité de découpe. Les couches déposées sont observées au MEB et caractérisées par EDS et DRX. Voici, dans le Tableau II-1, les conditions de dépôt utilisées pour les deux échantillons étudiés :

Echantillon	$P_{\text{RF}}$ (W)	T (°C)	%N <sub>2</sub> (%)	$P_{\text{T}}$ (mTorr)
LTON-1	60	25	0	17
LTON-2	60	700	5	17

Tableau II-1. Conditions de dépôt pour l'étude de l'homogénéité des couches oxynitrides déposées à partir de la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .

### II-3.1. Résultats expérimentaux

#### II-3.1.a Dépôt à température ambiante sous plasma Ar pur

L'échantillon LTON-1 (Figure II-16) a été déposé à température ambiante ( $T_{\text{S}} = 25^\circ\text{C}$ ) sous argon pur. L'objectif était de vérifier l'homogénéité en l'épaisseur du film ainsi que d'étudier le transfert des atomes de la cible au substrat dans un environnement non-réactif.

La couche présente un dégradé de couleurs suivant la surface. Ce gradient de couleur provient des interférences de la réflexion de la lumière sur la surface du film et sur la surface du substrat au travers de films d'épaisseurs différentes. La variation de couleur est donc le signe d'une variation d'épaisseur du film.

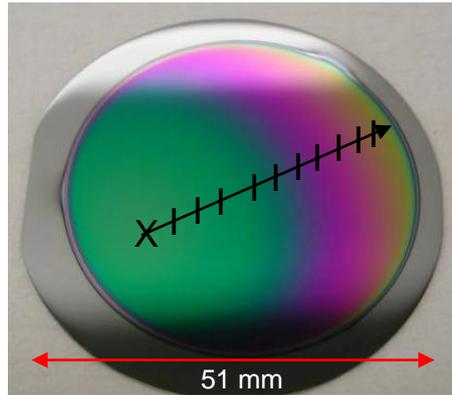


Figure II-16. Echantillon LTON-1 déposé sur le substrat Si (100) à 25°C et sous 0 % N<sub>2</sub>.

Cette variation d'épaisseur est confirmée par les mesures d'épaisseur par observation de l'échantillon en coupe transversale au MEB. Pour ce faire, différents points de mesure ont été pris sur l'échantillon (Figure II-16, Tableau II-2). Le centre du dépôt est marqué selon une position X. Cette position est non-centrée sur la plaquette de silicium en raison d'un léger non-parallélisme des porte-cible et porte-substrat.

Distance de mesure au centre du dépôt (mm)	0	3	6,5	9,5	15	17,5	20	21,5	24	26,5	28
Epaisseur du dépôt (nm)	360	360	360	335	335	335	325	305	285	270	255

Tableau II-2. Epaisseur de l'échantillon LTON-1 en fonction de la distance du point de mesure au centre du dépôt.

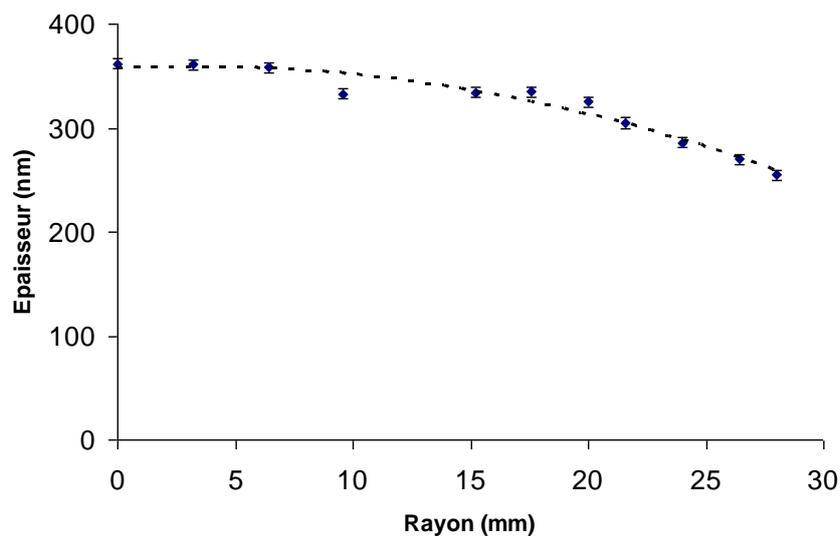


Figure II-17. Variation de l'épaisseur de l'échantillon LTON-1 en fonction de la distance du point de mesure au centre du dépôt.

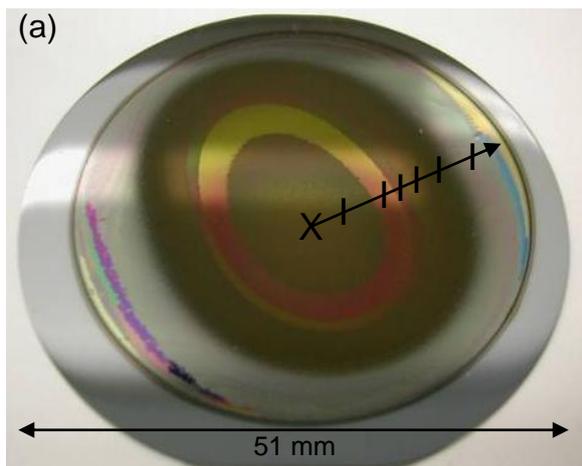
La Figure II-17 montre que l'épaisseur du film LTON-1 diminue d'une valeur de 360 nm au centre jusqu'à la valeur de 250 nm sur les bords du dépôt. Cette décroissance est qualitativement confirmée par les mesures EDS de composition chimique qui montrent que la contribution du signal du substrat

de silicium augmente du centre vers le bord du film. Comme le silicium est détecté, les teneurs des différents éléments du film ne peuvent pas être déterminées de façon correcte et ne seront donc pas données. Cependant, on note que l'azote n'a été détecté en aucun point de mesure sur la surface du film. Les analyses de DRX n'ont montré aucun pic de diffraction pour ce film, il est donc considéré comme amorphe. Cela est en accord avec le fait qu'il a été déposé à température ambiante, température trop faible pour cristalliser un matériau perovskite.

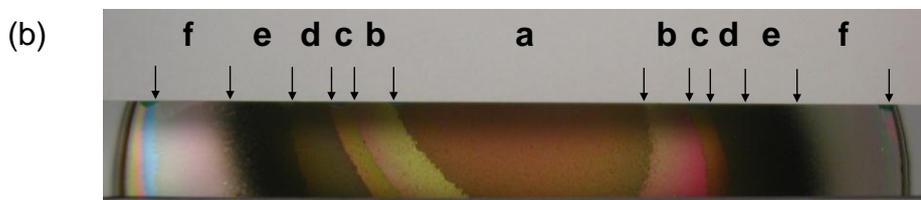
A partir de ces différents résultats, une zone d'homogénéité en épaisseur et en composition chimique de 12,8 mm de diamètre est définie autour du centre "X" du dépôt.

### **II-3.1.b Dépôt à haute température sous plasma Ar + N<sub>2</sub>**

L'échantillon LTON-2 a été déposé à  $T_s = 700^\circ\text{C}$  avec 5% N<sub>2</sub> dans le but d'évaluer l'effet de la température du substrat et l'addition d'un gaz réactif. Comme on le voit sur la *Figure II-18a*, le film ne présente pas un gradient de couleur comme avant, mais plutôt des bandes circulaires. Nous avons défini 6 zones (« a » à « f ») du centre vers le bord du substrat (*Figure II-18b*, *Tableau II-3*), au centre desquelles les mesures d'épaisseur et de composition chimique ont été réalisées.



*Figure II-18. (a) Film LTON-2 déposé sur substrat de de silicium 2 pouces sous 5 %N<sub>2</sub> et  $T_s = 700^\circ\text{C}$ , (b) échantillon LTON-2 coupé montrant les différentes zones de mesure.*



Les observations MEB en coupe transversale sont données en *Figure II-19*. Elles montrent une diminution de l'épaisseur du film du centre (zone « a » : 2,5  $\mu\text{m}$ ) vers le bord (zone « f » : 1  $\mu\text{m}$ ) du dépôt. La zone « b » présente une épaisseur anormalement basse (*Figure II-20*). Comme montré par l'observation MEB (*Figure II-21*), cette zone correspond en fait à un arrachage partiel du film sur le substrat.

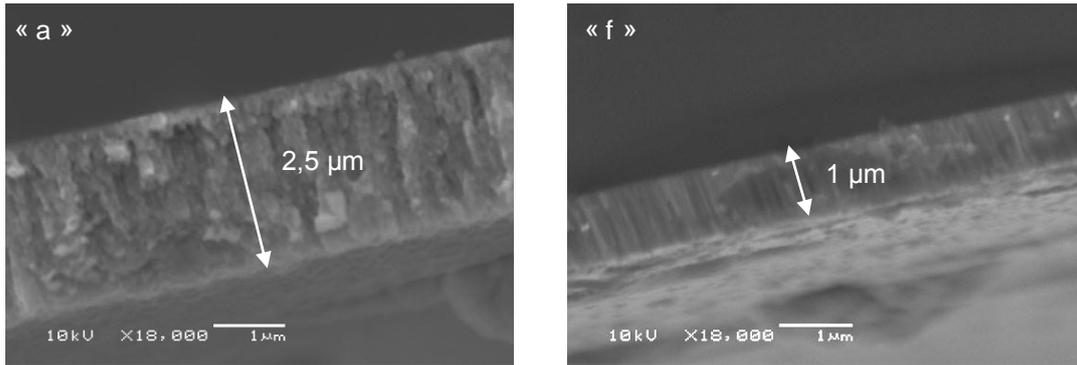


Figure II-19. Observations MEB en coupe transversale de l'échantillon LTON-2 pour la mesure d'épaisseur (incertitude =  $\pm 50$  nm).

Distance du centre (mm)	0	5.2	7.3	8.2	10.8	14.5	20.4
	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Zone	a	b	c	d	e	f	
Épaisseur (nm)	2500	1400	2000	2200	1700	1000	

Tableau II-3. Épaisseurs des différentes zones du film LTON-2.

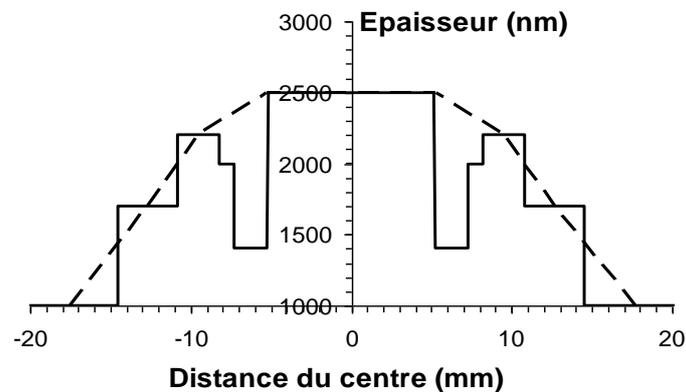


Figure II-20. Variation de l'épaisseur de la couche LTON-2 en fonction de la distance de mesure au centre du dépôt. En pointillé est représentée l'épaisseur de la couche en négligeant la zone arrachée.

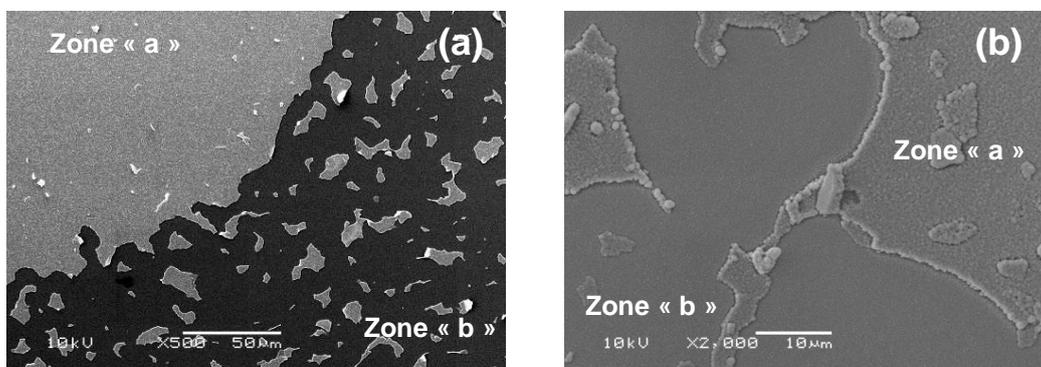


Figure II-21. Observations MEB de la surface du film LTON-2 montrant la dégradation de la couche sur le substrat de silicium : (a) vue d'ensemble, (b) vue de détail.

Par ailleurs, les observations MEB de la surface du film montrent une évolution de la taille de grain en fonction de la position sur le film (*Figure II-22*). On constate que la zone « f » présente la couche la plus lisse avec une taille moyenne des grains de l'ordre de 80 nm. La zone « e » présente la surface la plus granulaire, avec une taille de grain allant de 100 à 500 nm. Les zones « a » et « c » donnent des surfaces légèrement granulaires ; la taille moyenne des grains est de 200 nm. La zone arrachée « b » montre une surface d'échantillon à très petits grains ; il s'agit sans doute des premières couches du film sur le substrat. La zone « d » montre une granularité intermédiaire entre « c » et « e », relativement poreuse. Comme observé sur la *Figure II-18*, le film adopte un mode de croissance de type colonnaire ; la réduction de la taille de grain peut être provoquée par la diminution correspondante de l'épaisseur du film du centre vers le bord de l'échantillon [6].

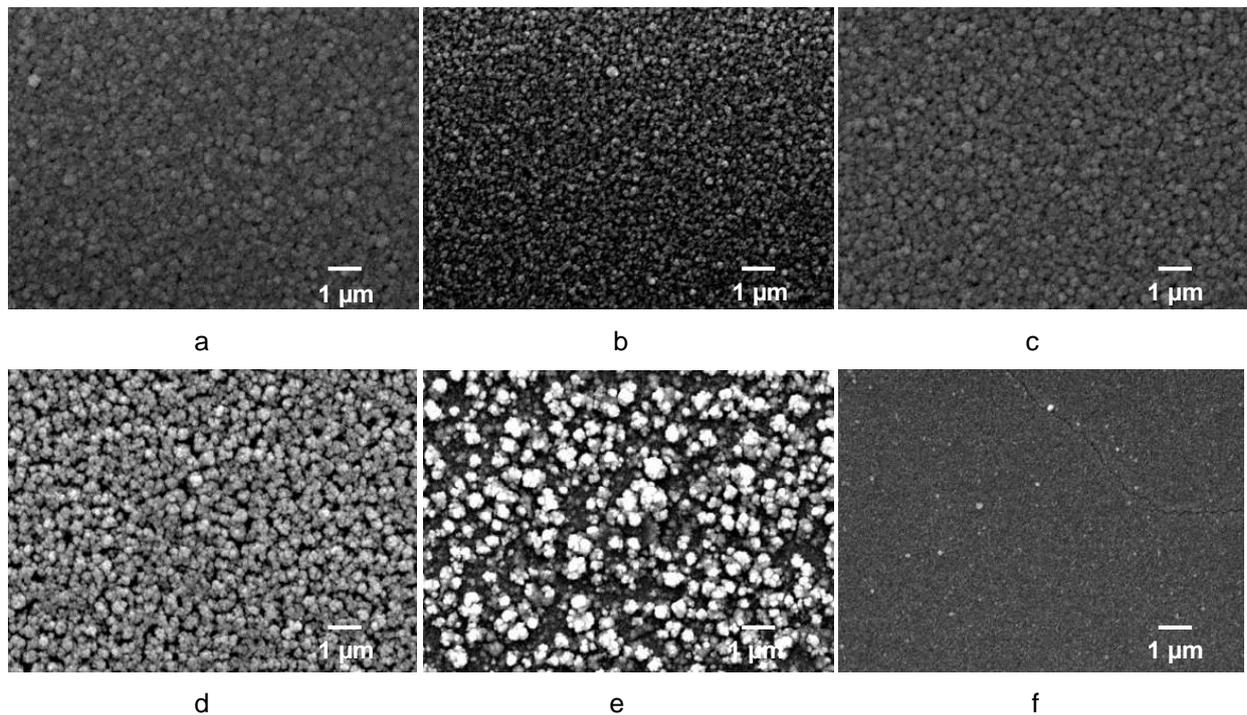


Figure II-22. Observations MEB de la surface de l'échantillon LTON-2 montrant la morphologie des différentes zones de mesure.

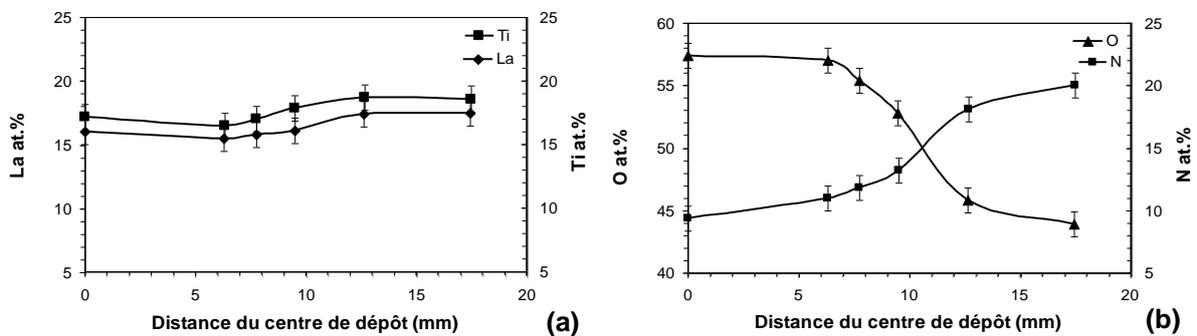


Figure II-23. Variation des teneurs atomiques relatives des éléments (a) La et Ti, (b) O et N de la couche LTON-2 en fonction de la position de mesure par rapport au centre du dépôt .

Les résultats des mesures EDS de composition chimique sont illustrés en *Figure II-22*. L'élément du substrat Si n'est pas détecté car cette couche est très épaisse. Nous remarquons que les éléments

La et Ti restent quasiment constants sur toute la surface du film (*Figure II-23a*), ce qui n'est pas le cas pour les éléments légers (O, N), en particulier, la teneur en oxygène se réduit considérablement du centre vers l'extérieur (*Figure II-23b*). On note également que l'azote et l'oxygène varient de façon opposée tout en gardant une teneur totale en anions pratiquement constante : la teneur en azote augmente de 9 % à 20 % du centre vers le bord, tandis que la teneur en oxygène diminue de 57 % à 44 %.

Les diagrammes de diffraction en mode  $\theta-2\theta$ , enregistrés sur les zones « a » centrale et « f » extérieure du film LTON-2 sont montrés en *Figure II-24*. Ils sont très similaires et l'ensemble des pics de diffraction peut être indexé selon le composé perovskite oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  de maille quadratique (JCPDS 48-1230, *Annexe 4*), même pour la zone « a » qui présente une teneur en azote de 9 %at. Cependant, les pics de cette zone sont beaucoup moins intenses que ceux de la zone « f » qui a une teneur en azote stoechiométrique de 20 %at.

A partir de ces résultats, une zone d'homogénéité de 10,4 mm de diamètre est définie autour du centre du dépôt.

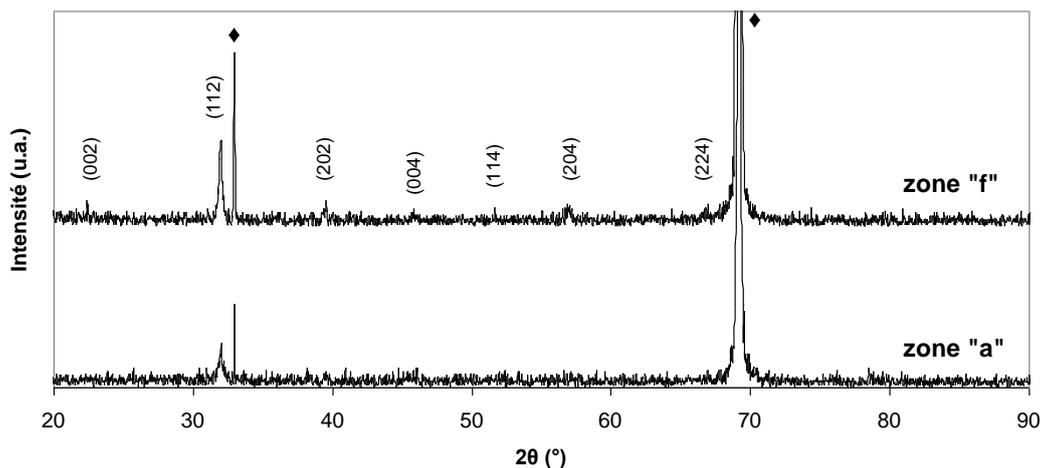


Figure II-24. Diffraction des Rayons X des zone « a » et zone « f » du film LTON-2 déposé sur substrat MgO (♦).

## II-3.2. Discussion

Les résultats expérimentaux de l'étude de l'homogénéité des dépôts La-Ti-O-N montrent trois phénomènes : la variation d'épaisseur du dépôt, la variation de sa composition chimique et l'existence d'un arrachage du film quand le substrat est chauffé pendant le dépôt. Nous allons discuter chacun de ces points.

### II-3.2.a. Homogénéité de l'épaisseur du dépôt sur un substrat de 2 pouces

Les échantillons LTON-1 et LTON-2 présentent la même tendance de variation de l'épaisseur : l'épaisseur diminue du centre vers l'extérieur d'un substrat de 2 pouces. Cette évolution est liée à la

distribution angulaire des particules pulvérisées (éjectées de la cible) et à la géométrie de l'enceinte de pulvérisation.

Le rendement de pulvérisation  $Y$  est égal au nombre de particules pulvérisées par ion incident. Il peut être modélisé par la relation suivante dans le cas d'une cible monoatomique amorphe et d'une incidence normale des ions [7-8] :

$$dY = \cos^n \theta d\Omega$$

avec  $Y$  : rendement de pulvérisation,  
 $\theta$  : angle d'éjection de l'espèce pulvérisée,  
 $n$  : paramètre de fit, qui augmente avec  $E_0$ , énergie incidente des ions.

Selon la nature et l'énergie des espèces pulvérisées, il existe quatre modes de distribution angulaire : cosinus, sur-cosinus, sous-cosinus et en forme de coeur (Figure II-25) [5,9].

- Les valeurs  $n < 1$  dénotent des énergies incidentes faibles et un régime de collisions ion – atomes cible simple, avec un effet de collisions en chaîne (cascade) peu important. Dans ce cas de figure, les atomes pulvérisés proviennent essentiellement des premières couches atomiques de la cible ; la distribution angulaire n'est plus isotrope, mais de type sous-cosinus, c'est à dire que le spectre d'émission s'élargit.
- Les valeurs  $n > 1$  dénotent des énergies incidentes élevées, conduisant à un effet de cascade et une émission d'atomes provenant d'une profondeur plus grande dans la cible. La distribution angulaire est en sur-cosinus, c'est à dire que l'émission des atomes pulvérisés se fait préférentiellement selon la normale à la surface de la cible.

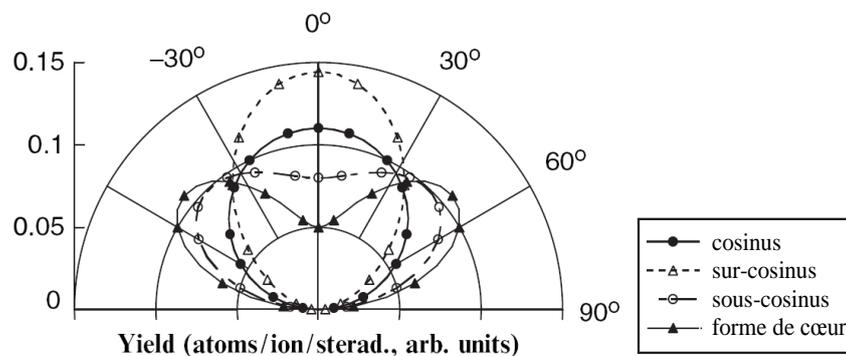


Figure II-25. Types de distribution angulaire des atomes pulvérisés [12].

Dans le cas d'une pulvérisation conventionnelle, nous supposons un mode standard de distribution en  $n = 1$ , c'est-à-dire en cosinus. Cela signifie que le nombre de particules pulvérisées en un point diminue lorsque leur angle d'éjection  $\theta$  augmente (Figure II-25). Le maximum d'éjection est localisé à l'angle  $\theta = 0$ , c'est-à-dire perpendiculairement à la surface de la cible.

L'utilisation d'un magnétron provoque une hétérogénéité : une plus grande pulvérisation de la cible, et donc une plus grande éjection des atomes, a lieu sur la zone de la cible juste au-dessus du magnétron. Cela donne lieu à l'apparition d'une piste de pulvérisation visible sur la cible. Dans notre

cas, le magnétron est de symétrie circulaire : on peut définir sur la cible 3 zones, zone « centre », zone « érodée » (piste de pulvérisation) et zone « bords » (Figure II-26).

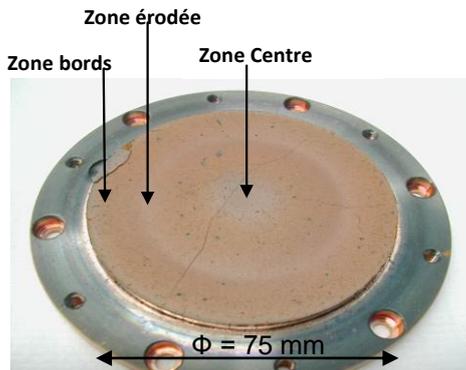


Figure II-26. Vue de la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  après une série de dépôts par pulvérisation magnétron (circulaire).

La géométrie de l'enceinte (dimension de la cible, distance cible-substrat, taille du substrat) et les conditions de dépôt (pression totale, puissance RF, température du substrat) gouvernent le transfert des atomes de la cible vers le substrat. Comme la pulvérisation d'une cible avec magnétron n'est pas uniforme, c'est le bon dimensionnement de l'enceinte de pulvérisation et l'utilisation de conditions de dépôt appropriées qui va permettre un recouvrement total sur le substrat des flux d'atomes selon le cahier des charges choisi, en particulier la valeur de la surface d'homogénéité. Ces choix proviennent également d'un compromis sur la vitesse de dépôt. Par exemple, si on éloigne trop le substrat de la cible, la surface de recouvrement sera accrue, mais automatiquement le nombre d'atomes collectés sur le substrat par unité de surface diminuera. Il y aura également une plus grande perte d'atomes sur les parois de l'enceinte suite à leur dispersion entre cible et substrat par collisions avec les autres espèces du plasma. Ces deux effets produiront une faible épaisseur de la couche [10].

Dans notre cas, le fait que les zones ou bandes colorées des films LTON-1 et LTON-2 soient circulaires indique bien que leur formation est liée au magnétron. Le fait que l'épaisseur du dépôt varie du centre vers l'extérieur indique que le flux de particules arrivant sur le substrat n'a pas été uniforme. Le dimensionnement utilisé pour cette cible n'était donc pas adapté à un recouvrement complet des flux sur un substrat de 2 pouces (Figure II-27). Il en a résulté une épaisseur plus importante au centre du dépôt que sur les bords.

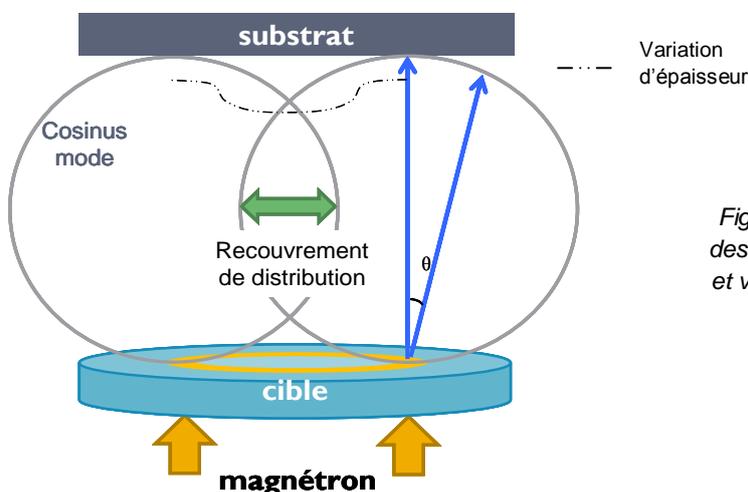


Figure II-27. Modèle de la distribution angulaire des atomes pulvérisés avec une cible magnétron et variation schématique de l'épaisseur des films  $\text{La-Ti-O-N}$ .

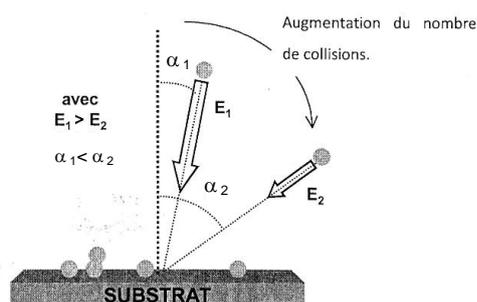
Dans cette étude, la surface homogène du dépôt est de 12,8 mm de diamètre pour un dépôt effectué à température ambiante et de 10,4 mm à  $T_S = 700 \text{ }^\circ \text{C}$ . Nous avons travaillé avec une distance cible-substrat de 5 cm ; une plus grande distance permettrait d'augmenter la surface homogène, mais cela diminuerait également la vitesse de dépôt.

### ***II-3.2.b. Arrachage du film***

L'arrachage du film dans la zone « b » de LTON-2 se déroule pendant le refroidissement. C'est une rupture du film qui intervient suite à une relaxation de contraintes. Cette relaxation de contraintes est due à la différence des coefficients de dilatation thermique de la couche perovskite et du substrat de silicium. Le coefficient de dilatation thermique du composé  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  n'est pas connu, mais nous pouvons citer les valeurs du composé perovskite  $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$  ( $11,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et du silicium ( $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [11], assez éloignées pour entraîner une rupture et un détachement du film perovskite sur le substrat.

La géométrie circulaire de la zone d'arrachage montre qu'elle est assurément liée au magnétron. Dans l'étude de couches minces  $\text{HfO}_2$  déposées par pulvérisation réactive ( $\text{Ar} + \text{O}_2$ ) magnétron, X. Liu a montré que le changement de cristallisation des couches dans la zone de dépôt située au-dessus de la zone érodée de la cible provenait d'un bombardement par des espèces énergétiques [12]. Pour des couches  $\text{ZnO} : \text{Al}$ , c'est la résistance électrique du matériau qui variait fortement en fonction du positionnement par rapport à la cible et au magnétron ; des analyses du plasma de dépôt ont montré une forte énergie des espèces issues de la zone érodée [13]. Ainsi, il est supposé que les espèces éjectées normalement à la zone érodée de la cible, c'est à dire avec un angle  $\theta = 0$ , subissent peu de collisions avec les espèces du plasma, perdent peu d'énergie et parviennent donc au substrat avec des énergies élevées et contribuent au bombardement de la couche en croissance [14-15] (*Figure II-28*). A cela s'ajoute les neutres très énergétiques (molécules et atomes non ionisés) réfléchis par la zone érodée. Ce bombardement peut entraîner une modification des propriétés de la couche (cristallinité, résistance électrique) et/ou, comme dans notre cas, amener à la croissance d'une couche contrainte et à sa rupture (zone « b »).

Après cette série de dépôts, le problème de l'arrachage du film a été résolu en diminuant la vitesse de refroidissement de  $50^\circ\text{C}$  à  $10^\circ\text{C}$  toutes les 5 min. Toutefois, la zone « b » reste sous contrainte ce qui peut influencer les propriétés du film. Il est donc décidé pour la suite de ne pas mettre les substrats dans cette zone.



*Figure II-28. Angle moyen ( $\alpha_i$ ) et énergie moyenne  $E_i$  des particules incidentes sur le substrat [21].*

### II-3.2.c. Homogénéité de la composition chimique du dépôt

Les analyses de composition chimique montrent que le film LTON-1 déposé sous argon pur ne contient pas d'azote, tandis que le film LTON-2 déposé sous le mélange (75% Ar + 5%N<sub>2</sub>) contient de l'azote en quantité dépendant de la position sur le film. Une première conclusion peut être faite : le transfert de l'azote de la cible vers le substrat n'est pas effectif dans la configuration utilisée. La source d'azote dans les films est l'azote N<sub>2</sub> du gaz réactif. En revanche, l'oxygène du film ne peut venir que de la cible, car le gaz réactif ne contient pas d'oxygène (pas de gaz O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O).

Un second point est qu'il existe une différence de comportement entre les atomes lourds (Ti, La) et les atomes légers (O). Comme on le voit sur la *Figure II-23*, les teneurs en La et Ti sont pratiquement constantes le long de l'échantillon LTON-2, qui n'est pas le cas pour l'oxygène. La *Figure II-29* présente l'évolution de la teneur en oxygène et de l'épaisseur de l'échantillon LTON-2. Une grande similitude entre les deux courbes est observée. Notre proposition est que les éléments La, Ti et O sont éjectés de la cible de la même manière, mais que leur transfert vers le substrat est différent. Lanthane et titane ont une masse atomique (et donc un rayon atomique) plus grand que l'oxygène, de sorte que leur probabilité de collision dans le plasma est plus grande [5]. Il en résulte des angles de dispersion plus grands ; ils parviennent au substrat avec une distribution presque uniforme sur la surface d'un substrat de 2 pouces. Au contraire, l'oxygène, qui est plus léger, est faiblement dispersé, de sorte que sa présence sur le substrat suit sa loi d'éjection de la cible. Nous avons supposé une distribution angulaire d'éjection de type cosinus et montré que le chevauchement des flux pulvérisés sur le substrat n'était pas total dans les conditions utilisées. Comme l'épaisseur, la teneur en oxygène dans le film est donc grande au centre du dépôt et plus faible sur les bords.

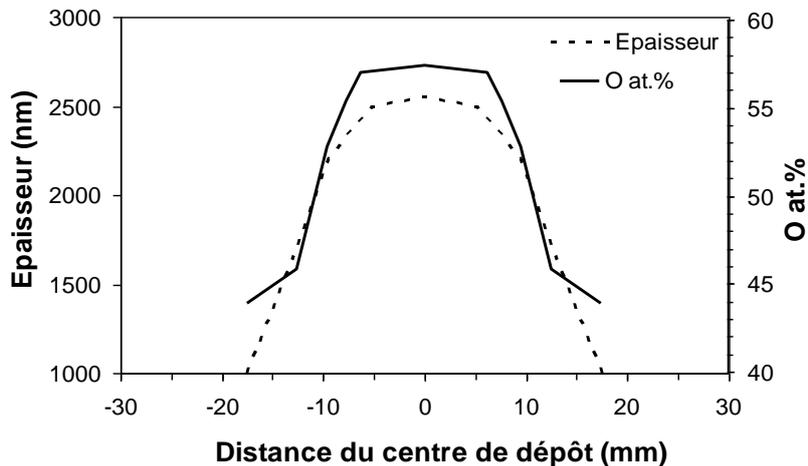


Figure II-29. Variation de la teneur en oxygène et de l'épaisseur du film en fonction de la distance au centre de l'échantillon LTON-2 déposé à  $T_s = 700$  °C avec 5 % N<sub>2</sub>.

Cependant, il existe une nette différence entre les teneurs en azote et en oxygène du film et ce sont deux éléments légers. Un troisième point est que les teneurs en oxygène et azote sont liées ; en fait, la teneur en oxygène gouverne la teneur en azote. Comme mentionné précédemment, l'azote dans les films provient de l'azote du gaz réactif de pulvérisation. On suppose que N<sub>2</sub> a une concentration homogène dans le plasma, en particulier au niveau du substrat. La distribution de

l'azote dans les films est, elle, inhomogène : elle varie en proportion inverse de celle de l'oxygène. De façon générale, la réactivité de l'oxygène est plus élevée que celle de l'azote: les composés oxydes sont thermodynamiquement plus stables que les nitrures et oxynitrures [16-17]. Nous proposons que le film prenne tout l'oxygène disponible en un point donné du substrat et complète avec de l'azote du gaz réactif afin de maintenir une teneur anionique totale de 3, c'est-à-dire afin de synthétiser le matériau  $\text{LaTi}(\text{O},\text{N})_3$ . En supposant une disponibilité de l'oxygène qui diminue du centre vers l'extérieur, le film contient plus d'oxygène au centre que sur les bords et inversement pour l'azote.

Ces différents résultats nous ont permis de déterminer une cartographie du dépôt d'oxynitrure. Sans  $\text{N}_2$  dans le gaz de pulvérisation, sont déposés des films oxydes. Avec  $\text{N}_2$ , des films  $\text{LaTi}(\text{O},\text{N})_3$  sont déposés : les films sont faiblement azotés dans la zone centrale du dépôt ; les films sont pleinement azotés sur les bords du substrat et correspondent au composé  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . Dans tous les cas, l'épaisseur du film diminue du centre vers l'extérieur de l'échantillon, avec une taille de zone centrale homogène fonction des conditions de pulvérisation sélectionnées.

### II-3.3. Amélioration par changement de la configuration du bâti de dépôt

Pour éviter de produire une zone dégradée sur notre film et agrandir la taille de zone centrale homogène, nous avons changé la configuration de la pulvérisation cathodique magnétron.

Le changement de configuration est réalisé sur l'ensemble Cathode – Porte Cible. Il consiste à baisser d'environ 3 mm le bord du cache-cible à la masse. La *Figure II-30* montre deux couches déposées à  $700^\circ\text{C}$  avant et après le changement. On voit que dans l'ancienne configuration, la couche présente différentes zones. En nouvelle configuration, la couche ne présente plus de zone d'arrachage. On rappelle que le décentrage de la zone centrale sur le substrat (en pointillé) provient d'un défaut de parallélisme entre la cible et le porte-substrat.

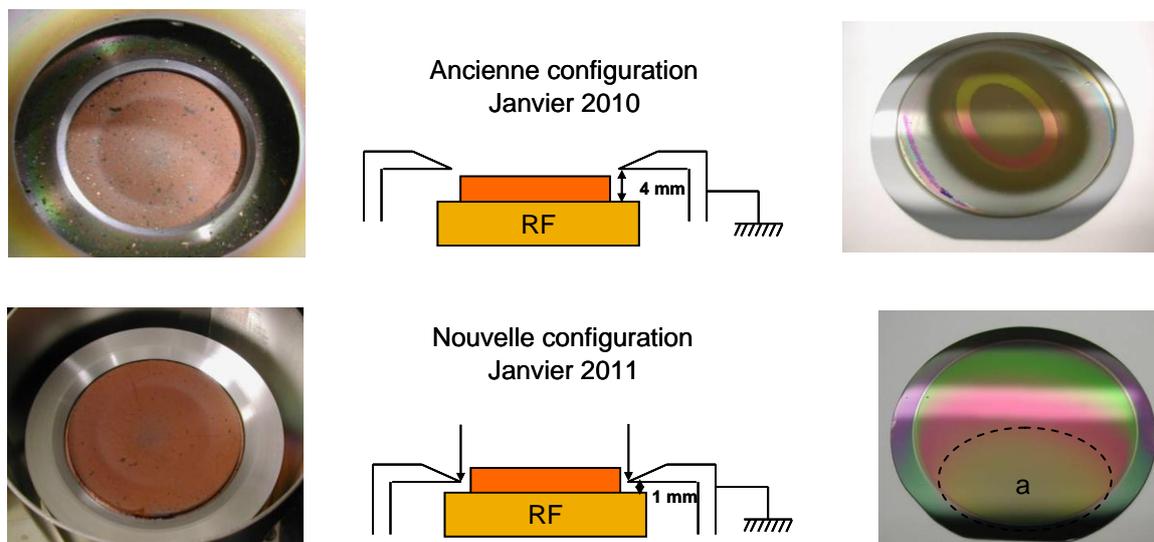


Figure II-30. Configuration de la pulvérisation auprès de la cible avant (en haut) et après (en bas) le changement.

Avant le changement, l'épaisseur de la couche variait de 2,5  $\mu\text{m}$  au centre jusqu'à 1  $\mu\text{m}$  aux bords (variation d'épaisseur de plus de 50 %). Après le changement, la nouvelle couche présente une faible variation d'épaisseur (moins de 20 %, *Figure II-31a*) quelle que soit la température de dépôt.

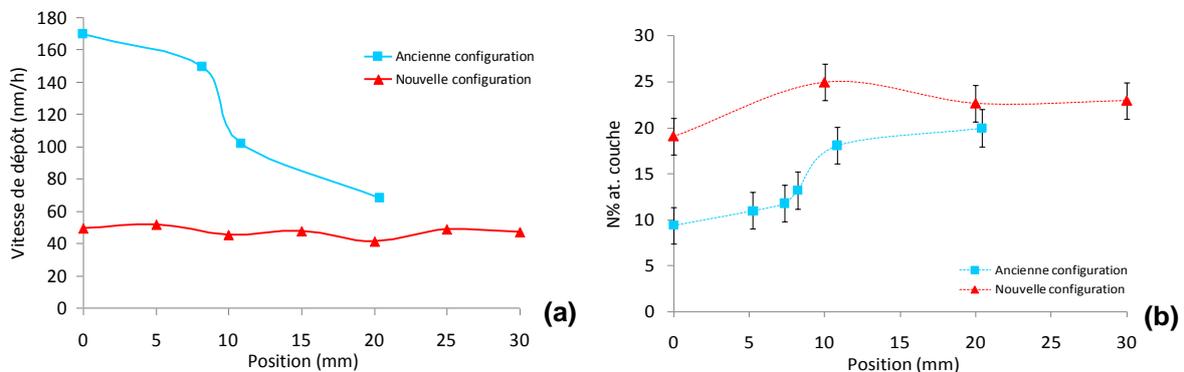


Figure II-31. Variations de la vitesse de dépôt (a) et de la teneur en azote dans la couche (b) en fonction de la position par rapport au centre du dépôt, avant et après le changement de configuration.

En composition, la couche montrait une grande variation de sa teneur en azote. Après le changement, la couche montre une variation très faible (*Figure II-31b*) ; cette variation peut être considérée comme étant dans l'incertitude de mesure.

La zone d'homogénéité des couches s'est améliorée avec le changement de configuration : le recouvrement des flux sur le substrat est plus grand et l'éjection de particules très énergétiques de la zone érodée est atténuée. L'abaissement de la masse par rapport à la cible polarisée permet sans doute une meilleure configuration du champ RF au niveau de la cible, amenant cette dernière à un fonctionnement normal.

L'amélioration nous permet par la suite de réaliser des couches sur des substrats de grande taille (15 x 15 mm<sup>2</sup>) ou de déposer plusieurs échantillons en même temps sur la zone centrale.

### II-3.4. Conclusion

Au regard des problèmes d'inhomogénéité rencontrés au début de notre étude, nous avons proposé un modèle de pulvérisation afin d'expliquer la forte variation de la composition chimique et de l'épaisseur des couches déposées. Les phénomènes observés étaient cohérents avec les résultats de la littérature. Ils dénotaient d'un dimensionnement de l'enceinte de pulvérisation et d'un fonctionnement de la cathode inadéquats.

Nous avons amélioré l'homogénéité des couches par un changement de configuration. A la suite de cette amélioration, les couches sont déposées dans la zone « a » centrale homogène sur une surface de 15 x 15 mm<sup>2</sup>.

# Bibliographie

- [1] Cours d'André PERRIN « microscopie électronique à balayage et microanalyse », Université de Rennes 1.
- [2] Handbook of modern Ion Beam Materials Analysis, Second Edition, Materials Research Society, Editeurs Y. Wang, M. Natası (2009).
- [3] Erwan Diler, Thèse de doctorat de l'Université de Bretagne Occidentale (2012).
- [4] Cours « Optiques et Nanostructures », département Matériaux et nanotechnologie à INSA de Rennes (2008)
- [5] D. Depla, S. Mahieu, Reactive Sputter Deposition, Springer Editor (2008).
- [6] A. Lita, J.E. Sanchez, J. Appl. Phys. 85 (1999) 876-882.
- [7] P. Sigmund, Thoery of sputtering. Phys. Rev. 184 (1969) 383.
- [8] H. Gnaser, R. Behrisch, W. Eckstein, Topics Appl. Phys. 110 (2007) 231.
- [9] T. Ono, K. Shibata, T. Kenmotsu, T. Muramoto, Z. Li, T. Kawamura, J. Nucl. Mater. 363 (2007) 1266.
- [10] V. Rigato, M. Spolaore, G. Della Mea, Surface and Coatings Technology, 97, (1997), 275.
- [11] X.H. Zhu, B. Guigues, A. Defay, C. Dubarry, M. Aid, J. Appl. Phys. 105 (2009) 044108.
- [12] X. Liu, D. Li, Applied Surface Science, 253, (2006), 2143.
- [13] D. Herrmann, M. Oertel, R. Menner, M. Powalla, Surface and coatings Technology, 174, (2003), 229.
- [14] Z. Qiao, R. Latz, D. Mergel, Thin Solid Films 466 (2004) 250.
- [15] Bruno Mauvernay, Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse (2007).
- [16] S.H. Mohamed, O. Kappertz, J.M. Ngaruiya, T. Niemeier, R. Drese, R. Detemple, M.M. Wakkad, M. Wuttig, Phys. Sta. Sol. A 1 (2004) 90.
- [17] D.H. Kim, G.H. Lee, S.Y. Lee, D.Y. Kim, J. Crystal Growth 286 (2006) 71.

# **Chapitre III**

## **Dépôt de films minces oxynitrides $\text{LaTiO}_2\text{N}$ et oxydes La-Ti-O**

I. Dépôt des films à partir de la cible $\text{LaTiO}_2\text{N}$ avec différents gaz réactifs .....	69
I-1. Films $\text{LaTiO}_3$ obtenus avec la cible $\text{LaTiO}_2\text{N}$ sous 100 % Ar .....	70
I-2. Films $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ obtenus avec la cible $\text{LaTiO}_2\text{N}$ sous Ar + $\text{H}_2\text{O}$ .....	73
I-3. Films $\text{LaTiO}_2\text{N}$ obtenus avec la cible $\text{LaTiO}_2\text{N}$ sous Ar + $\text{N}_2$ .....	74
I-4. Effet du taux de $\text{N}_2$ dans le gaz de pulvérisation sur les films $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .....	76
I-5. Discussion.....	80
I-5.1. Effet de l'eau résiduelle .....	80
I-5.2. Effet du gaz $\text{N}_2$ .....	82
I-6. Conclusions.....	83
II. Dépôt de films à partir de la cible $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec différents gaz réactifs .....	84
II-1. Films oxydes $\text{LaTiO}$ obtenus avec la cible $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .....	84
II-1.1. Transmittance optique des films $\text{LaTiO}$ .....	84
II-1.2. Analyse EDS des films $\text{LaTiO}$ .....	85
II-1.3. Spectrométrie XPS des films $\text{LaTiO}$ .....	86
II-1.4. Analyses RBS des films $\text{LaTiO}$ .....	86
II-1.5. Morphologie des films $\text{LaTiO}$ .....	88
II-1.6. Cristallisation des films $\text{LaTiO}$ .....	88
II-1.7. Recuit des films $\text{LaTiO}$ .....	91
II-1.8. Influence des autres paramètres de dépôt sur la synthèse des films $\text{LaTiO}$ .....	92
II-1.8.a. Température du substrat.....	92
II-1.8.b. Puissance radiofréquence.....	93
II-1.8.c. Pression totale .....	94
II-1.9. Discussion – Identification du composé $\text{LaTiO}$ .....	94
II-2. Films oxynitrides $\text{LaTiO}_2\text{N}$ obtenus avec la cible $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .....	99
II-3. Films complexes obtenus avec la cible $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .....	102
III. Dépôt des films La-Ti-O-N sur différents substrats.....	104
III.1. Dépôt de films $\text{LaTiO}_3$ sur $\text{MgO}$ et $\text{SrTiO}_3$ .....	104
III.2. Dépôt de films $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ monocliniques sur $\text{MgO}$ , $\text{SrTiO}_3$ , $\text{LaAlO}_3$ et $\text{Pt/Si}$ .....	105
III.3. Dépôt de films $\text{LaTiO}$ sur $\text{MgO}$ , $\text{SrTiO}_3$ , $\text{LaAlO}_3$ et $\text{Pt/Si}$ .....	106

III.4. Dépôt de films $\text{LaTiO}_2\text{N}$ sur $\text{MgO}$ , $\text{SrTiO}_3$ , $\text{LaAlO}_3$ et $\text{Pt/Si}$ .....	108
IV. Conclusion.....	109
Bibliographie.....	110

Dans notre étude des films La-Ti-O-N déposés par pulvérisation RF magnétron, la sélection des phases dépend des conditions de dépôt, en particulier de la nature de la cible et des gaz réactifs. La cristallisation des films dépend quant à elle fortement du type de substrat utilisé et de la température de dépôt ; elle peut également être influencée par les autres conditions de dépôt telles que la puissance radiofréquence ou la pression totale. Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord, les séries de dépôts des films oxynitrides  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  et oxydes La-Ti-O effectuées à partir d'une cible oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  et d'une cible oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Cela nous permettra d'identifier les différentes phases du système La-Ti-O-N ; une étude complète sera consacrée à un nouveau composé oxyde que nous avons déposé. Une évolution de la cristallisation des films en fonction du type de substrat sera ensuite présentée. On rappelle que les substrats sont placés en position optimale centrale trouvée précédemment. Tous les films sont déposés après le changement de configuration.

Les cibles ont été pulvérisées en utilisant différents gaz réactifs et en variant leur proportion dans le plasma. Les gaz Ar,  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$  sont introduits directement dans le bâti à partir de bouteilles extérieures et par un contrôle de leur débit, dès que la pression du vide limite est inférieure à  $5.10^{-5}$  Pa. L'eau  $\text{H}_2\text{O}$  est introduite de façon différente. Ne disposant pas d'une ligne spécifique de gaz, nous avons saturé la cible (et l'enceinte) en eau en l'exposant à l'air pendant 12 heures. Pour cela, nous isolons l'enceinte du système de pompage, ouvrons la vanne entre l'enceinte et le sas de transfert et nous ouvrons ce dernier. Comme les cibles sont fabriquées par un simple compactage des poudres, elles se chargent facilement en espèces présentes dans l'air ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ). Après fermeture du bâti, le pompage est remis en route et le dépôt commence dès que la pression de vide limite est inférieure  $1.10^{-3}$  Pa ; il subsiste donc de l'eau résiduelle adsorbée sur la surface de la cible. Les films minces étant déposés à haute température (minimum  $600^\circ\text{C}$ ), l'eau désorbe de la cible, s'évapore et crée une pression partielle qui agit comme un gaz réactif lors du dépôt. L'ensemble des couches présentées dans ce manuscrit sont récapitulées dans le tableau en *Annexe 10*.

## I. Dépôt des films à partir de la cible $\text{LaTiO}_2\text{N}$ avec différents gaz réactifs

Pour la cible oxynitride, deux études ont été menées : l'effet d'un gaz réactif et l'effet de la quantité d'azote réactif sur les caractéristiques de composition chimique, transmittance, cristallisation et morphologie des films minces. Nous présentons tout d'abord 3 dépôts effectués sur substrat MgO (001) avec différents gaz (argon pur, Ar +  $\text{H}_2\text{O}$ , 90% Ar + 10 %  $\text{N}_2$ ) à la température  $T_s = 750^\circ\text{C}$  (*Tableau III-1*). Le substrat MgO poli deux faces a été utilisé car, n'absorbant que dans l'UV, il permet de mesurer la transmittance du film déposé et d'en déduire son band gap. Nous présentons ensuite 3 dépôts sur substrat  $\text{SrTiO}_3$  (001) effectués à  $T_s = 750^\circ\text{C}$  sous azote avec 5, 10 ou 25 %  $\text{N}_2$  (*Tableau III-1*).  $\text{SrTiO}_3$  est employé en raison d'un meilleur accord de maille avec les composés perovskites du système La-Ti-O-N.

Comme cela va être démontré, les films déposés correspondent aux composés perovskites  $\text{LaTiO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .

Echantillon	Cible	Substrat	$T_s$ (°C)	Gaz réactif	Durée de dépôt (h)	Epaisseur (nm)	Vitesse dépôt (nm/h)
LTON-3	LaTiO <sub>2</sub> N	MgO (001)	750	Ar	6	785	131
LTON-4				H <sub>2</sub> O		380	63
LTON-5				10% N <sub>2</sub>		280	47
LTON-6		SrTiO <sub>3</sub> (001)		5% N <sub>2</sub>		300	50
LTON-7				10% N <sub>2</sub>		280	47
LTON-8				25% N <sub>2</sub>		270	45

Tableau III-1. Conditions de dépôt de la série de dépôts avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  et différents gaz de pulvérisation.

## I-1. Films $\text{LaTiO}_3$ obtenus avec la cible $\text{LaTiO}_2\text{N}$ sous 100 % Ar

L'échantillon LTON-3 a été déposé avec la cible oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sous argon pur. Cet échantillon présente une couleur noire (*Figure III-1a*). La transmittance de LTON-3 est très faible (< 10 %) dans le domaine spectral étudié (*Figure III-1b*). Entre 200 et 400 nm, le film absorbe totalement la lumière. La mesure de résistance électrique sous pointes sur la surface de l'échantillon donne une valeur de quelques kOhm. LTON-3 pourrait correspondre au composé perovskite  $\text{LaTiO}_3$ , de couleur noire, annoncé comme conducteur électrique [1].

La *Figure III-2a* montre la morphologie de la surface et de la tranche de l'échantillon LTON-3. Il présente une surface granulaire, avec une distribution bi-modale à petits et gros grains. La croissance du film est colonnaire. L'épaisseur de l'échantillon est de 785 nm, ce qui donne une vitesse de dépôt de 131 nm/h.

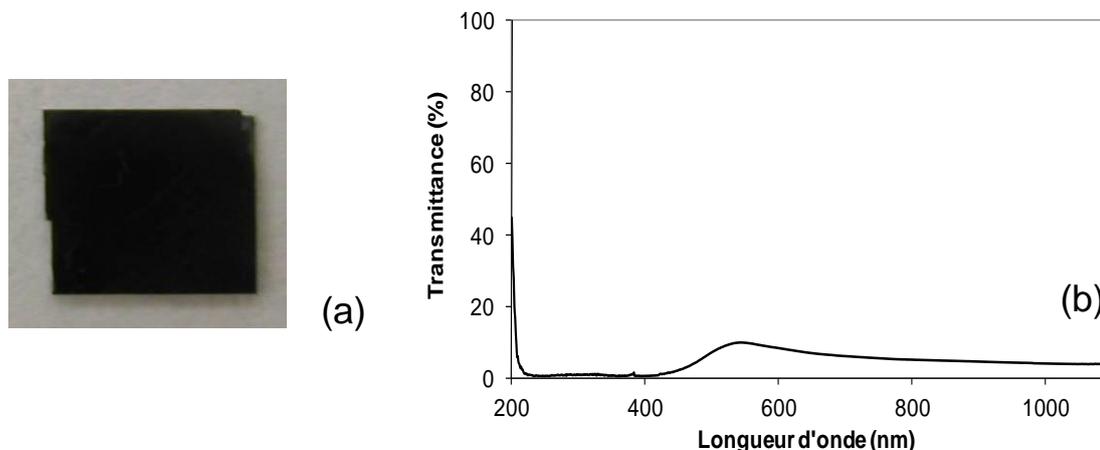


Figure III-1. Film LTON-3 déposé sur MgO avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sous argon pur et  $T_s = 750^\circ\text{C}$  : (a) photographie de l'échantillon, (b) spectre de transmittance.

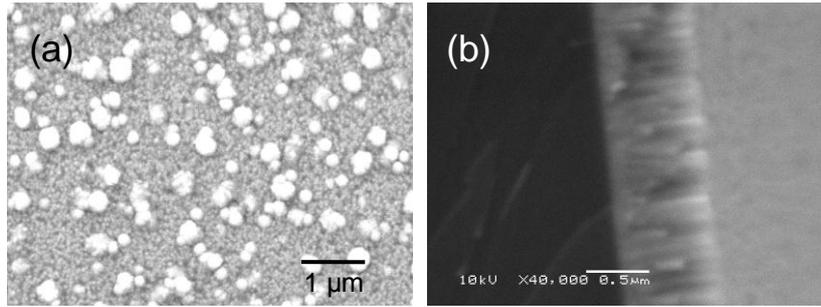


Figure III-2. Morphologies de la surface (a) et de la tranche (b) observées par microscopie électronique à balayage du film LTON-3 déposé sur MgO avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sous argon pur et  $T_s = 750^\circ\text{C}$ .

Les résultats d'analyse d'EDS sont présentés dans le *Tableau III-2*. L'élément du substrat (Mg) n'est pas détecté car ce film a une épaisseur importante. Le rapport  $\text{La/Ti} = 0,95$ , valeur qui peut être considérée comme proche de 1 compte tenu de l'incertitude de mesure. On note que la teneur en azote dans l'échantillon est de 12,5 %at. Le ratio O/La est très proche de 3.

Echantillon	Mg (%)	La (%)	Ti (%)	O (%)	N (%)
<b>LTON-3</b>	0	17,5	18,5	51,5	12,5

Tableau III-2. Composition chimique mesurée par EDS du film LTON-3 déposé sur MgO avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sous argon pur et  $T_s = 750^\circ\text{C}$ .

La *Figure III-3* présente le diagramme de diffraction des rayons X du film LTON-3. Les pics de diffraction peuvent tous être indexés selon l'oxyde  $\text{LaTiO}_3$  orthorhombique (Fiche JCPDS 84-1089, Annexe 2), aucune autre phase n'est détectée. On ne note aucune orientation préférentielle sur cet échantillon, qui est donc considéré comme polycristallin. Les intensités des pics sont faibles, peut être en raison d'une température de dépôt relativement faible ( $750^\circ\text{C}$ ) et de la présence d'azote dans le film. Cependant, comme l'oxyde  $\text{LaTiO}_3$  et l'oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  cristallisent tous deux dans des mailles perovskites pratiquement identiques ( $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , JCPDS 48-1230, Annexe 4), il n'est pas à exclure que quelques pics observés correspondent à l'oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . Le film serait alors un mélange de  $\text{LaTiO}_3$  et  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  ; ceci pourrait expliquer sa teneur en azote relativement élevée (12,5 %).

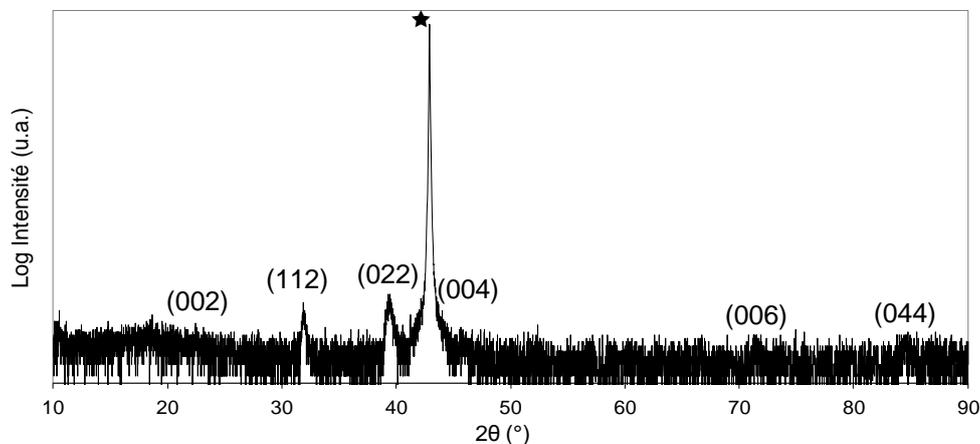


Figure III-3. Diagramme de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  du film LTON-3 déposé sur MgO avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sous argon pur et  $T_s = 750^\circ\text{C}$  (★substrat).

Nous avons procédé à des recuits sous air à 800°C, 1000°C et 1100°C de l'échantillon LTON-3 afin de tester sa stabilité. A 800°C, la couche est devenue blanche (Figure III-4a) ; le film montre une transmittance élevée dans le domaine visible (Figure III-4b). Le composé  $\text{LaTiO}_3$  constituant totalement ou partiellement le film LTON-3 n'est donc pas stable à 800°C sous air.

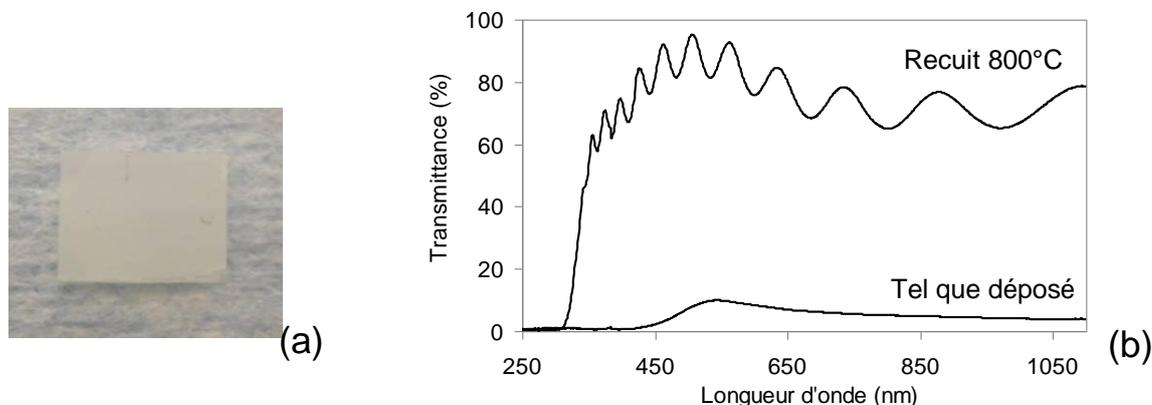


Figure III-4. a) Film LTON-3 après un recuit de 800°C sous air, b) spectre de transmittance du film LTON-3 avant et après le recuit à 800°C sous air.

La Figure III-5 montre les diagrammes de diffraction des rayons X avant et après recuits. On constate qu'à 800°C, les pics associés à la phase  $\text{LaTiO}_3$  ne sont plus détectables. A 1000°C, on voit apparaître de très faibles pics, tous indexables selon le composé perovskite  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinique (Fiche JCPDS 81-1066, Annexe 3). Les diagrammes réalisés après recuits à 1000°C et 1100°C sont identiques.

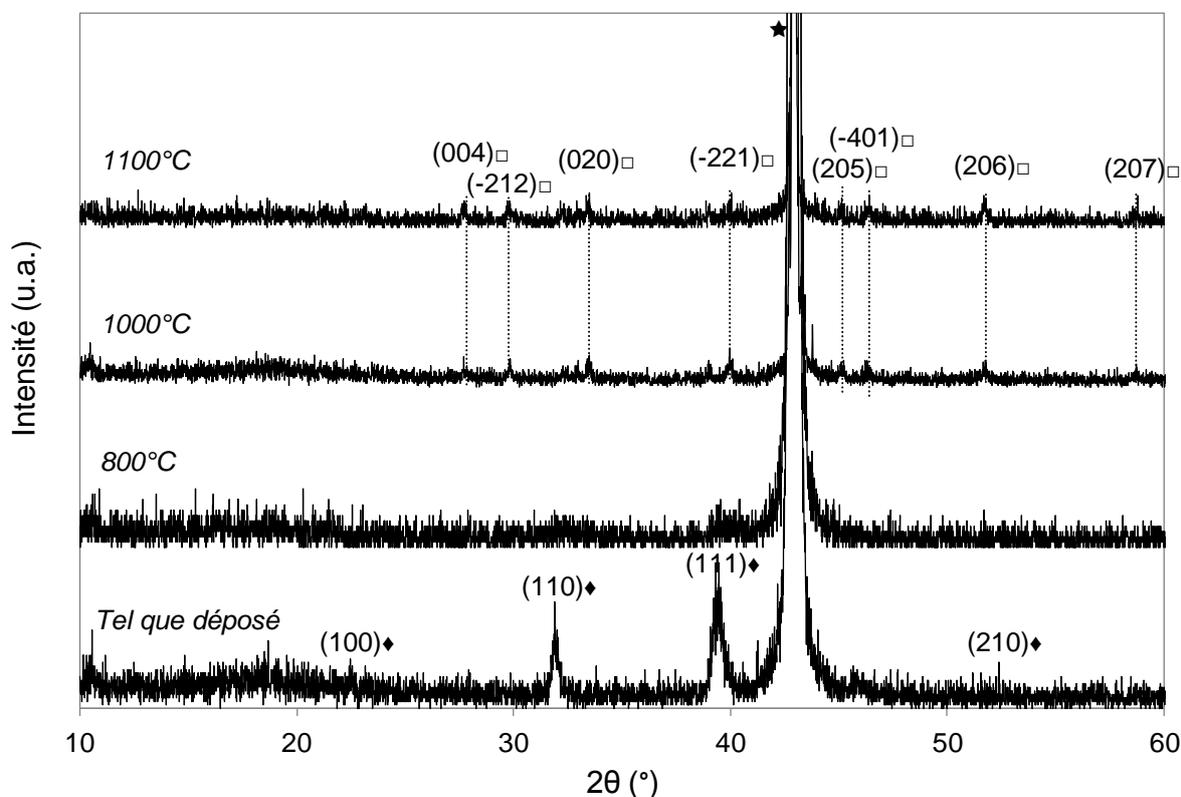
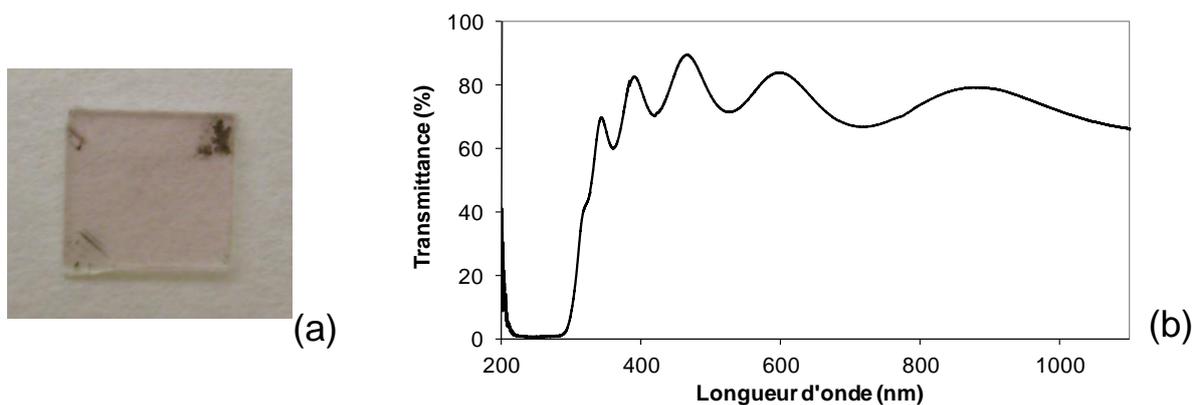


Figure III-5. Diagrammes de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  du film LTON-3 avant et après recuits à 800°C, 1000°C et 1100°C (★substrat, ♦ $\text{LaTiO}_3$ , □ $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ).

L'ensemble des caractérisations de l'échantillon LTON-3 nous amène à l'identifier comme un film contenant de l'oxyde  $\text{LaTiO}_3$ . La présence du composé oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  peut être envisagée. Le film présente une couleur noire et est conducteur électrique. Il est instable à haute température, s'oxydant sous air pour conduire à l'oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinique.

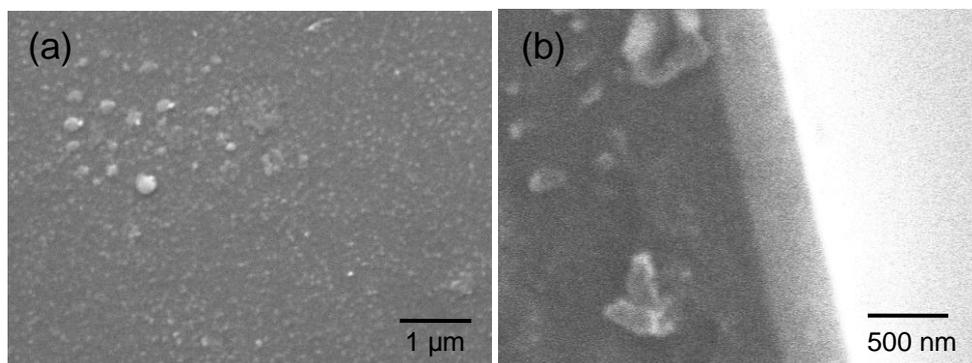
## I-2. Films $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ obtenus avec la cible $\text{LaTiO}_2\text{N}$ sous Ar + $\text{H}_2\text{O}$

L'échantillon LTON-4 est déposé à  $T_s = 750^\circ\text{C}$  sous argon en présence de vapeur d'eau résiduelle. La *Figure III-6a* montre que cet échantillon est transparent, ce qui est attesté par la courbe de transmittance optique présentée en *Figure III-6b*. Le band gap optique est  $E_g = 4,1$  eV. La mesure de résistance électrique sous pointes donne une résistance très élevée, hors de la gamme de mesure de l'appareil ( $> 20\text{M}\Omega$ ). Ceci est caractéristique d'un composé isolant électrique.



*Figure III-6. Film LTON-4 déposé sur MgO avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sous argon +  $\text{H}_2\text{O}$  et  $T_s = 750^\circ\text{C}$  : (a) photographie de l'échantillon, (b) spectre de transmittance.*

L'observation de la morphologie au MEB (*Figure III-7*) montre que le film a une surface assez lisse. L'épaisseur mesurée de LTON-4 est de 380 nm, ce qui correspond à une vitesse de dépôt de 63 nm/h.



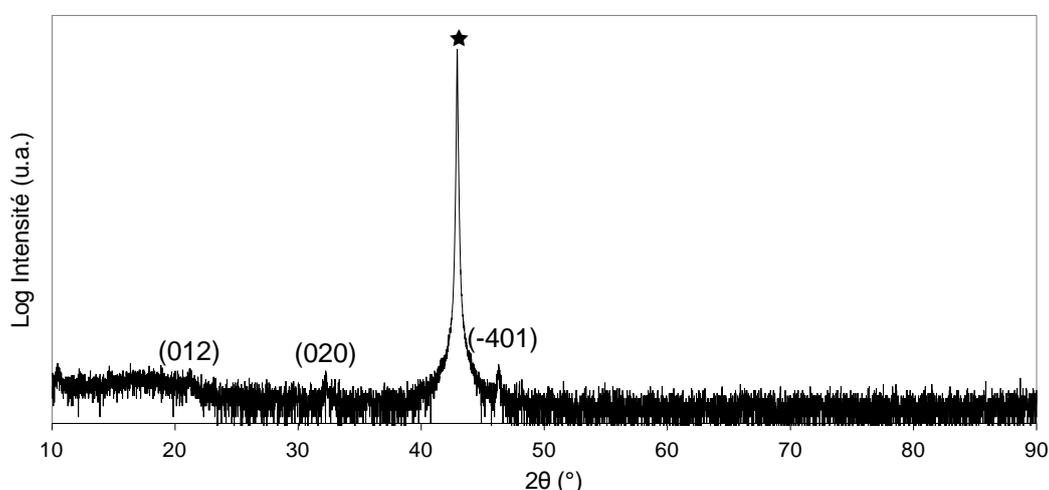
*Figure III-7. Morphologies de la surface (a) et de la tranche (b) observées par microscopie électronique à balayage du film LTON-4 déposé sur MgO avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sous argon +  $\text{H}_2\text{O}$  et  $T_s = 750^\circ\text{C}$ .*

Les résultats d'EDS sont présentés dans le *Tableau III-3*. L'élément du substrat (Mg) n'est pas détecté. Le ratio La/Ti = 1,0. On note que l'échantillon LTON-4 ne contient pas d'azote. Le ratio O/La est beaucoup plus élevé que celui de l'échantillon LTON-3.

Echantillon	Mg (%)	La (%)	Ti (%)	O (%)	N (%)
<b>LTON-4</b>	0	13,5	13,5	73	0

*Tableau III-3. Composition chimique mesurée par EDS du film LTON-4 déposé sur MgO avec la cible LaTiO<sub>2</sub>N sous argon + H<sub>2</sub>O et T<sub>s</sub> = 750°C.*

D'après les diagrammes de diffraction des rayons X (*Figure III-8*), LTON-4 est polycristallin et les pics détectés correspondent à ceux du composé perovskite oxyde La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en maille monoclinique. Les pics sont très peu intenses. Aucune autre phase n'est détectée.



*Figure III-8. Diagrammes de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  du film LTON-4 déposé sur MgO avec la cible LaTiO<sub>2</sub>N sous argon + H<sub>2</sub>O et T<sub>s</sub> = 750°C (★ substrat).*

A partir des résultats de caractérisation, l'échantillon LTON-4 est identifié comme le composé La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, de maille monoclinique. La couche est transparente et isolante.

### **I-3. Films LaTiO<sub>2</sub>N obtenus avec la cible LaTiO<sub>2</sub>N sous Ar + N<sub>2</sub>**

L'échantillon LTON-5 a été déposé sous un mélange 90 % argon et 10 % azote à T<sub>s</sub> = 750°C. Cet échantillon présente une couleur orange (*Figure III-9a*). La transmittance de LTON-5 présentée en *Figure III-9b* montre que le film absorbe dans le domaine visible, majoritairement dans le bleu ce qui explique sa couleur orange. Le band gap optique calculé est de 2,4 eV. La résistance électrique sous pointes est supérieure à la gamme de mesure de l'appareil ; le composé peut être considéré comme isolant.

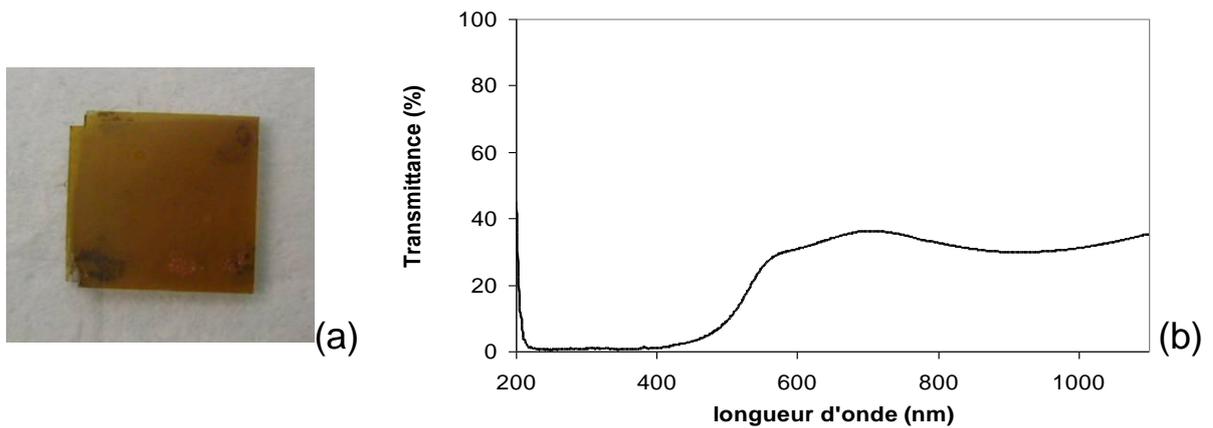


Figure III-9. Film LTON-5 déposé sur MgO avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sous 90 % argon + 10 %  $\text{N}_2$  et  $T_S = 750^\circ\text{C}$  : (a) photographie de l'échantillon, (b) spectre de transmittance.

La Figure III-10 montre la morphologie de la surface et de la tranche de l'échantillon LTON-5. Le film présente des grains de taille inhomogène. On observe également des bulles (indiquées par des flèches), signe d'un détachement du film sur le substrat. L'épaisseur de l'échantillon est de 280 nm, ce qui donne une vitesse de dépôt de 47 nm/h.

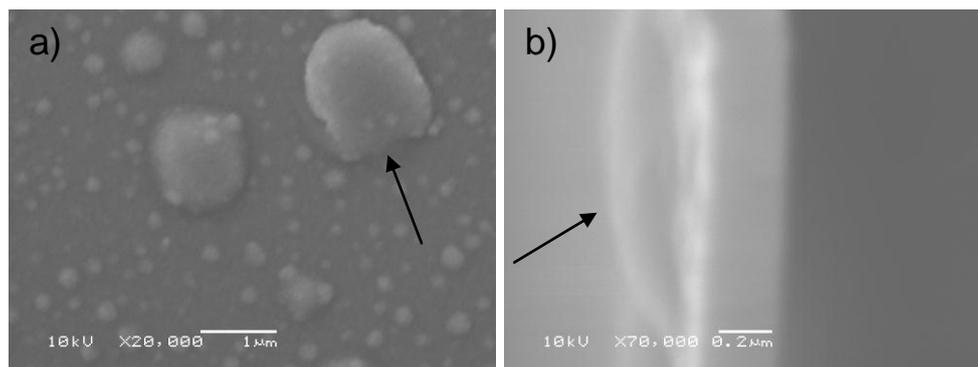


Figure III-10. Morphologies de la surface (a) et de la tranche (b) observées par microscopie électronique à balayage du film LTON-5 déposé sur MgO avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sous 10 %  $\text{N}_2$  et  $T_S = 750^\circ\text{C}$ .

Les résultats d'EDS sont présentés dans le *Tableau III-4*. L'élément Mg est détecté en raison d'une faible épaisseur du film. Le ratio La/Ti (0,96) est proche de 1. Le ratio N/La = 1,2, ce qui est proche de la valeur théorique du composé  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . Cependant, comparativement au lanthane ou au titane, la teneur atomique en azote de 19,9% peut signifier un faible excès d'azote dans la couche. Le ratio O/La ne peut être donné en raison de la contribution du substrat oxyde.

Echantillon	Mg (%)	La (%)	Ti (%)	O (%)	N (%)
<b>LTON-5</b>	5,0	16,4	17	41,7	19,9

Tableau III-4. Composition chimique mesurée par EDS du film LTON-5 déposé sur MgO avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sous 10 %  $\text{N}_2$  et  $T_S = 750^\circ\text{C}$ .

La Figure III-11 présente le diagramme de diffraction de rayons X de LTON-5. On identifie clairement les pics de diffraction à l'oxy-nitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  quadratique. Le film est polycristallin sur le substrat MgO(001). Aucune autre phase n'est détectée.

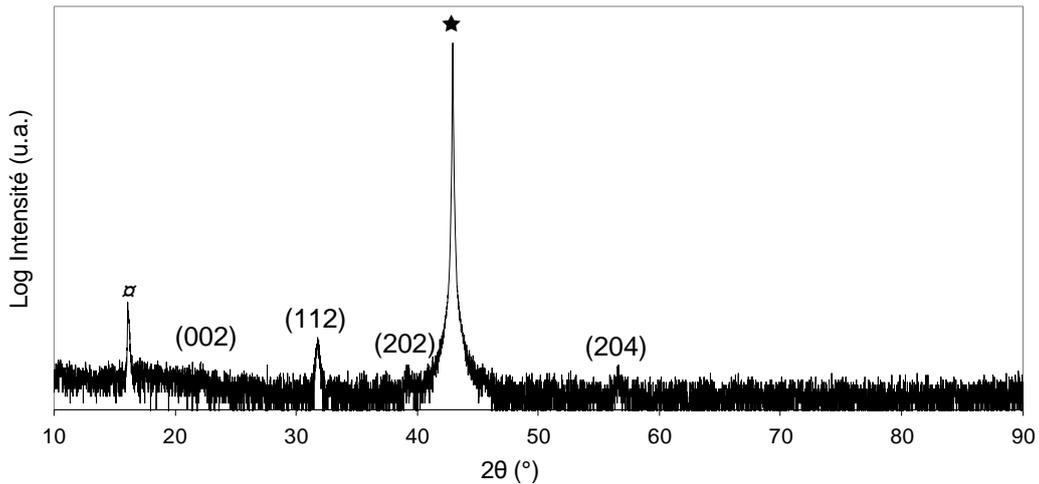


Figure III-11. Diagrammes de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  du film LTON-5 déposé sur MgO avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sous 90 % argon + 10 %  $\text{N}_2$  et  $T_S = 750^\circ\text{C}$  (★ substrat, □ porte-échantillon).

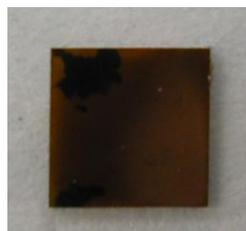
Les différentes caractérisations attestent que le film déposé avec  $\text{N}_2$  correspond au composé  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . La présence d'un début de détérioration du film, visible au travers des bulles sur la surface de l'échantillon, montre que la température de dépôt utilisée ( $T_S = 750^\circ\text{C}$ ) est peut-être trop élevée.

## I-4. Effet du taux de $\text{N}_2$ dans le gaz de pulvérisation sur les films $\text{LaTiO}_2\text{N}$

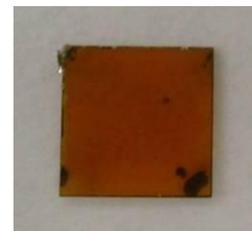
Pour cette série, nous déposons les couches sur le substrat  $\text{SrTiO}_3$  en faisant varier le taux d'azote dans le plasma de 5 à 25 % (Tableau III-1).  $\text{SrTiO}_3$  est préféré à MgO car il présente un désaccord de maille avec  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  beaucoup plus faible (+0,6 %) que MgO (- 6,0 %) et permet une meilleure cristallisation. Les films sont présentés en Figure III-12. Ils ont tous une couleur orange ou marron, signature de l'oxynitride.



LTON-6  
5 %  $\text{N}_2$



LTON-7  
10 %  $\text{N}_2$



LTON-8  
25 %  $\text{N}_2$

Figure III-12. Photos des échantillons LTON-6, -7, -8 de la série de dépôts avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  en environnement azoté et  $T_S = 750^\circ\text{C}$  (les taches noires correspondent à la colle de laque d'argent au dos des substrats).

L'observation de la morphologie des couches au MEB (Figure III-13) montre que les surfaces des couches sont généralement très lisses, avec des petits grains.

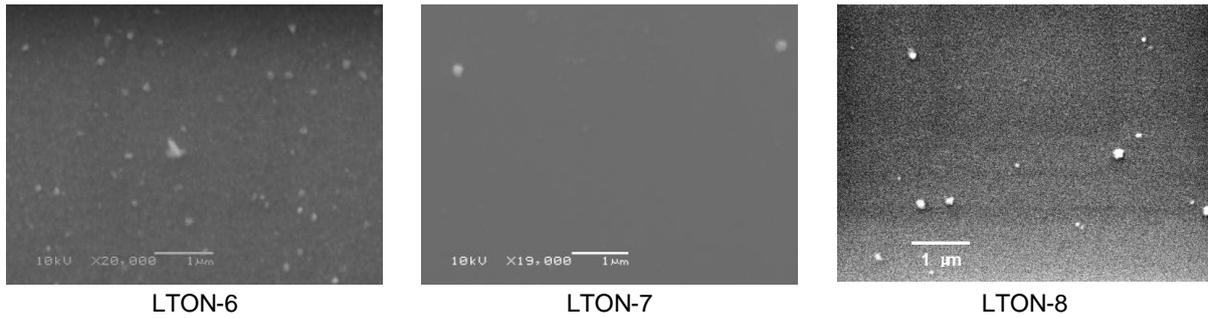


Figure III-13. Morphologie de la surface observée par microscopie électronique à balayage des échantillons LTON-6,-7,-8 de la série de dépôts avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  en environnement azoté et  $T_S = 750^\circ\text{C}$ .

Les résultats de composition chimique (Tableau III-6) montrent que le strontium est très peu détecté car le film est assez épais. On constate que l'augmentation du pourcentage d'azote dans le plasma conduit à une légère augmentation de la teneur en azote des couches, mais que les valeurs se situent toutes autour de 20 %. Le film LTON-8 déposé avec 25 %  $\text{N}_2$  présente un faible excès en azote par rapport à la composition nominale  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .

Echantillon	% $\text{N}_2$	Sr (%)	La (%)	Ti (%)	O (%)	N (%)
LTON-6	5	2	17	18	44	19
LTON-7	10	2	16	19	43	20
LTON-8	25	2	17	17	40	24

Tableau III-6. Composition chimique mesurée par EDS des couches de la série de dépôts avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  en environnement azoté et  $T_S = 750^\circ\text{C}$ .

Les diagrammes de diffraction de rayons X (Figure III-14) permettent d'identifier les films comme l'oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . L'indexation des pics correspond aux plans  $(00\ell)$ , ce qui dénote une orientation selon l'axe  $\bar{c}$  du composé oxynitride. Cependant, le film LTON-8 déposé avec 5 %  $\text{N}_2$  présente une plus faible intensité des pics  $(00\ell)$  que les deux autres films, avec l'existence d'un pic  $(112)$ , que l'on peut associer à une contribution polycristalline.

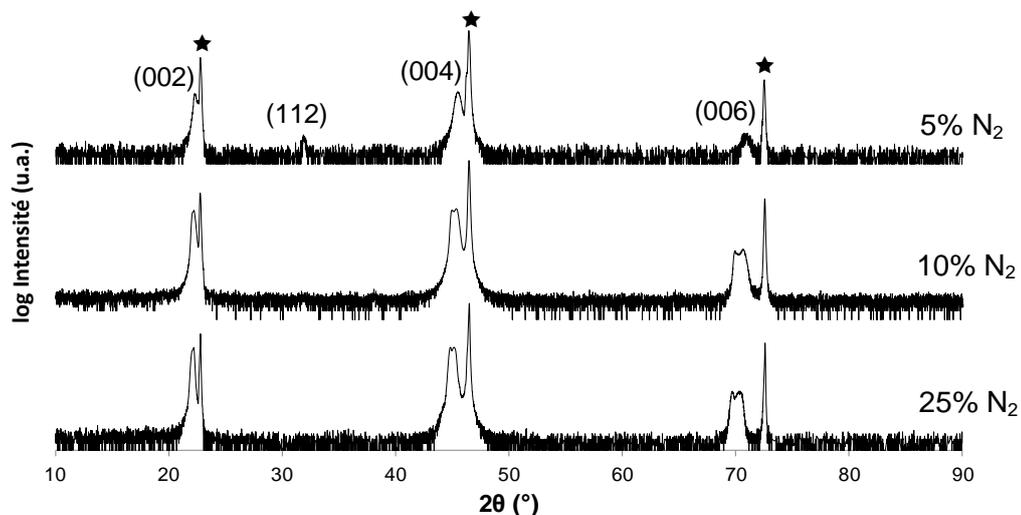


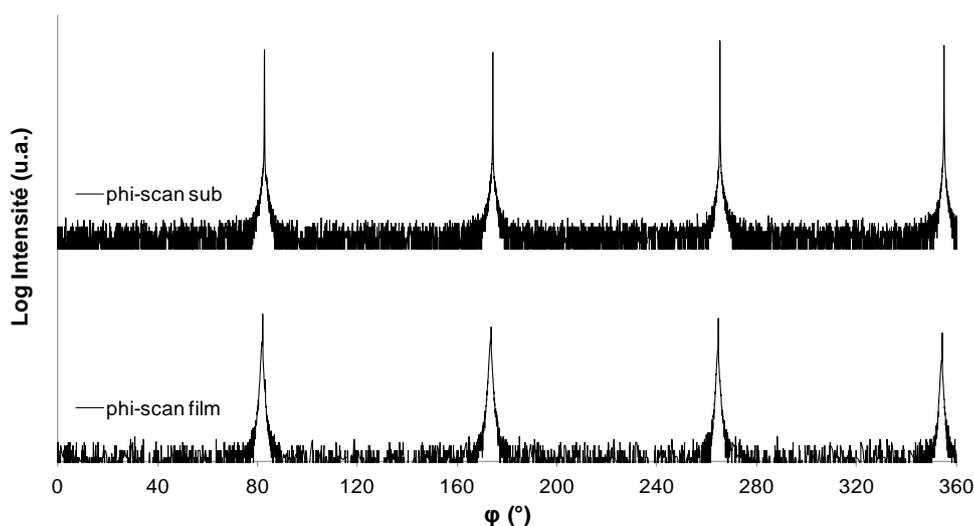
Figure III-14. Diagrammes de diffraction de rayons X  $\theta$ - $2\theta$  des échantillons LTON-6,-7,-8 de la série de dépôts avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  en environnement azoté et  $T_S = 750^\circ\text{C}$  (★ substrat).

L'épitaxie des films  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  déposés sur  $\text{SrTiO}_3$  (001) est vérifiée par diffraction des rayons X en mode balayage en  $\varphi$ . Pour cette analyse, nous supposons que la maille cristalline quadratique du composé  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  peut être modélisée par une maille pseudo-cubique tournée de  $45^\circ$  dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ , avec les paramètres :

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

A l'angle  $\chi = 0$ , tous les films montrent une orientation  $\bar{c}$  ; les plans cristallographiques  $\{00\ell\}$  du film sont alignés avec les plans  $\{00\ell\}$  du substrat. Si on bascule l'échantillon d'un angle  $\chi = 45^\circ$ , on amène les plans  $\{110\}_{\text{pc}}$  du film en position verticale si le film est épitéxié. En balayant l'angle  $\varphi$  de  $0^\circ$  à  $360^\circ$ , l'axe  $[110]_{\text{pc}}$  se retrouve alors 4 fois en position de diffraction, ce qui donne lieu à 4 pics intenses de diffraction. Si le film n'est pas épitéxié, un fond continu de faible intensité est observé.

Quatre pics intenses en balayage en  $\varphi$  à  $\chi = 45^\circ$  sont obtenus sur tous les films  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  déposés sur substrat  $\text{SrTiO}_3$  (par exemple, film LTON-8, *Figure III-15*). Les films  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sont donc épitéxiés (00 $\ell$ ) sur substrat  $\text{SrTiO}_3$  (001).



*Figure III-15. Diagrammes de diffraction de rayons X en balayage en  $\varphi$  de la couche LTON-8 déposée sur  $\text{SrTiO}_3$  (001) avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sous 25 %  $\text{N}_2$  et  $T_S = 750^\circ\text{C}$  (pôle (110) du  $\text{SrTiO}_3$  à  $2\theta = 32,420^\circ$  et  $\chi = 44,02^\circ$  ; pôle (112) de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  à  $2\theta = 31,896^\circ$  et  $\chi = 45,42^\circ$ ).*

Par ailleurs, en mode  $\theta-2\theta$  à  $\chi = 0^\circ$ , on note que les échantillons LTON-7 (10%  $\text{N}_2$ ) et LTON-8 (25%  $\text{N}_2$ ) présentent des doubles voire des triples pics de diffraction (*Figure III-16*). Ces pics sont considérés comme appartenant à la même phase  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  car leurs niveaux d'intensité sont similaires et leurs positions angulaires ne correspondent pas aux différentes phases d'oxyde  $\text{LaTiO}_{3+\delta}$  répertoriées. Nous proposons que ces pics multiples correspondent à une structure bicouche (ou tricouche) [2] : une couche  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  contrainte reposant directement sur le substrat et une couche  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  relaxée en surface.

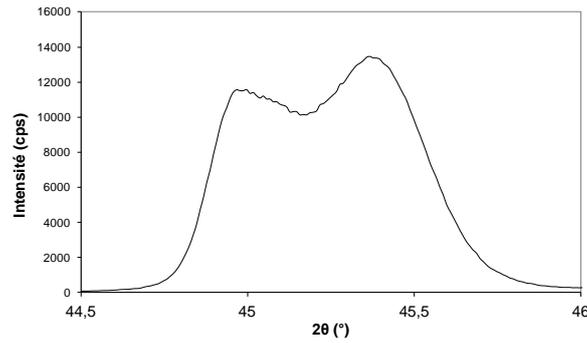


Figure III-16. Doubles pics de diffraction des rayons X de la couche LTON-7 déposée sur  $\text{SrTiO}_3$  avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sous 10 %  $\text{N}_2$  et  $T_S = 750^\circ\text{C}$ .

A partir de l'acquisition du diffractogramme  $\theta$ - $2\theta$  enregistré à  $\chi = 45^\circ$  du film LTON-7 (Figure III-17), nous avons calculé les paramètres de maille des deux sous-couches pour cet échantillon (Tableau III-7). Nous trouvons pour la sous-couche d'angle  $2\theta$  supérieur :  $a = 5,52 \text{ \AA}$  et  $c = 8,07 \text{ \AA}$  (la maille est quadratique). En comparant aux valeurs de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  poudre ( $a = 5,578 \text{ \AA}$  et  $c = 7,888 \text{ \AA}$ ), nous pouvons dire que cette couche est contrainte : en compression dans le plan ( $\vec{a}, \vec{b}$ ) avec un rétrécissement de  $a$  et en extension selon l'axe d'orientation avec un allongement de  $c$ . La variation de volume ( $\Delta V/V$ ) de la maille est faible, égale à 0,19 %. Pour la sous-couche de  $2\theta$  inférieur, nous trouvons  $a = 5,57 \text{ \AA}$  et  $c = 8,01 \text{ \AA}$ . La valeur du paramètre  $a$  est très proche de celle de la référence, avec un  $c$  légèrement supérieur. La variation du volume associé est de + 1,25 %, ce qui empêche de considérer cette sous-couche comme complètement relaxée.

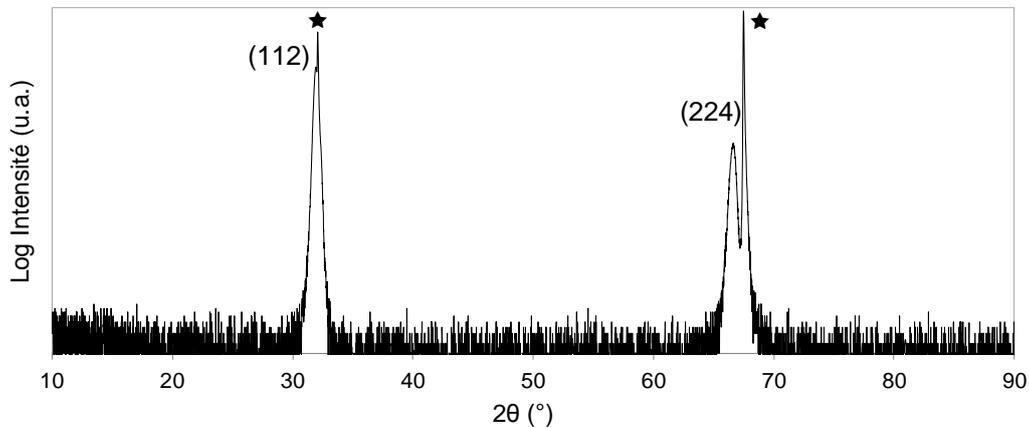


Figure III-17. Diagramme de diffraction de rayons X  $\theta$ - $2\theta$  à  $\chi = 45,420^\circ$  pour la couche LTON-7 déposée sur  $\text{SrTiO}_3$  avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sous 90 %  $\text{Ar} + 10 \text{ \% } \text{N}_2$  et  $T_S = 750^\circ\text{C}$  (★ substrat).

$\text{SrTiO}_3$ cubique	$a = 3,905 \text{ \AA} ; a \times \sqrt{2} = 5,522 \text{ \AA}$		
<b><math>\text{LaTiO}_2\text{N}</math></b>	$2\theta$ (°)	$c$ (Å)	$a$ (Å)
$\text{LaTiO}_2\text{N}$ (JCPDS 48-1230)	45,985	7,888	5,578
Sous-couche relaxée	45,250	8,01	5,57
Sous-couche contrainte	44,890	8,07	5,52

Tableau III-7. Paramètres de maille pour  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  théorique et pour les sous-couches du film LTON-7 déposé sur  $\text{SrTiO}_3$  avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sous 10 %  $\text{N}_2$  et  $T_S = 750^\circ\text{C}$ .

## I-5. Discussion

### I-5.1. Effet de l'eau résiduelle

Fabriqués avec les mêmes paramètres de dépôt, les films déposés sous argon pur (LTON-3) et sous mélange de gaz Ar + H<sub>2</sub>O (LTON-4) correspondent à deux phases avec des caractéristiques complètement différentes, respectivement LaTiO<sub>3</sub> et La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

La *Figure III-18* montre deux photos de la cible avant et après le dépôt de LTON-3. On constate que la pulvérisation sous argon pur a noirci la surface de la cible, ce qui correspondrait à la formation de LaTiO<sub>3</sub> en surface de la cible. Dans la cible initiale, la seule phase existante est LaTiO<sub>2</sub>N dans laquelle le titane est présent au degré d'oxydation +IV. LaTiO<sub>3</sub> est un composé pour lequel la valence du titane est +III. La surface de la cible a donc subi une réduction chimique qui l'a fait passer du composé LaTiO<sub>2</sub>N (Ti<sup>4+</sup>) au composé LaTiO<sub>3</sub> (Ti<sup>3+</sup>). Si la réaction est partielle, la surface de la cible contient à la fois les deux composés et peut conduire à leur co-dépôt, comme cela a été suggéré dans le paragraphe I-2.1.



*Figure III-18. Photos de la cible avant (à gauche) et après (droite) pulvérisation sous argon pur du film LTON-3.*

Après « chargement » de la cible en H<sub>2</sub>O (ouverture de l'enceinte) et en pulvérisation sous argon, le film déposé est transparent et correspond à la phase La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dont la valence du titane est +IV. Dans ce cas, il n'y a pas de réduction de la surface de la cible. Nous n'avons pas vérifié l'état de la cible après dépôt sous H<sub>2</sub>O résiduelle. N'ayant pas accès à la visualisation de la cible pendant ce dépôt, nous ne pouvons dire si la synthèse de films La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> procède de la formation de ce composé en surface de la cible ou s'il est formé uniquement sur le substrat.

L'évolution d'une cible LaTiO<sub>2</sub>N à une cible LaTiO<sub>3</sub> en surface s'effectue graduellement, et elle est irréversible sous argon pur. Nos essais montrent que, une fois la cible réduite, il n'est plus possible d'obtenir le film transparent La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> quels que soient les paramètres de dépôt. La seule solution est de pulvériser la cible sous un mélange Ar + N<sub>2</sub> pour lui redonner son état initial LaTiO<sub>2</sub>N, ouvrir l'enceinte afin de charger la cible en H<sub>2</sub>O, procéder à un pompage court de l'enceinte et effectuer le dépôt sous argon. Cependant, après quelques heures de dépôt, il n'y a plus d'eau résiduelle dans la cible et sous argon les dépôts deviennent noirs avec la réduction surfacique de la cible conduisant à LaTiO<sub>3</sub>. Cela signifie que dans un environnement sec, nous ne pouvons obtenir que deux types de films : film oxynitride LaTiO<sub>2</sub>N ou film oxyde noir LaTiO<sub>3</sub>. Dans le cas contraire, s'il existe de l'eau

résiduelle dans le bâti, la pression partielle de  $H_2O$  est assez élevée pour constituer une source d'oxygène et produire des films transparents  $La_2Ti_2O_7$ .

Cet effet de l'eau résiduelle sur le dépôt de films minces se retrouve dans la littérature. Après introduction de gaz  $H_2O$ , le changement de cristallisation et/ou de phase est en effet reporté par E. Wallin sur des films minces d' $Al_2O_3$  déposés par pulvérisation sous une pression totale de 0,33 Pa [3]. Lors d'une introduction d' $H_2O$  avec une pression partielle de 1 mPa, un changement d'alumine- $\alpha$  en mélange alumine- $\alpha$  + alumine- $\gamma$  est observé.

En utilisant l'eau comme gaz réactif, J.-M. Chappé a déposé par pulvérisation cathodique des couches minces d'oxynitride de titane  $TiO_xN_y$  [4]. L'influence de la pression partielle d'eau sur la cristallisation, la composition et les caractéristiques optiques des films a été étudiée. En composition, lorsqu'il augmente la pression partielle d'eau, il observe une forte augmentation de l'élément oxygène dans le film et une diminution de l'azote (Figure III-19). Ces résultats sont corroborés par des mesures de transmittance optique UV-visible (Figure III-20) ; elles montrent que l'augmentation de la pression partielle d'eau permet une transition d'un composé de type métallique à semiconducteur. Cette transition est vérifiée par mesures électriques.

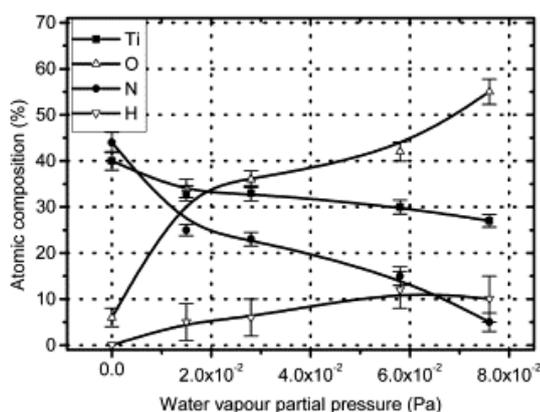


Figure III-19. Influence de la pression partielle d'eau sur la composition chimique de films  $TiO_xN_y$  [4].

Il est à noter que les spectres de transmittance des films oxydes LTON-3 ( $LaTiO_3$ ) et LTON-4 ( $La_2Ti_2O_7$ ) présentent des similitudes flagrantes avec ceux des films  $TiO_xN_y$ . (Figure III-21).

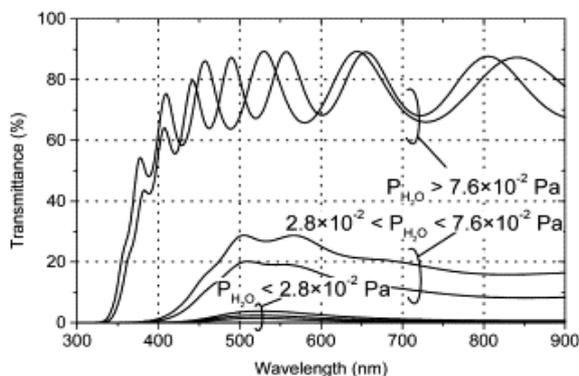


Figure III-20. Spectre de transmittance de  $TiO_xN_y$  déposés sur substrat de verre [4].

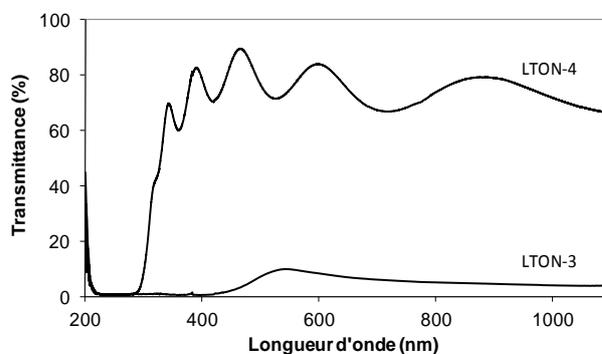


Figure III-21. Spectres de transmittance des films LTON-3 et LTON-4 déposés sur  $MgO$  sous argon pur et sous  $Ar+H_2O$ .

## I-5.2. Effet du gaz N<sub>2</sub>

Pour la série de dépôts réalisés en environnement azoté, on constate que l'existence de N<sub>2</sub> dans le gaz réactif mène toujours à la phase LaTiO<sub>2</sub>N avec parfois un faible excès d'azote dans le film. Pour essayer de diminuer la teneur en azote des films, comme cela avait été le cas lors de l'étude de A. Ziani [5], nous avons effectué deux dépôts avec 1,3 % N<sub>2</sub> et 2,6 % N<sub>2</sub> dans le plasma. Les teneurs en azote des films sont alors respectivement de 20,0 % et 19,0 %at. Si on trace la courbe de la teneur en azote du film en fonction du pourcentage N<sub>2</sub> dans le plasma (*Figure III-22*), on voit qu'une fois le gaz N<sub>2</sub> présent dans le plasma, quelle que soit sa quantité, la teneur en azote du film reste proche de 20 %. La diminution du pourcentage d'azote dans le plasma ne permet donc pas de diminuer la teneur en azote dans le film. A 0 % N<sub>2</sub> et sans H<sub>2</sub>O dans le bâti, on obtient un film noir (LTON-3) contenant 12,5% d'azote, que nous avons identifié comme LaTiO<sub>3</sub>. A 0 % N<sub>2</sub> et en présence d'eau résiduelle, on obtient un film transparent (LTON-4) ne contenant pas d'azote, identifié comme étant La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Les dépôts présentent un changement brutal de nature entre oxyde LaTiO<sub>3</sub> ou La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et oxynitride LaTiO<sub>2</sub>N ; il n'est donc pas possible de déposer des couches peu nitrurées.

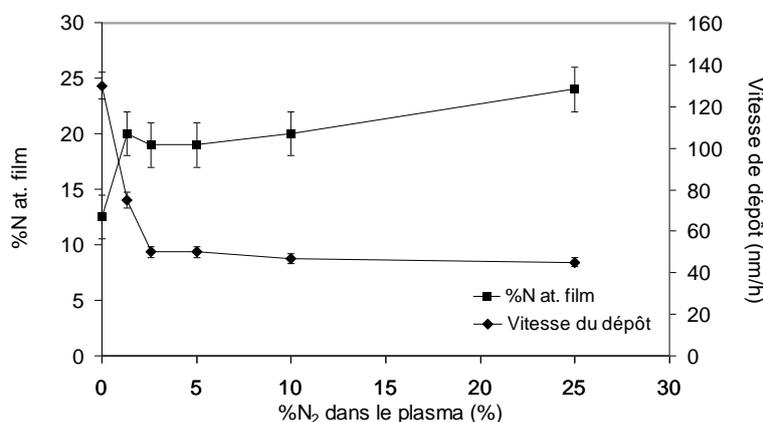


Figure III-22. Teneur en azote et vitesse de dépôt en fonction du taux de N<sub>2</sub> dans le plasma des couches de la série de dépôts avec la cible LaTiO<sub>2</sub>N en environnement azoté et T<sub>S</sub> = 750°C.

Le taux de N<sub>2</sub> dans le plasma influence également la vitesse de dépôt (*Figure III-22*). Quand on dépose le film LTON-3 sans N<sub>2</sub> dans le plasma, la vitesse de dépôt est de 131 nm/h. Lorsqu'on dépose avec N<sub>2</sub>, nous constatons que la vitesse chute brutalement quand le taux de N<sub>2</sub> augmente de 0 % à 2,6 %, puis diminue légèrement de 2,6 %N<sub>2</sub> à 25 %N<sub>2</sub>. On remarque que la chute de la vitesse de dépôt coïncide avec la montée de la teneur en azote dans les films.

Ce comportement rappelle « l'empoisonnement » des cibles métalliques sous pulvérisation réactive : la cible évolue d'un état « élémentaire » à un état « composé » pour produire, respectivement, des films métalliques et des films nitrures ou oxydes, semiconducteurs ou isolants [6]. La cible que nous utilisons est déjà multi-éléments (La,Ti,O,N), mais un processus similaire peut être envisagé. Sous argon pur, la cible subit une réduction surfacique qui l'amène à la composition LaTiO<sub>3</sub> et les films produits montrent un comportement métallique ; la vitesse de dépôt est élevée (131 nm/h). Dès que l'azote N<sub>2</sub> est introduit, la cible forme à nouveau le composé LaTiO<sub>2</sub>N et les films oxynitrides produits présentent un comportement semiconducteur ; la vitesse de dépôt est faible (45 nm/h). La

chute de la vitesse de dépôt est sans doute due à un plus faible rendement de pulvérisation des oxy-nitrures semiconducteurs  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  comparativement aux oxydes métalliques  $\text{LaTiO}_3$ . Une fois que la cible est "empoisonnée", i.e. à partir de 2,6 % $\text{N}_2$ , la faible décroissance de la vitesse de dépôt s'explique par la diminution de la quantité d'argon dans le plasma quand la part de  $\text{N}_2$  augmente puisque la pression totale reste constante.

Pour vérifier cette évolution de la teneur en azote en fonction du taux d'azote dans le plasma, nous présentons une série d'échantillons synthétisés pour une caractérisation de la composition chimique par méthode NRA. Ces films ont été déposés dans les mêmes conditions que les films précédemment étudiés ; ils ont une épaisseur de 150 nm, assez faible pour pouvoir séparer la contribution de chaque élément dans le spectre NRA (Tableau III-8). Nous ne disposons pas d'un film déposé sous 0 % $\text{N}_2$  dans les mêmes conditions que le film LTON-3.

	Echantillon	LTON-3	LTON-9	LTON-10	LTON-6	LTON-7	LTON-8
Méthode EDS	% $\text{N}_2$ plasma	0	1,3	2,6	5	10	25
	N (%) film	12,5	20	19	19	20	24
Méthode RBS	Echantillon		LTON-11	LTON-12	LTON-13		
	% $\text{N}_2$ plasma	-	1	2,5	5		-
	N (%) film		21,4	16,8	21,2		

Tableau III-8. Teneur en azote N(%) mesurée par EDS et NRA des couches déposées avec la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en fonction du taux d'azote % $\text{N}_2$  dans le plasma.

La Figure III-23 présente la teneur en azote des films mesurée par EDS et NRA en fonction du pourcentage  $\text{N}_2$  dans le plasma. Une même évolution est observée : la teneur en azote s'élève brutalement dès que l'azote est injecté dans le plasma. La teneur en azote se situe autour de 20 %.

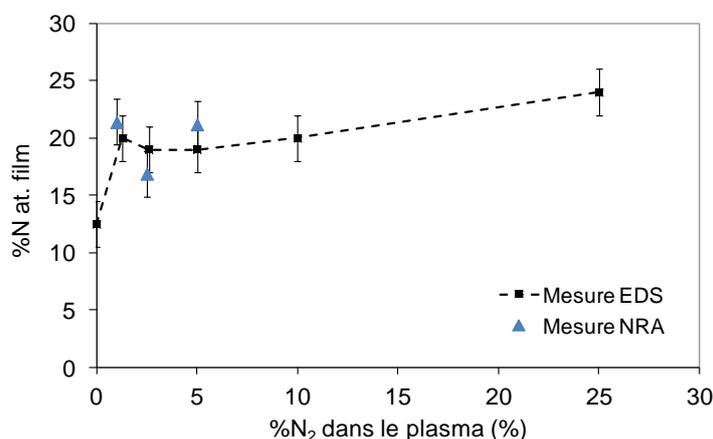


Figure III-23. Teneur en azote mesurée par EDS et RBS des couches de la série de dépôts avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  en fonction du taux de  $\text{N}_2$  dans le plasma.

## I-6. Conclusions

Cette série de dépôts basée sur l'utilisation d'une cible oxy-nitride montre l'influence déterminante de la nature de gaz réactif utilisé quant à la sélection de phase du film produit. Selon la composition

du plasma, trois phases  $\text{LaTiO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  ont été obtenues avec des caractéristiques très différentes. L'effet de l'eau résiduelle en tant que source d'oxygène est démontré. La variation du pourcentage d'azote dans le plasma n'est pas linéairement corrélée à celle de la teneur en azote du film ou de la vitesse du dépôt. Parmi les phases obtenues, seuls les films oxynitrides  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sont épitaxiés sur le substrat  $\text{SrTiO}_3$  (001) et peuvent présenter des sous-couches contraintes et relaxées.

## II. Dépôt de films à partir de la cible $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec différents gaz réactifs

Pour la série de dépôts avec la cible oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , nous présentons tout d'abord 4 échantillons déposés avec différents gaz réactifs : sans (argon pur),  $\text{O}_2$  (25 %),  $\text{H}_2\text{O}$  résiduelle et  $\text{N}_2$  (2 %). Comme nous allons le voir, l'utilisation de ces différents gaz a mené à la formation d'une seule phase oxyde, que nous notons  $\text{LaTiO}$ . Nous présentons ensuite les films oxynitrides  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  déposés avec la cible oxyde sous plasma réactif de  $\text{N}_2$  (50 %). Nous montrons enfin qu'il est possible d'obtenir un mélange de phases quand le dépôt est effectué avec un taux d'azote intermédiaire de 5 %  $\text{N}_2$ .

Pour ces études, tous les échantillons sont déposés sur substrat monocristallin  $\text{MgO}$  (001) et  $\text{SrTiO}_3$  (001) à 800°C. Les conditions de dépôt sont présentées dans le *Tableau III-8*.

Echantillon	Cible	Substrat	$T_s$ (°C)	Gaz réactif	Ep (nm)
LTO-1	$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	MgO	800	Ar	535
LTO-2				25 % $\text{O}_2$	500
LTO-3				$\text{H}_2\text{O}$	565
LTO-4				2 % $\text{N}_2$	590
LTO-5		$\text{SrTiO}_3$		25 % $\text{O}_2$	-
LTO-6		MgO		50 % $\text{N}_2$	240
LTO-7				5 % $\text{N}_2$	330

Tableau III-8. Conditions de dépôt de la série de dépôts avec la cible oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et différents gaz de pulvérisation.

### II-1. Films oxydes $\text{LaTiO}$ obtenus avec la cible $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

#### II-1.1. Transmittance optique des films $\text{LaTiO}$

Les échantillons LTO-1, LTO-2, LTO-3 et LTO-4 sont déposés sur substrat  $\text{MgO}$  respectivement, sous Ar pur, 25%  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  résiduelle et 2%  $\text{N}_2$ . Tous les autres paramètres de dépôt sont identiques. La *Figure III-24* montre les photos des 4 échantillons. Ils sont tous transparents dans le visible.

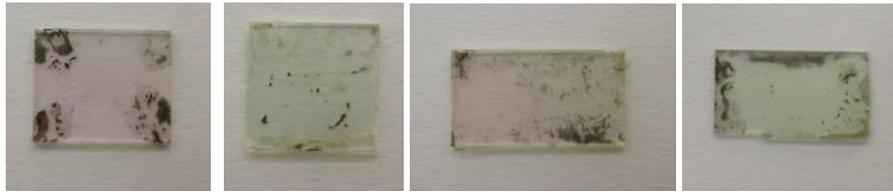


Figure III-24. Photos des films déposés sur MgO avec la cible oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  avec Ar pur (LTO-1), 25% $\text{O}_2$  (LTO-2),  $\text{H}_2\text{O}$  (LTO-3) et 2%  $\text{N}_2$  (LTO-4) à  $T_S = 800^\circ\text{C}$  (les taches noires correspondent à de la laque d'argent au dos des échantillons).

La limite de transmission optique des films se situe autour de 300 nm, dans le domaine UV (Figure III-25). La valeur du band-gap calculé est comprise entre 3,9 et 4,0 eV. Cette dispersion est très faible et peut presque être considérée dans l'erreur du calcul. Le band-gap est proche de des valeurs publiées pour le composé  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  qui s'échelonnent de 3,6 à 4,0 eV [7,8].

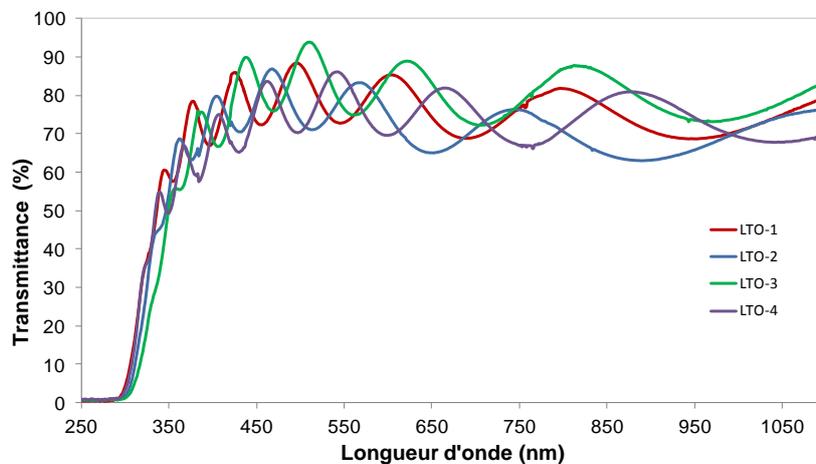


Figure III-25. Spectres de transmittance des films déposés sur MgO avec la cible oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sous argon pur (LTO-1), 25% $\text{O}_2$  (LTO-2),  $\text{H}_2\text{O}$  (LTO-3) et 2%  $\text{N}_2$  (LTO-4) à  $T_S = 800^\circ\text{C}$ .

## II-1.2. Analyse EDS des films $\text{LaTiO}$

Les résultats EDS sont présentés dans le *Tableau III-9*. Aucun film de cette série ne contient d'azote, pas même le film LTO-4 déposé sous 2 % $\text{N}_2$ . Cette valeur n'est pas suffisante pour injecter de l'azote dans le film, soit par nitruration en surface de la cible, soit par le plasma réactif. Le film LTO-3 déposé avec de l'eau résiduelle ne montre aucune singularité particulière. Les films présentent des pourcentages en La, Ti et O très proches. Le ratio La/Ti est en moyenne de 1,13, le ratio O/La de 3,05. Les films sont considérés comme des oxydes et notés  $\text{LaTiO}$ .

Echantillon	Mg (%)	La (%)	Ti (%)	O (%)	N (%)
LTO-1	0	18,9	17,8	63,3	0
LTO-2	0	21,1	18,6	60,3	0
LTO-3	0	20	17,2	62,8	0
LTO-4	0	21	17,8	61,2	0

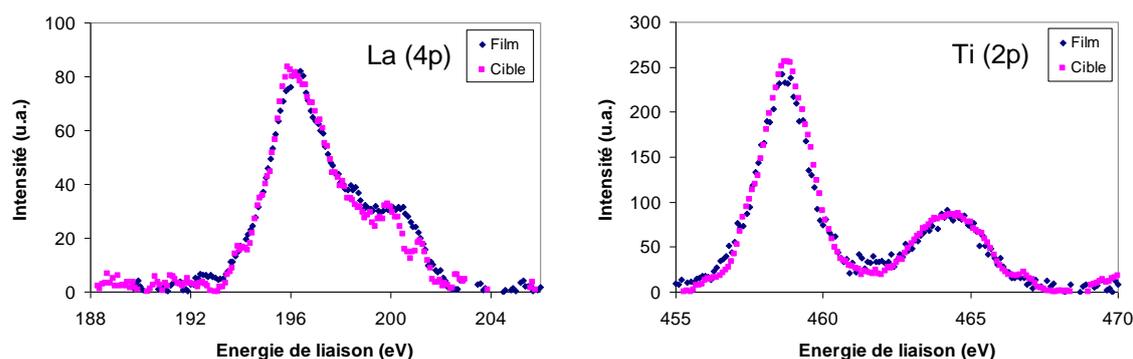
Tableau III-9. Composition chimique mesurée par EDS des films déposés sur MgO avec la cible oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sous argon pur (LTO-1), 25% $\text{O}_2$  (LTO-2),  $\text{H}_2\text{O}$  (LTO-3) et 2%  $\text{N}_2$  (LTO-4) à  $T_S = 800^\circ\text{C}$ .

### II-1.3. Spectrométrie XPS des films *LaTiO*

Des analyses de spectrométrie de photoelectrons induits par rayons X (XPS) ont été menées sur un film oxyde *LaTiO* déposé sur substrat  $\text{LaAlO}_3$  à partir de la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , sous 25 % $\text{O}_2$  et  $T_s = 900^\circ\text{C}$ .

La *Figure III-26* présente les deux contributions des éléments La et Ti. Le lanthane est visible au travers de son pic  $4p_{3/2}$  à 196,5 eV. Le titane présente une contribution 2p avec deux pics  $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$ . Il n'est pas observé d'épaule à droite du pic Ti  $2p_{3/2}$  (énergies les plus basses) qui aurait été caractéristique de l'existence de titane au degré d'oxydation +III ( $\text{Ti}^{3+}$ ). Ce résultat est très important car il signifie que le composé des couches *LaTiO* peut être considéré comme un matériau en  $\text{Ti}^{4+}$ . Cela confirme la couleur blanche (transparente pour les couches minces) et le caractère isolant du composé *LaTiO*.

Des mesures quantitatives des teneurs en lanthane et titane ont été effectuées sur le film *LaTiO* et une référence, la poudre de la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Les deux échantillons montrent un ratio La/Ti identique. La cible ayant été clairement identifiée comme le composé  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , nous concluons que les mesures XPS donnent un ratio La/Ti  $\sim 1$  pour le film *LaTiO*.



*Figure III-26. Spectres XPS d'un film *LaTiO* déposé sur  $\text{LaAlO}_3$  sous 25 % $\text{O}_2$  et  $T_s = 900^\circ\text{C}$ , en comparaison avec les spectres de la cible oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  utilisée.*

### II-1.4. Analyses RBS des films *LaTiO*

Des analyses RBS ont porté sur deux autres échantillons déposés sur substrat monocristallin  $\text{MgO}$  (001) à  $800^\circ\text{C}$  (*Tableau III-11*). La méthode RBS est particulièrement adaptée à l'analyse des éléments lourds, tels La et Ti.

Echantillon	Cible	Substrat	$T_s$ ( $^\circ\text{C}$ )	Gaz réactif	$E_p$ (nm)
LTO-8	$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{MgO}$	800	25 % $\text{O}_2$	290
LTO-9					100

*Tableau III-11. Conditions de dépôt des films LTO-8 et LTO-9 déposés sur  $\text{MgO}$  avec la cible oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sous 25 % $\text{O}_2$  et  $T_s = 800^\circ\text{C}$ .*

La *Figure II-27* montre les diagrammes RBS simulé (en bleu) et mesuré (en rouge) des deux

couches. La simulation donne un rapport La/Ti = 0,82 pour LTO-8 et La/Ti = 0,74 pour LTO-9, ce qui dénote une sous-stœchiométrie en lanthane des deux échantillons. La simulation est plus fiable pour le film LTO-9 que pour LTO-8 car il possède une épaisseur plus faible, propice à une bonne déconvolution des différentes contributions atomiques. On relève la présence d'une couche de palladium (Pd) et d'or (Au) sur LTO-8, due à une métallisation de l'échantillon pour une analyse antérieure au MEB.

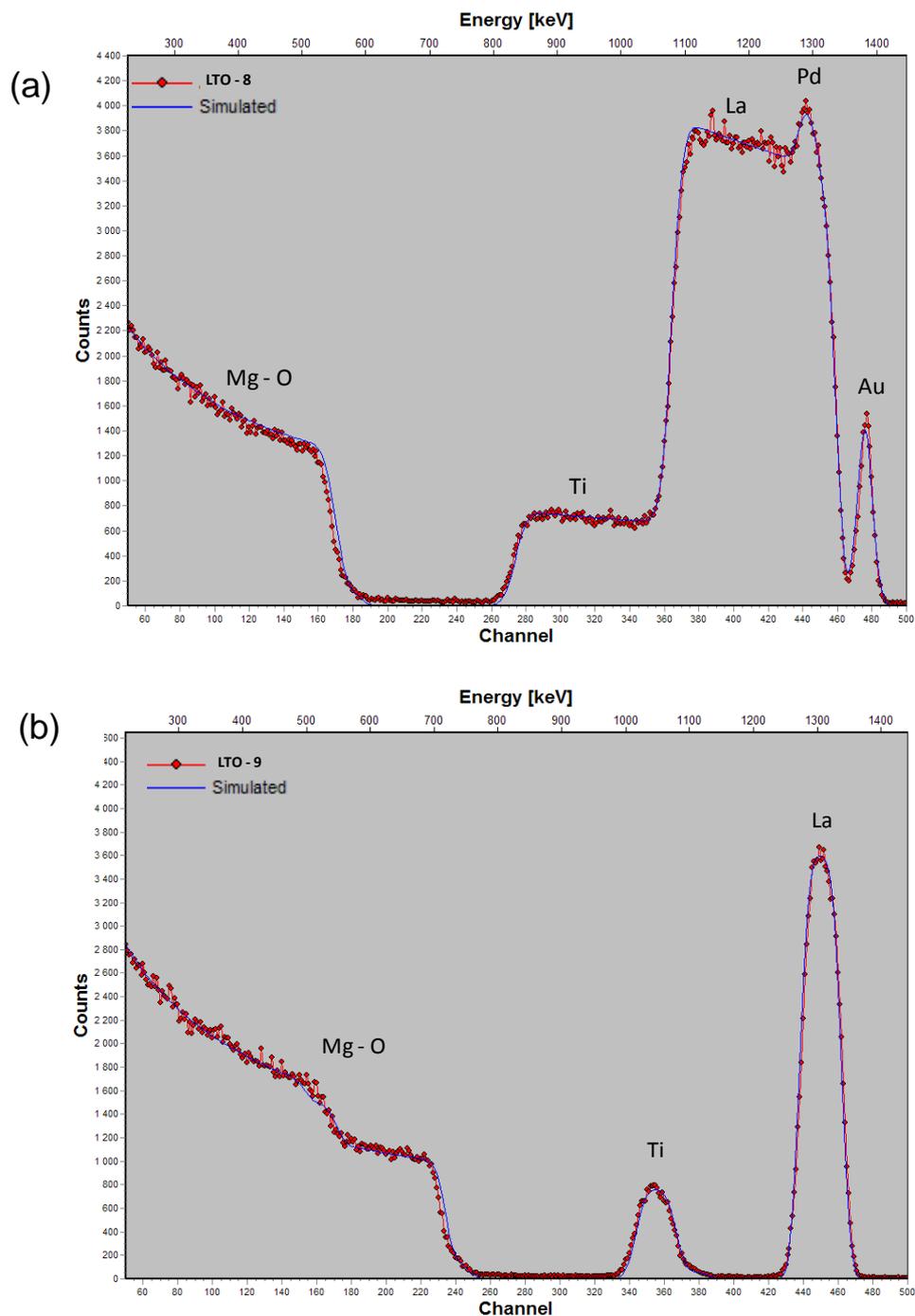
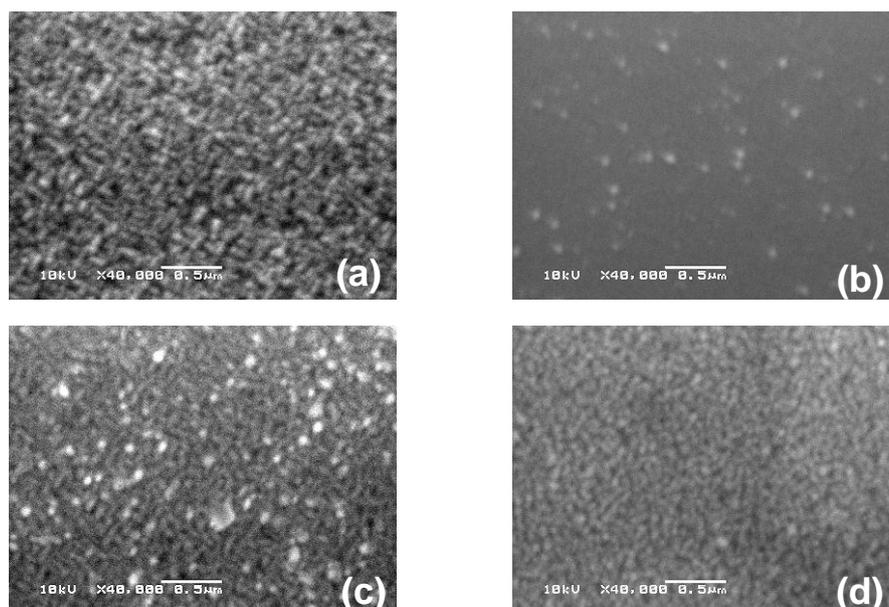


Figure III-27. Spectres RBS mesurés (rouge et points) et simulé (bleu et continu) des films (a) LTO-8, (b) LTO-9 déposés avec la cible oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sur MgO sous 25 % $\text{O}_2$  et  $T_S = 800^\circ\text{C}$ .

## II-1.5. Morphologie des films *LaTiO*

Les morphologies de surface des films LTO-1 à LTO-4 sont présentées dans la *Figure III-28*. On note que toutes les surfaces de film sont lisses. L'échantillon LTO-1 montre des grains allongés et croisés. Cela pourrait signifier une croissance du film suivant certains axes cristallins privilégiés. Les échantillons LTO-2 et LTO-3 présentent des grains blancs sur une surface assez lisse. Nous remarquons que la surface de LTO-3 présente les mêmes grains allongés et croisés que LTO-1. Déposé avec faible taux d'azote (2%) dans le plasma, l'échantillon LTO-4 présente une morphologie avec des grains plus circulaires.



*Figure III-28. Morphologies de la surface observées par microscopie électronique à balayage des films déposés sur MgO avec la cible oxyde  $La_2Ti_2O_7$  avec : (a) Ar pur, (b) 25%  $O_2$ , (c)  $H_2O$ , (d) 2%  $N_2$  à  $T_s = 800^\circ C$ .*

La mesure de l'épaisseur des films par observation MEB sur la tranche permet d'accéder aux vitesses de dépôt. Elles restent dans la même gamme de valeurs pour les 4 films, aux alentours de 140 nm/h.

## II-1.6. Cristallisation des films *LaTiO*

Les diagrammes de diffraction des rayons X des quatre échantillons montrent sur MgO deux groupes de pics d'intensité élevée (*Figure III-29*). Pour le film LTO-1, le groupe 1 consiste en trois pics situés à  $2\theta = 22,665^\circ$ ,  $46,265^\circ$  et  $72,200^\circ$ . Ces pics sont liés à une orientation du film car le « rocking-curve » effectué sur le pic le plus intense à  $46,265^\circ$  donne une valeur  $\Delta\theta$  inférieure à  $1^\circ$  ( $\Delta\theta = 0,80^\circ$ , *Figure III-30a*). Le groupe 2 consiste en deux pics situés à  $2\theta = 32,190^\circ$  et  $67,460^\circ$ ; cette série de pics correspond également à une (autre) orientation du film avec une valeur  $\Delta\theta' = 0,94^\circ$  enregistrée sur le pic à  $32,190^\circ$  (*Figure III-30b*). Le film oxyde *LaTiO* adopte donc une orientation mixte sur MgO(001). Un pic de très faible intensité à  $2\theta \sim 47^\circ$  (\*) est observé sur LTO-03; aucune indexation n'a été trouvée pour ce pic singulier. Aucun autre pic n'est visible sur les diagrammes, qui aurait pu être associé à une croissance polycristalline du film ou à des phases parasites.

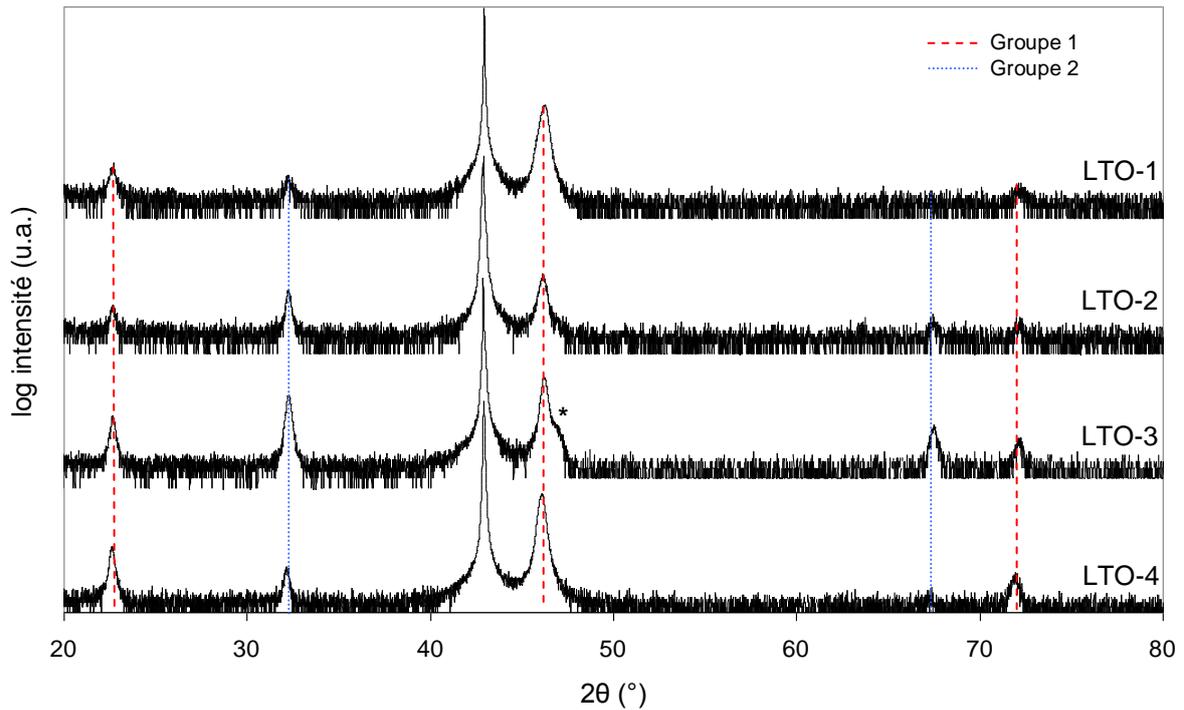


Figure III-29. Diagrammes de diffraction des rayons X des films déposés sur MgO avec la cible oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  avec Ar pur (LTO-1), 25%  $\text{O}_2$  (LTO-2),  $\text{H}_2\text{O}$  (LTO-3) et 2%  $\text{N}_2$  (LTO-4) à  $T_S = 800^\circ\text{C}$ .

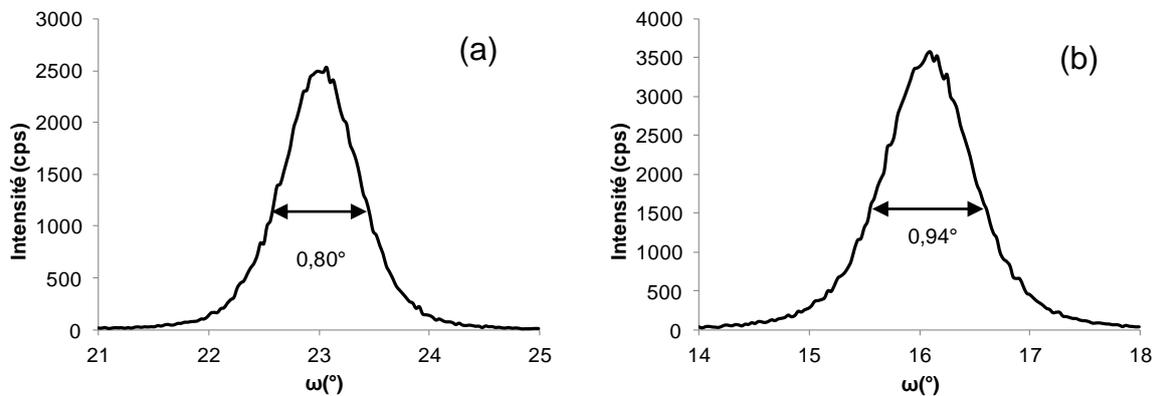


Figure III-30. Diagrammes de diffraction des rayons X en balayage en  $\omega$  (rocking-curve) des pics du film LTO-2 déposé sur MgO sous 25 %  $\text{O}_2$  à  $T_S = 800^\circ\text{C}$  : a)  $2\theta = 46,26^\circ$ , b)  $2\theta = 32,20^\circ$ .

Pour ce qui est de l'indexation des diffractogrammes selon des phases La-Ti-O, se pose le problème de la composition chimique exacte des couches. Les mesures XPS ont montré un ratio La/Ti proche de 1. L'analyse RBS indique une sous-stœchiométrie en lanthane. Compte-tenu des incertitudes de mesure de chacune des méthodes utilisées pour sonder la composition chimique des couches minces, nous ne pouvons donner à l'heure actuelle leur composition chimique exacte. Des mesures de NanoSims sont en cours, qui permettront sans doute de clarifier ce point. Dans l'attente de ces résultats, nous donnons ici les phases possibles avec un ratio La/Ti égal ou différent de 1.

Pour un ratio La/Ti = 1, trois phases oxydes La-Ti-O sont répertoriées selon l'oxydation du titane :

$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en maille monoclinique et orthorhombique,  $\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  en maille monoclinique et  $\text{LaTiO}_3$  en maille orthorhombique et cubique. Les indexations des pics expérimentaux à partir des positions angulaires sont présentées dans le *Tableau III-11*.

Pour la phase  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en maille monoclinique, les positions angulaires expérimentales sont éloignées des valeurs théoriques (écart angulaire  $\Delta_{(206)} \sim 1,12^\circ$ ). Les pics observés dans la littérature, par exemple, (00 $\ell$ ) sur  $\text{SrTiO}_3$  (110) [9-10] et (012) sur  $\text{SrTiO}_3$  (001) [11-12], ne sont pas visibles sur notre diagramme. De plus, les plans (-103), (-206) et (-309) que nous proposons n'ont jamais été cités dans la littérature.

Pour  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en maille orthorhombique (JCPDS 70-1690 Annexe 5), l'écart des positions angulaires expérimentales et théoriques reste grand ( $\Delta_{(622)} \sim 0,98^\circ$ ).

Une autre phase est  $\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (i.e.  $\text{LaTiO}_{3,4}$ ) en maille monoclinique (Annexe 6). Tous les pics expérimentaux peuvent être indexés selon ce composé avec un écart angulaire ( $\Delta_{(002)} \sim 0,34^\circ$ ) assez faible. Ce composé est annoncé comme semiconducteur [13]. Sa sous-stœchiométrie en oxygène impose une valence mixte (+III/+IV) du titane qui n'a pas été observée par XPS sur les couches *LaTiO*.

Les positions angulaires expérimentales sont très proches de la phase  $\text{LaTiO}_3$ . En maille orthorhombique, l'écart angulaire est  $\Delta_{(004)} \sim 0,46^\circ$ . En maille cubique, l'écart est encore plus faible ( $\Delta_{(002)} \sim 0,02^\circ$ ). Comme présenté dans le paragraphe I.1.1, le composé  $\text{LaTiO}_3$  est reconnu comme un conducteur électrique et un matériau de couleur noire. Malgré un très bon accord des positions de diffraction, on ne peut pas indexer les présentes couches transparentes selon ce composé.

Dans le cas d'un rapport  $\text{La/Ti} \neq 1$ , trois phases oxydes sont répertoriées :  $\text{La}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  et  $\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ . Nous écartons la première formulation car sa stœchiométrie en lanthane est beaucoup trop élevée.  $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{La}_{1,33}\text{TiO}_4$ ) possède une structure hexagonale ; aucune indexation ne peut être trouvée pour les groupes 1 et 2 observés. Le troisième composé fait partie de la famille  $\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_3$  ( $0 < x < 0,33$ ), étudiée pour la première fois par M. Kestigian [14] puis par M.J. MacEachern [15].  $\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_3$  présente une transition isolant-métal en fonction de la proportion de  $\text{Ti}^{3+}$  dans le composé. Pour  $x = 0$ ,  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  est un isolant transparent avec une valence de titane de +IV. Une réduction partielle puis totale du titane vers une valence +III est observée quand  $x$  augmente (ce qui permet de conserver la stœchiométrie 3 de l'oxygène). Le composé devient noir et conducteur électrique à partir de  $\text{La}_{0,75}\text{TiO}_3$ . La phase  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  est annoncée avec une structure orthorhombique par la fiche JCPDS 26-0827 (Annexe 7) :  $a = 3,869 \text{ \AA}$  ;  $b = 3,882 \text{ \AA}$  et  $c = 7,782 \text{ \AA}$ . Nous préférons les paramètres donnés par M.J. MacEachern avec une maille quadratique de groupe d'espace  $P_{4/m}$  :  $a = 5,485 \text{ \AA}$  et  $c = 7,749 \text{ \AA}$ , très proche de celle de  $\text{LaTiO}_3$  orthorhombique. Nous constatons alors qu'une indexation correcte des pics expérimentaux peut être faite (*Tableau III-11*). La maille de  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  peut également être vue comme pseudo-cubique avec  $a_{\text{PC}} = 3,878 \text{ \AA}$ , comme proposé par S.B. Xiong sur des couches minces déposées par ablation laser sous oxygène [16].

Phases et structures cristallographiques	Indexation gr 1	Indexation gr 2	Remarques
	22,664° 46,266° 72,200°	32,189° 67,458°	
<b>La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> Maille monoclinique (JCPDS 81-1066)	(-1 0 3) (-2 0 6) (-3 0 9)	(020) (040)	Positions angulaires expérimentales éloignées pour les plans (103), (206) et (309) (écart $\Delta_{(206)} \sim 1,12^\circ$ ). Ces plans n'ont jamais été cités dans la littérature pour des couches La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . Position angulaire du plan (020) correcte. Ce plan a très peu été cité dans les publications.
<b>La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> Maille orthorhombique (JCPDS 70-1690)	(311) (622) (944)	(002) (004)	Positions angulaires expérimentales assez éloignées pour les plans (311) et (622) (écart $\Delta_{(622)} \sim 0,98^\circ$ )
<b>La<sub>5</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub></b> Maille monoclinique (JCPDS 48-2426)	(001) (002) (003)	(021) (042)	Positions angulaires proches (écart $\Delta_{(002)} \sim 0,34^\circ$ )
<b>LaTiO<sub>3</sub></b> Maille orthorhombique (JCPDS 84-1089)	(002) (004) (006)	(112) (224)	Positions angulaires proches (écart $\Delta_{(004)} \sim 0,46^\circ$ )
<b>LaTiO<sub>3</sub></b> Maille cubique (JCPDS 75-0267)	(001) (002) (221)	(110) (220)	Positions angulaires très proches (écart $\Delta_{(002)} \sim 0,02^\circ$ )
<b>La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub></b> Maille orthorhombique (JCPDS 26-0827)	(002) (004) (006)	(020) (040)	Positions angulaires proches (écart $\Delta_{(002)} \sim 0,27^\circ$ et $\Delta_{(002)} \sim 0,43^\circ$ )

Tableau III-11. Analyse cristallographique du composé LaTiO à partir des diagrammes de diffraction des rayons X en mode  $\theta-2\theta$ .

L'identification des couches LaTiO n'ayant pas donné de résultat univoque, nous avons procédé à un recuit des couches sous air et à une variation des autres paramètres de dépôt pour voir si la phase observée évoluait, ou non, vers d'autres composés répertoriés.

### II-1.7. Recuit des films LaTiO

Une étude du recuit a été effectuée sur l'échantillon LTO-2 déposé à  $O_2 = 25\%$  et  $T_s = 800^\circ\text{C}$  sur substrat MgO (100).

La Figure III-31 présente les diagrammes de la diffraction des rayons X pour le film avant et après un recuit à  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$ . Comme vu précédemment, le film LTO-2 initial présente une orientation mixte (groupes 1 et 2) sur le substrat de MgO. Pour le recuit à  $800^\circ\text{C}$ , aucun changement significatif n'est visible, sauf une légère baisse de l'intensité des pics du groupe 2. Après

le recuit à 1000°C, la contribution de l'orientation liée au groupe 2 s'effondre ; de nouveaux pics à  $2\theta = 21,06^\circ$  et  $48,10^\circ$  apparaissent. Ils sont identifiés comme les plans (012) et (205) du composé  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en maille monoclinique. Les pics du groupe 1 restent inchangés en intensité à 1000°C. Pour le recuit à 1200°C, les pics des plans (012) et (205) attribués à  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinique sont toujours présents et on note une augmentation de l'intensité des pics du groupe 1. La distinction en deux groupes des pics de diffraction est confirmée par un comportement thermodynamique différent des deux orientations associées.

Ces résultats montrent que le composé oxyde  $\text{LaTiO}$  peut être considéré comme une phase thermodynamiquement stable à 1200°C sous air. Surtout, ils montrent que le composé est saturé en oxygène et n'évolue pas spontanément sous air vers la phase  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinique.

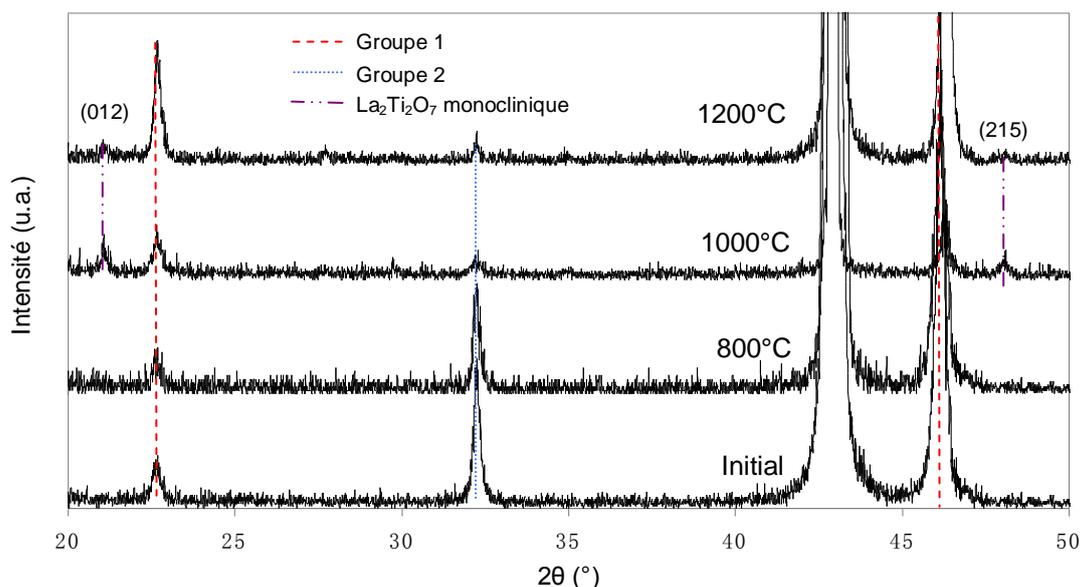


Figure III-31. Diagrammes de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  du film LTO-2 avant et après recuits à 800°C, 1000°C et 1200°C.

## II-1.8. Influence des autres paramètres de dépôt sur la synthèse des films $\text{LaTiO}$

Dans ce paragraphe, nous allons analyser les effets de la température du substrat, la puissance radiofréquence et la pression totale sur le dépôt des films  $\text{LaTiO}$ , déposés sur  $\text{MgO}$  (001).

### II-1.8.a. Température du substrat

L'influence de la température du substrat a été testée dans l'intervalle 600 - 900°C pour les films oxydes déposés à  $P_{\text{RF}} = 100 \text{ W}$ ,  $P_{\text{T}} = 27 \text{ mTorr}$  et  $\% \text{ O}_2 = 25$ .

Les diagrammes de diffraction des rayons X montrent une forte augmentation de l'intensité de tous les pics quand on passe de 600°C à 900°C (Figure III-32). La cristallisation est donc améliorée quand la température du substrat est augmentée. Aucun autre pic de diffraction autre que ceux des groupes 1 et 2 n'est observé quand la température de substrat augmente, en particulier aucun pic de la phase  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinique. Les films oxydes présentent la double orientation quelque soit la

température. Cependant, on observe que le rapport  $I_{gr1}/I_{gr2}$  diminue progressivement quand  $T_s$  passe de 600°C (5,4) à 900°C (0,70), ce qui est le signe d'une orientation préférentielle selon le groupe 2 à plus haute température.

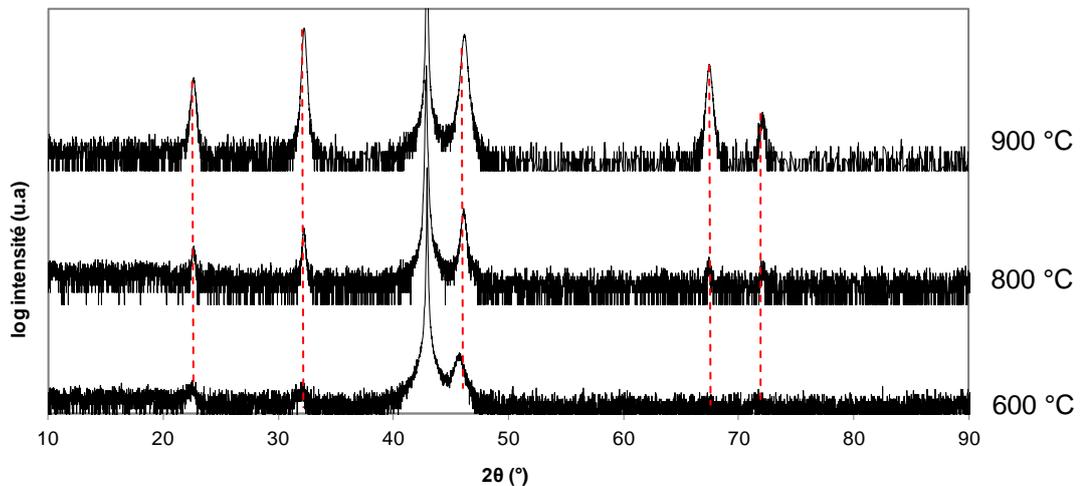


Figure III-32. Diagrammes des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  des films oxydes LaTiO déposés sur MgO avec la cible  $La_2Ti_2O_7$  et  $T_s = 600^\circ C, 800^\circ C$  et  $900^\circ C$  ( $P_{RF} = 100 W, P_T = 27 mTorr$  et  $\%O_2 = 25$ ).

### II-1.8.b. Puissance radiofréquence

Nous avons fait varier la puissance RF de 30 W jusqu'à 100 W, avec  $T_s = 800^\circ C, P_T = 27 mTorr$  et  $\%O_2 = 25$ . Les films montrent tous la double orientation des groupes 1 et 2 sur MgO quelle que soit la puissance RF utilisée (Figure III-33). Aucun autre état de cristallisation ou phase n'est détecté. On note cependant que les intensités relatives des pics des groupes 1 et 2 varient significativement : le rapport  $I_{gr1}/I_{gr2}$  diminue de 12 à 0,4 quand  $P_{RF}$  augmente de 30 à 100 W. Ceci signifie que l'orientation selon le groupe 2 augmente aux dépens de l'orientation du groupe 1 quand la puissance radiofréquence augmente.

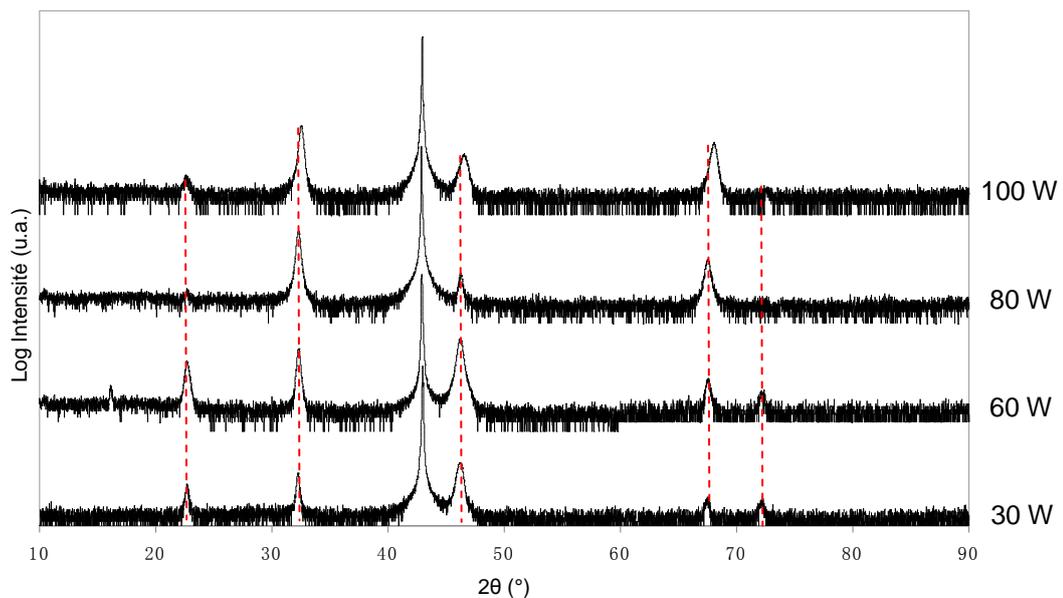


Figure III-33. Diagrammes de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  des films oxydes LaTiO déposés sur MgO avec la cible  $La_2Ti_2O_7$  et différentes puissances RF ( $T_s = 800^\circ C, P_T = 27 mTorr$  et  $\%O_2 = 25$ ).

### II-1.8.c. Pression totale

La variation de ce paramètre est contrôlée par les débits des gaz utilisés. Nous utilisons 8 mTorr, 17 mTorr et 27 mTorr en gardant le même pourcentage  $O_2$  dans le mélange de gaz. Les films sont déposés à  $T_S = 800^\circ C$ ,  $P_{RF} = 60 W$  et  $\% O_2 = 25$ . Les diagrammes de diffraction des rayons X des films oxydes montrent l'orientation mixte avec un rapport  $I_{gr1}/I_{gr2}$  très faible ( $\sim 0,015$ ) et pratiquement constant, qui dénote d'une orientation préférentielle des films selon le groupe 2 (Figure III-34).

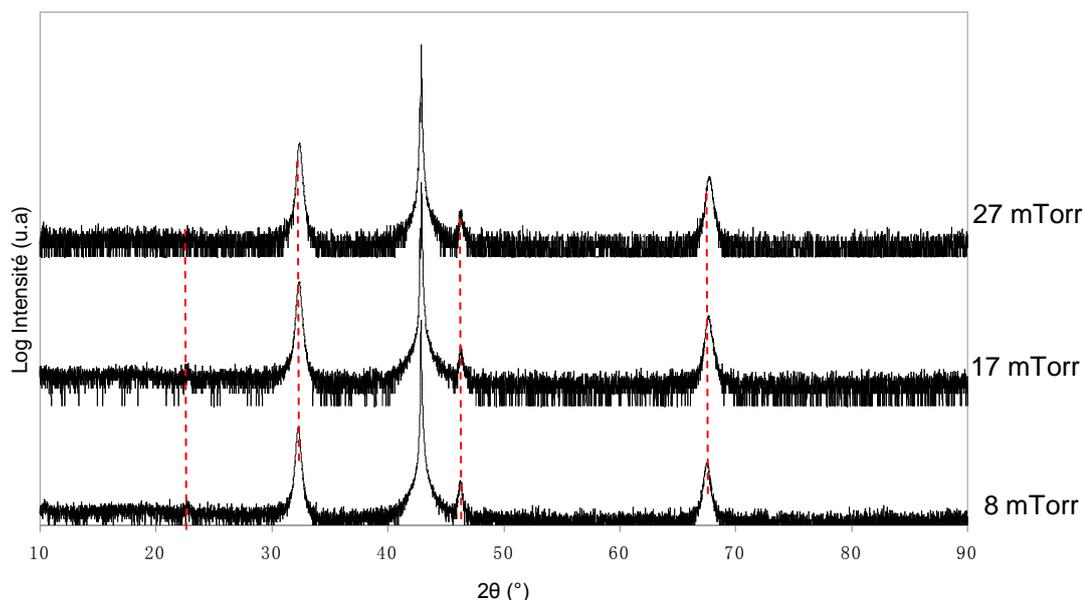


Figure III-34. Diagrammes de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  des films oxydes  $LaTiO$  déposés sur  $MgO$  avec la cible  $La_2Ti_2O_7$  et une pression totale de 8 mTorr, 17 mTorr et 27 mTorr ( $T_S = 800^\circ C$ ,  $P_{RF} = 100 W$  et  $\%O_2 = 25$ ).

### II-1.9. Discussion – Identification du composé $LaTiO$

Les recuits sous air et la modification des paramètres de dépôt n'ont pas permis de faire évoluer la phase des couches  $LaTiO$ .

Les dépôts actuels ont été réalisés par pulvérisation cathodique RF magnétron réactive à partir d'une cible oxyde. On rappelle que cette cible a clairement été identifiée en DRX et EDS comme le composé  $La_2Ti_2O_7$  de maille monoclinique. Les résultats ont été présentés dans le chapitre II. Les résultats d'analyse XPS montrent que les films  $LaTiO$  sont composés de  $Ti^{4+}$ , sans aucune trace d'espèces  $Ti^{3+}$ . Les films sont transparents et isolants. En attendant des résultats de composition chimique indiscutables, deux voies d'identification sont possibles : celle d'un ratio  $La/Ti = 1$  et celle d'un ratio  $La/Ti \neq 1$  (Tableau III-12). Nous allons proposer une phase possible pour chacune des deux voies.

En ce qui concerne le ratio  $La/Ti = 1$ , l'identification aux composés  $LaTiO_3$  et  $LaTiO_{3,4}$  a été rejetée en raison de la présence d'ions  $Ti^{3+}$  menant à un comportement conducteur et semiconducteur et à une couleur noire des composés.  $La_2Ti_2O_7$  monoclinique n'est pas retenu car l'écart angulaire des pics de diffraction est trop grand. Nous proposons que les films oxydes déposés dans cette étude

soient identifiés comme un composé  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  avec une nouvelle maille orthorhombique.

Indexation	Pour	Contre
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Maille monoclinique	-	Diffraction rayons X, RBS
$\text{LaTiO}_{3,4}$ Maille monoclinique	-	Diffraction rayons X, RBS
$\text{LaTiO}_3$ Maille orthorhombique	Diffraction rayons X	RBS
$\text{LaTiO}_3$ Maille cubique	Diffraction rayons X	RBS
$\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ Maille orthorhombique	Diffraction rayons X, RBS	-

Tableau III-12. Choix du composé  $\text{LaTiO}$  à partir de différentes méthodes de caractérisation.

A température ambiante,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  est signalée avec une maille monoclinique en groupe d'espace  $P2_1$  (JCPDS 81-1066), orthorhombique en groupe d'espace  $Pna2_1$  (JCPDS 70-1690) ou orthorhombique en groupe d'espace  $Ammm$  [17] (Figure 1-35). À  $780^\circ\text{C}$ , une transition de la structure monoclinique vers une structure orthorhombique en groupe spatial  $Cmc2_1$  a été mise en évidence par N. Ishizawa (Figure 1-36) [18]. C'est cette dernière maille que nous proposons.

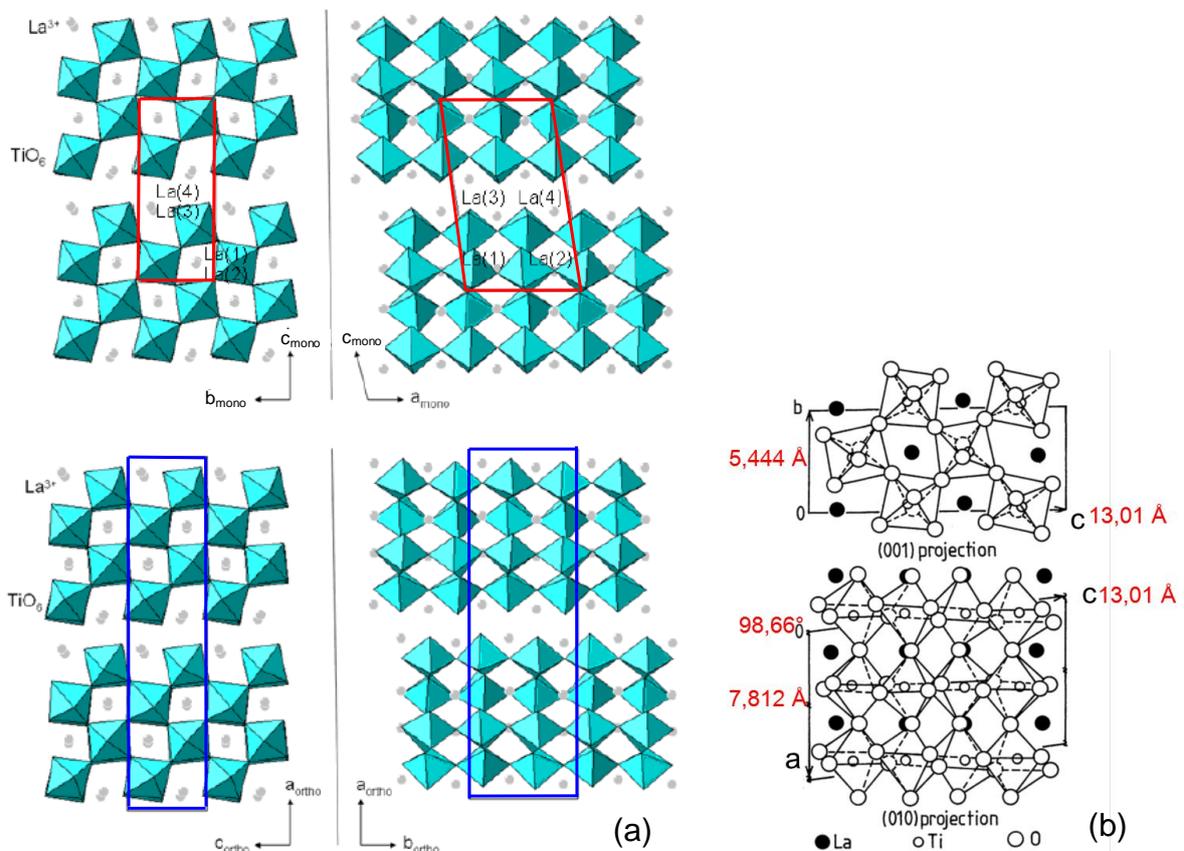


Figure III-35. (a) Structure monoclinique de groupe d'espace  $P2_1$  (rouge) et orthorhombique de groupe d'espace  $Pna2_1$  (bleu) de l'oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [19], (b) autre vue de la maille monoclinique [20].

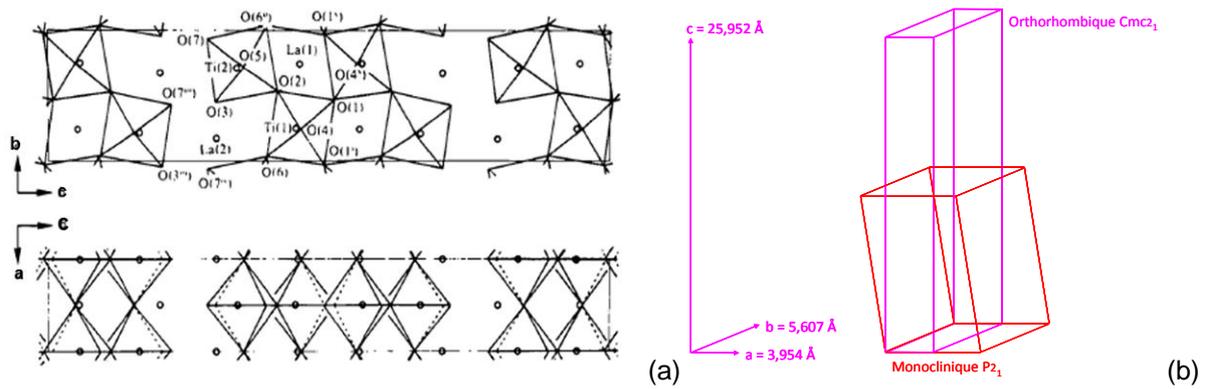


Figure III-36. (a) Maille  $\text{La}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  orthorhombique en groupe d'espace  $\text{Cmc}2_1$  [18], (b) modèle de maille  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  orthorhombique en comparaison avec la maille monoclinique.

Les paramètres cristallographiques de la maille sont les suivants :  $a = 3,954 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,607 \text{ \AA}$  et  $c = 25,952 \text{ \AA}$  [18]. Il n'existe pas de fiche JCPDS pour cette phase. Par contre, deux mailles orthorhombiques de groupe d'espace  $\text{Cmc}2_1$  sont déjà répertoriées à température ambiante pour 2 autres composés perovskites de la famille de  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ :  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  (SN) (JCPDS 70-0114, Annexe 8) et  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  (ST) (JCPDS 72-0921, Annexe 9) dans leur phase ferroélectrique. Tous deux adoptent une structure  $\text{Cmcm}$  dans leur phase paraélectrique, respectivement à partir de  $T_C = 1342^\circ\text{C}$  et  $T_C = -107^\circ\text{C}$  [13]. Une différence notable de cristallisation est observée pour ces deux composés. Les films SN ont une orientation (00 $l$ ) sur substrat platine (111) comme  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinique, alors que les films ST adoptent une croissance polycristalline (Figure III-37) [21] similaire à celle de nos couches  $\text{LaTiO}$ , avec des positions angulaires très proches.

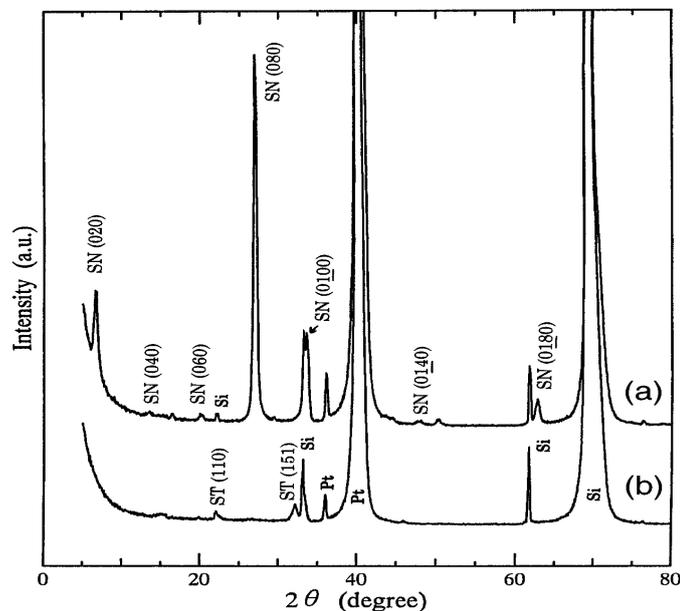


Figure III-37. Diagrammes de diffraction des rayons X des films a)  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  et b)  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  déposés sur substrat Pt/Si. [21]

En considérant les fiches des composés SN et ST, une indexation peut être réalisée pour les films oxydes proposés ici : les positions angulaires du groupe 1 correspondent aux plans (101), (202) et (303), et les positions du groupe 2 aux plans (022) et (044) (ces dernières peuvent être également

indexées selon les plans (151) et (2 10 2)). Pour MgO (maille cubique,  $a = 4,121 \text{ \AA}$ ), le désaccord de maille est de 5,1% pour l'axe  $\langle 101 \rangle$  du film et de 6,0% pour l'axe  $\langle 022 \rangle$ . Ces valeurs proches permettent la double orientation observée. La maille pseudo-cubique a un paramètre  $a_{pc} = d_{101} = 3,909 \text{ \AA}$ .

La proposition de la phase  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  orthorhombique est en accord avec les analyses XPS qui donnent un rapport La/Ti  $\sim 1$ . Ce ratio est cohérent avec celui du composé oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  déposé avec la même cible sous gaz réactif Ar +  $\text{N}_2$  (voir paragraphe suivant). Nos couches sont similaires à celles publiées sur le composé  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  ; par contre, aucune publication relative à des poudres ou à des couches minces  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  avec la maille orthorhombique  $\text{Cmc}2_1$  à température ambiante n'est parue. Dans notre cas, on peut imaginer que la maille est stabilisée par le procédé de dépôt à haute énergie qu'est la pulvérisation et qu'elle existe même à température ambiante. Cependant, un recuit sous air devrait conduire au composé de ratio La/Ti = 1 thermodynamiquement le plus stable, qui est  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinique. Ce n'est pas ce que nous observons. La stabilité des couches  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  orthorhombiques lors des recuits pourrait être due à leur forte interaction avec le substrat puisque les couches sont texturées ou épitaxiées.

Une autre solution est que le ratio La/Ti des couches  $\text{LaTiO}$  n'est pas égal à 1, ce qui annihilerait l'évolution vers  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinique lors des recuits sous air. L'analyse DRX montre, dans ce cas, que le candidat le plus plausible est le composé déficitaire en lanthane  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ , pour lequel l'écart des positions angulaires est faible. En considérant les paramètres de maille proposés par M.J. MacEachern, les pics du groupe 1 sont indexés selon les plans (002), (004) et (006) et les pics du groupe 2 selon les plans (020) et (040). Les désaccords de maille avec le substrat MgO sont de 5,9 % et 6,0 % pour les directions  $\langle 002 \rangle$  et  $\langle 020 \rangle$  ; ils sont très proches de ceux proposés précédemment avec la maille  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  orthorhombique  $\text{Cmc}2_1$  et permettent d'expliquer la double orientation des films sur MgO. La proposition de phase  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  quadratique est cohérente avec les analyses RBS. Des couches minces de ce composé ont déjà été reportées par X.B. Xiong (Figure 1-38) [16].

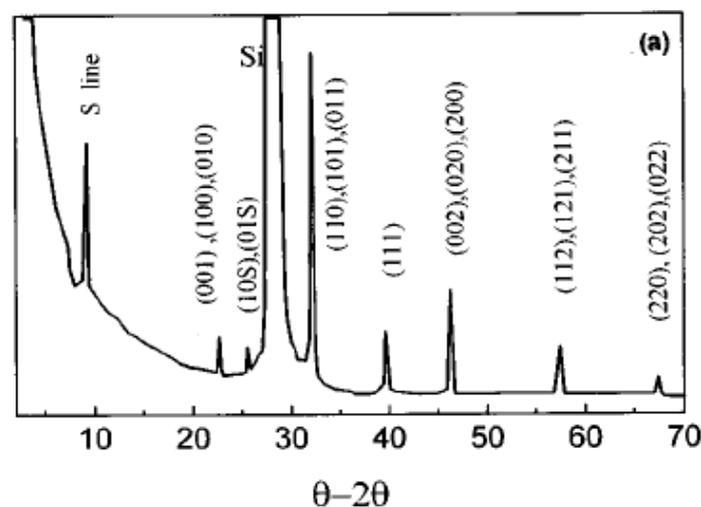


Figure III-38. Diagramme de diffraction des rayons X du film  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  déposé par ablation laser sur Si (001) avec la cible  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  sous oxygène à  $T_S = 850^\circ\text{C}$  (l'indexation est faite selon une maille pseudo-cubique) [16].

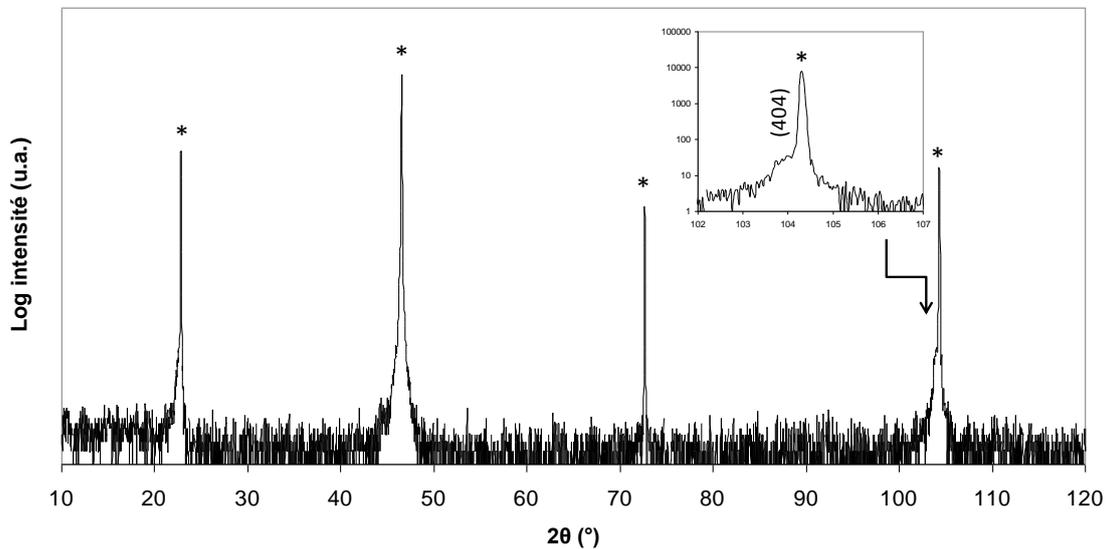
Cependant, la question se pose de savoir pourquoi une telle phase sous-stœchiométrique en lanthane a été déposée à partir d'une cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  stoechiométrique. La phase  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  est souvent citée dans la littérature pour l'étude de sa conductivité ionique quand elle est alliée à des cations de petite taille (Li, Na) [22-23]. De nombreux auteurs reportent la difficulté de sa synthèse sous air et proposent la présence d'ions  $\text{Ti}^{3+}$  et/ou d'ions en site A ou B ( $\text{Ca}^{2+}$  [24],  $\text{Al}^{3+}$  [25],  $\text{Fe}^{3+}$  [26]) pour stabiliser la phase déficitaire. L'analyse XPS a permis d'exclure la présence d'ion  $\text{Ti}^{3+}$  dans nos couches. La présence d'atomes étrangers a été recherchée. En EDS, un très faible pic à 1,8 eV est presque systématiquement observé qui pourrait correspondre à du tungstène (W) ou du strontium (Sr). Si la pollution est avérée, elle peut provenir de 3 sources : les poudres de départ de la synthèse de la cible, le bâti de dépôt, le microscope électronique à balayage. Pour cette dernière solution, nous pensons au tungstène qui pourrait venir d'une sublimation du filament en cours d'analyse de l'échantillon qui déposerait W sur la *surface* du film *après dépôt*, en aucun cas à l'intérieur du film. Or la synthèse du composé *LaTiO* s'effectue dès les premières couches atomiques sur le substrat. Pour le bâti, aucun des éléments incriminé n'est présent ; il pourrait y avoir pollution par de l'aluminium (Al) provenant des caches, par du cuivre (Cu) du porte-cible, par de l'indium (In) présent sous la cible, éventuellement du nickel (Ni) ou du chrome (Cr) provenant du filament chauffant en inconel situé derrière le porte-substrat. Pour la cible, la pollution pourrait éventuellement être due à du strontium venant des poudres de départ, mais cette pollution est très peu probable car les produits utilisés ont des puretés supérieures à 99,95 %. Pour l'instant, aucune de ces hypothèses ne nous paraît vraisemblable. Certaines conditions dans notre dépôt permettent peut être de déposer  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  sans pollution extérieure. Cependant, comme les composés  $\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_3$  deviennent conducteurs et noirs dès  $x = 0,25$ , il faudrait des conditions drastiques pour *toujours* déposer  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ .

L'identification exacte des couches *LaTiO* n'est donc pas atteinte, mais nous avons retenu deux phases possibles :  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  orthorhombique et  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  quadratique. Nous continuerons à utiliser la notation "*LaTiO*" pour ces couches dans la suite de ce manuscrit. Dans les diagrammes de diffraction des rayons X, les deux indexations seront données avec l'indice  $\circ$  pour la maille orthorhombique  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et l'indice  $\square$  pour la maille quadratique  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ .

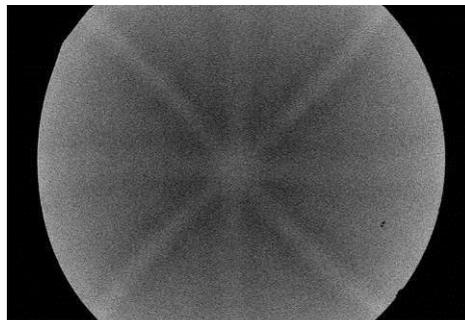
Pour finir, pour le substrat  $\text{SrTiO}_3$  (maille cubique,  $a = 3,905 \text{ \AA}$ ), le désaccord de maille est de - 0,1 % avec  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  orthorhombique et de +0,73 % avec  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  quadratique, valeurs toutes deux très faibles qui devraient conduire à une croissance épitaxiale de l'oxyde sur ce substrat. La *Figure III-39* montre le diagramme de diffraction des rayons X  $\theta-2\theta$  du film LTO-5 déposé sur  $\text{SrTiO}_3(001)$  à  $T_s = 800^\circ\text{C}$ . Le diagramme ne montre aucun pic de diffraction entre  $2\theta = 10^\circ$  et  $100^\circ$  sauf ceux du substrat. Seul le pic du film à l'angle  $2\theta = 104^\circ$  apparaît détaché de celui de  $\text{SrTiO}_3$  ; il peut être indexé selon  $(404)_\circ$  ou  $(008)_\square$ .

Une recherche d'épitaxie a alors été faite par diffraction des rayons X en balayage en  $\phi$ , mais la très grande proximité angulaire des pics de diffraction ne nous a pas permis de séparer les contributions du film et du substrat à  $\chi = 45^\circ$ . Nous avons utilisé la canalisation d'électrons (ECP). Nous rappelons que dans le cas d'une croissance épitaxiale de la couche, l'ordre atomique selon les

trois directions de l'espace permet aux électrons du microscope électronique à balayage d'être canalisés dans l'échantillon au lieu d'être diffusés. Il en résulte la présence de bandes dans le diagramme ECP. Le diagramme présenté en *Figure III-40* montre la présence de bandes assez nettes, ce qui démontre la croissance épitaxiale de  $LaTiO$  sur  $SrTiO_3$ . Cela valide également nos deux hypothèses d'identification.



*Figure III-39. Diagramme de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  du film LTO-5 déposé sur  $SrTiO_3$  (001) avec la cible  $La_2Ti_2O_7$  sous 25 % $O_2$  à  $T_S = 800^\circ C$ .*



*Figure III-40. Diagramme de canalisation d'électrons du film LTO-5 déposé sur  $SrTiO_3$  (001) avec la cible  $La_2Ti_2O_7$  sous 25 % $O_2$  et  $T_S = 800^\circ C$ .*

## II-2. Films oxynitrides $LaTiO_2N$ obtenus avec la cible $La_2Ti_2O_7$

Nous avons vu qu'avec un faible taux d'azote dans le plasma (2 % $N_2$ ), le film déposé était non-azoté et correspondait à la phase  $La_2Ti_2O_7$  orthorhombique. Pour injecter de l'azote dans le film, un pourcentage de  $N_2$  plus élevé dans le mélange de gaz est requis.

L'échantillon LTO-6 est déposé avec 50 % $N_2$  dans le plasma. La *Figure III-41a* montre que ce film a une couleur marron ; le spectre de transmittance présente une absorption dans le domaine visible, avec un band-gap  $E_g = 2,3$  eV. Cette valeur est très proche de celle obtenue sur le film oxynitride LTON-5 déposé avec la cible oxynitride.

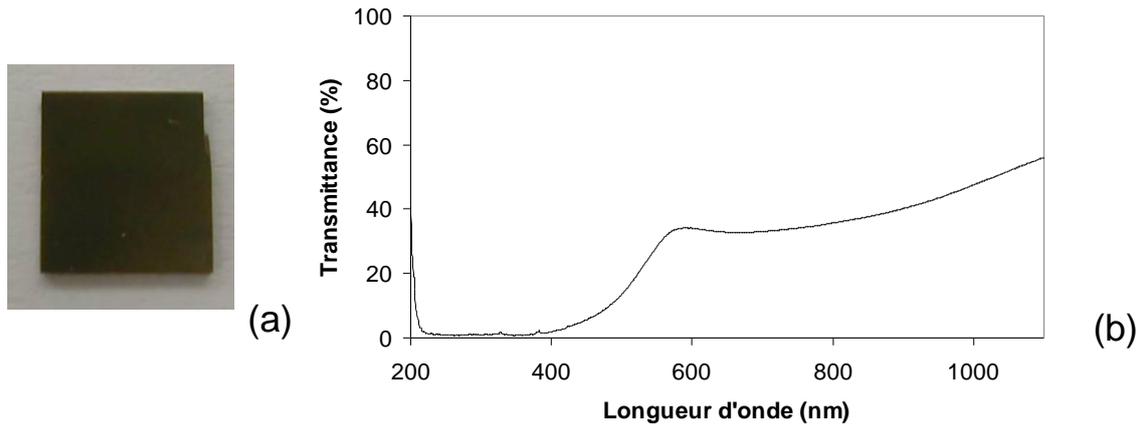


Figure III-41. Film LTO-6 déposé sur MgO avec la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sous 50 %  $\text{N}_2$  et  $T_S = 800^\circ\text{C}$  : (a) photographie de l'échantillon, (b) spectre de transmittance.

La Figure III-42 montre la morphologie de la surface et de la tranche de l'échantillon LTO-6. Il présente une surface granulaire. La taille de grain est de l'ordre de 180 nm. Après mesure sur la tranche, on note que l'épaisseur de l'échantillon LTO-6 est de 240 nm, ce qui donne une vitesse de dépôt de 32 nm/h.

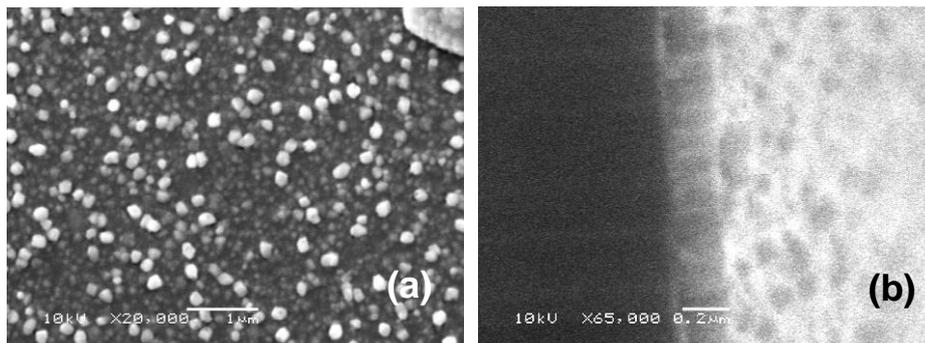


Figure III-42. Morphologies de la surface (a) et de la tranche (b) observées par microscopie électronique à balayage du film LTO-6 déposé sur MgO avec la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sous 50 %  $\text{N}_2$  et  $T_S = 800^\circ\text{C}$ .

Les résultats d'EDS sont présentés dans le Tableau III-13. L'élément du substrat (Mg) est détecté car l'épaisseur du film est faible. Le rapport La/Ti = 1,09. On note un rapport N/La de 1,05, ce qui est en accord avec la stœchiométrie de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .

Echantillon	Mg (%)	La (%)	Ti (%)	O (%)	N (%)
<b>LTO-6</b>	9,7	16,4	15	41,9	17

Tableau III-13. Teneurs atomiques relatives de la couche LTO-6 déposé sur MgO avec la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sous 50 %  $\text{N}_2$  et  $T_S = 800^\circ\text{C}$ .

La Figure III-43 présente le diagramme de diffraction des rayons X du film LTO-6 sur MgO (001). Les pics sont indexés selon l'oxy-nitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  quadratique. Le film est polycristallin sur MgO (001).

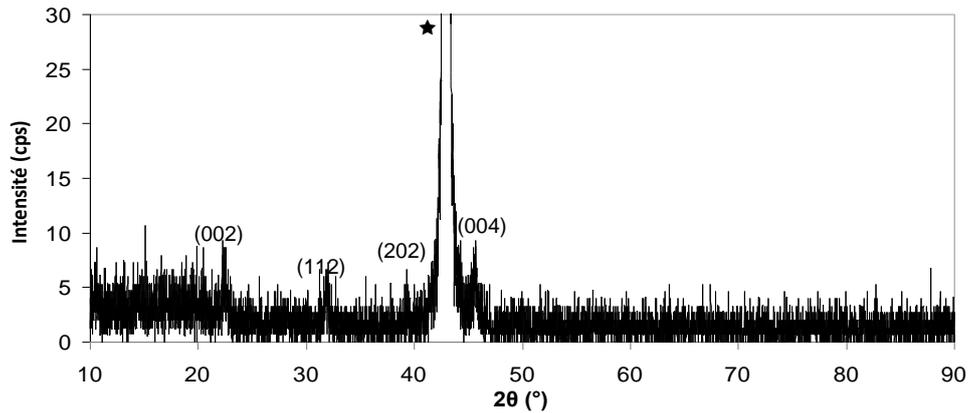


Figure III-43. Diagrammes de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  du film LTO-6 déposé sur MgO avec la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sous 50 %  $\text{N}_2$  et  $T_S = 800^\circ\text{C}$  (★ substrat).

Nous présentons en Figure III-44 le spectre XPS d'un film oxynitride déposé sur MgO sous 50 %  $\text{N}_2$  et  $T_S = 800^\circ\text{C}$ , en comparaison avec le spectre du film oxyde présenté en paragraphe II-1.3.

Le film montre une contribution supplémentaire par rapport au film oxyde  $\text{LaTiO}$ , celle de l'azote. Il s'agit du pic N 1s, situé à 396 eV (Figure III-44d), qui est caractéristique d'un azote nitrure lié au titane [27]. L'azote a donc bien substitué l'oxygène dans la maille perovskite.

Les contributions du lanthane et titane sont similaires pour le film oxynitride et le film oxyde (Figure III-44a,b). On constate que le ratio La/Ti de ces deux films est identique, et donc très proche de 1, comme cela a été déterminé en comparant l'oxyde à la cible référence  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Figure III-26). La contribution de l'oxygène (Figure III-44c) montre que le film oxynitride possède une teneur en oxygène plus faible que celle du film oxyde, ce qui est compatible avec une stœchiométrie en " $\text{O}_2\text{N}$ ".

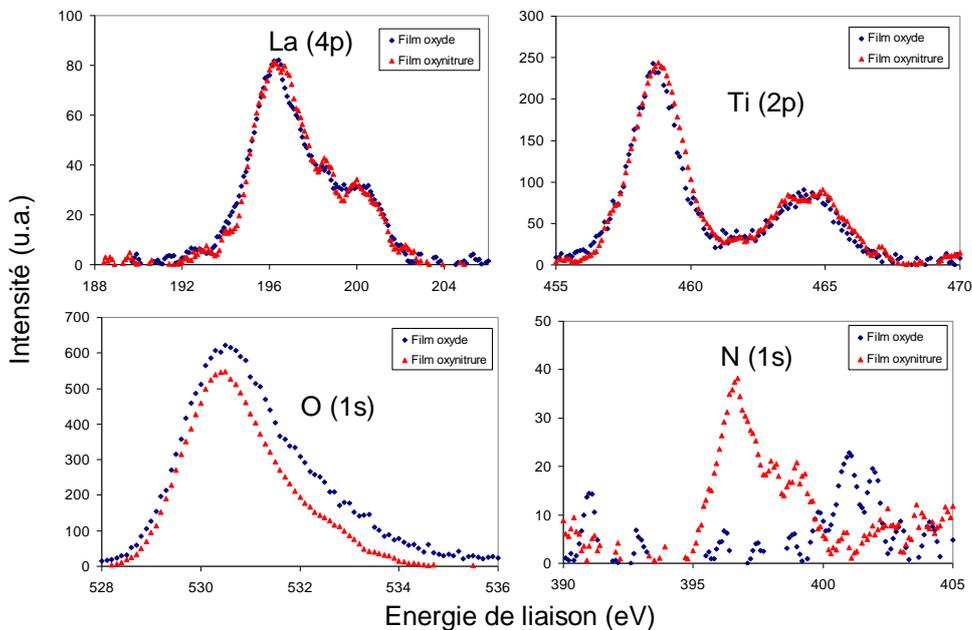


Figure III-44. Spectre XPS d'un film  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  déposé avec la cible oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sur MgO sous 50 %  $\text{N}_2$  et  $T_S = 800^\circ\text{C}$ .

L'ensemble des résultats confirme que les films déposés à partir de la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sous 50 %  $\text{N}_2$  sont constitués de la phase oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .

## II-3. Films complexes obtenus avec la cible $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Nous nous sommes placés dans un plasma réactif intermédiaire entre celui conduisant à un film oxyde LTO-2 (2 % $\text{N}_2$ ) et à un film oxynitride LTO-6 (50 % $\text{N}_2$ ). Le film LTO-7 est déposé sous 5 % $\text{N}_2$  à  $T_S = 800^\circ\text{C}$ , à partir d'une cible « oxydée », c'est-à-dire la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ayant subi une pré-pulvérisation sous 25 % $\text{O}_2$  (et non pas 5 % $\text{N}_2$ ). La cible se nitrure donc au cours du dépôt.

La Figure III-45a montre que le film LTO-7 est transparent, avec une couleur jaune très pale. Le spectre de transmittance présente une absorption à plusieurs bords de 300 nm à 500 nm. En prenant la chute de transmittance qui correspond à l'absorption totale entre 250 nm et 300 nm, le band gap  $E_{g1} = 4,1$  eV. Un deuxième band-gap  $E_{g2} = 2,5$  eV peut être relevé à partir du bord d'absorption proche de 400 nm. Cette rupture du profil du bord d'absorption signifie sans doute l'existence d'un mélange de composés ayant des band-gap différents. Les valeurs  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$  sont proches des valeurs que nous avons mesurées pour les films La-Ti-O et  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .

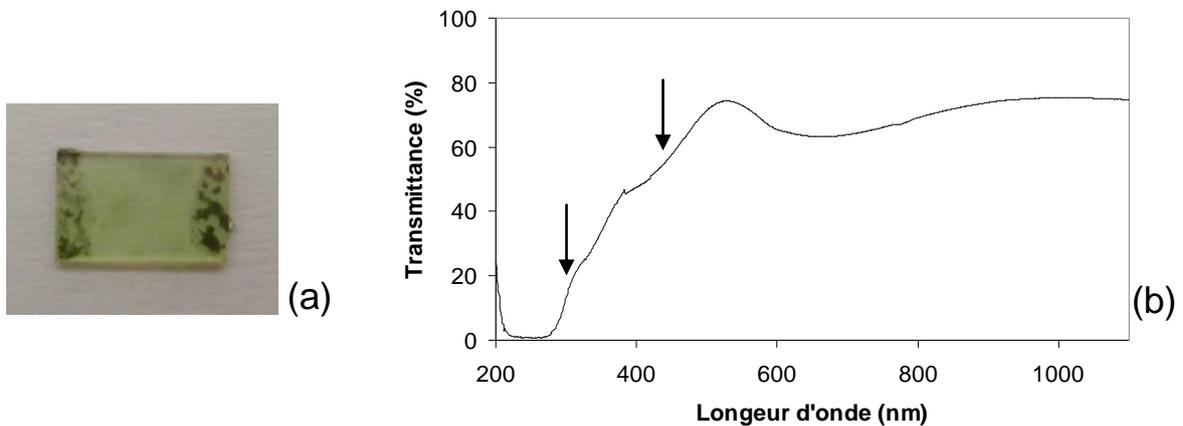


Figure III-45. Film LTO-7 déposé sur MgO avec la cible oxyde sous 5 % $\text{N}_2$  et  $T_S = 800^\circ\text{C}$  : (a) photographie de l'échantillon, (b) Spectre de transmittance.

La Figure III-46 montre la morphologie de la surface et de la tranche de l'échantillon LTO-7. La surface est granulaire avec des grains plutôt sphériques. La taille de grain est d'environ 90 nm, valeur intermédiaire entre la couche déposée avec 50 % $\text{N}_2$  (240 nm) et celle déposée avec 2 % $\text{N}_2$  (60 nm). L'épaisseur est de 250 nm, ce qui donne une vitesse de dépôt de 67 nm/h.

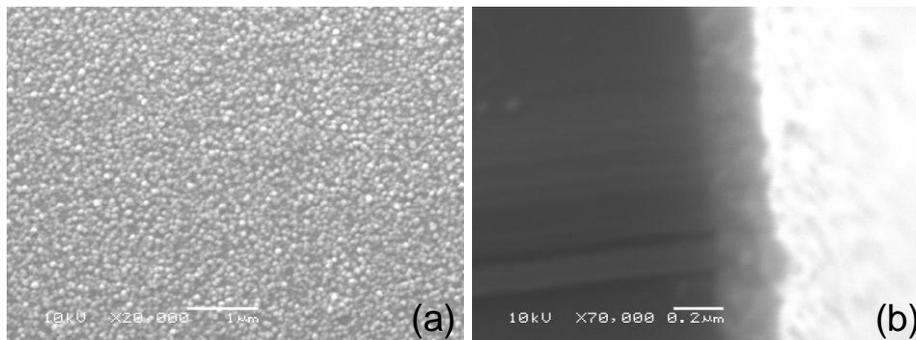


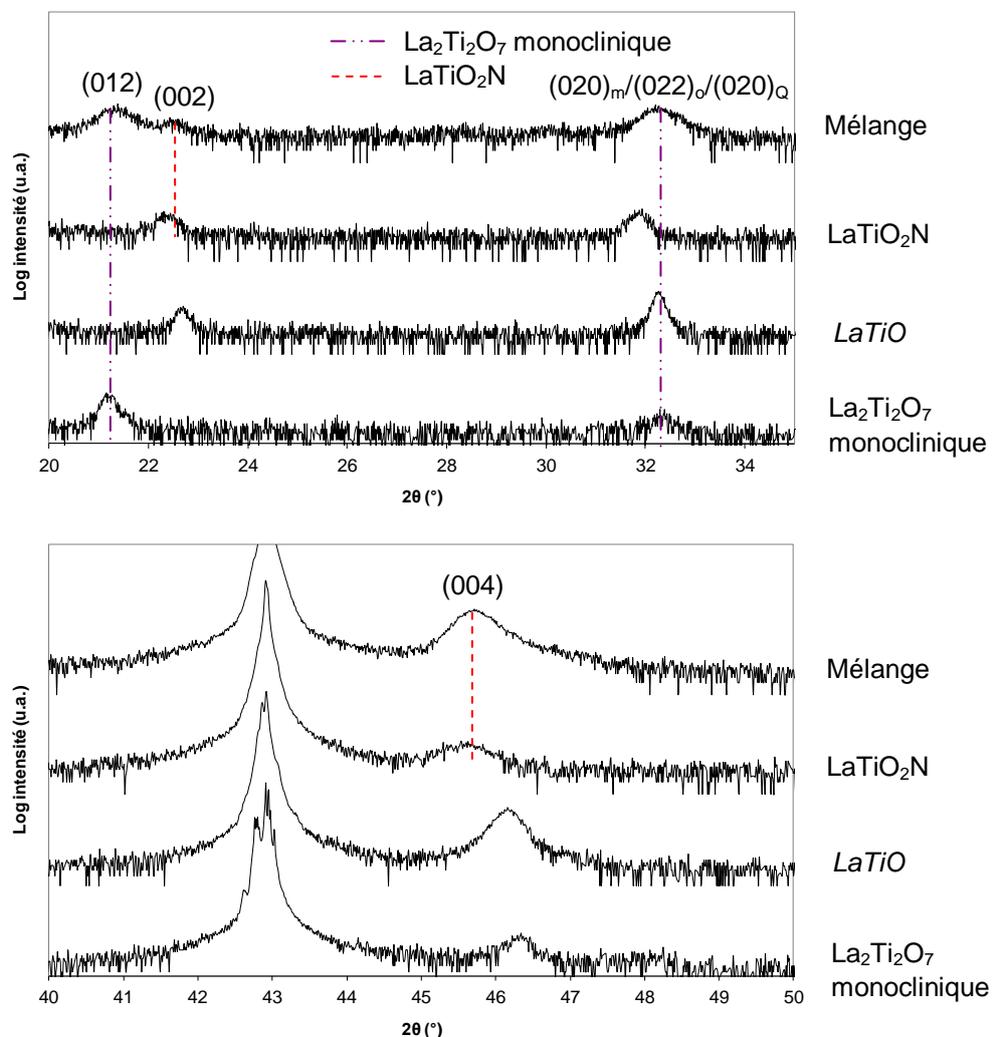
Figure III-46. Morphologies de la surface (a) et de la tranche (b) observées par microscopie électronique à balayage du film LTO-7 déposé sur MgO avec la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sous 95 % argon + 5 %  $\text{N}_2$  et  $T_S = 800^\circ\text{C}$ .

Les résultats d'EDS (*Tableau III-14*) montrent que le film contient un peu d'azote. L'élément du substrat (Mg) est de 15,5 % à cause de la faible épaisseur du film.

Echantillon	Mg (%)	La (%)	Ti (%)	O (%)	N (%)
<b>LTO-7</b>	15.0	15,5	13,5	51,5	4,5

*Tableau III-14. Teneurs atomiques relatives de la couche LTO-7 déposée sur MgO sous 5 % N<sub>2</sub> et T<sub>S</sub> = 800°C avec la cible La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> "oxydée".*

La comparaison du diagramme de diffraction des rayons X du film LTO-7 à ceux des films LaTiO<sub>2</sub>N, LaTiO et La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> monoclinique (*Figures III-47*) montre que LTO-7 est composé d'un mélange d'oxyde La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> monoclinique et d'oxynitride LaTiO<sub>2</sub>N quadratique. La phase oxynitride correspond aux pics d'orientation (00ℓ), la phase oxyde La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> aux pics d'orientation (012) et (020). Notons que ce dernier pic peut également être indexé selon le plan (022) de La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> orthorhombique ou le plan (020) de La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub> quadratique.



*Figure III-47. Diagrammes de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  du film LTO-7 déposé sur MgO avec la cible La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sous 5 %N<sub>2</sub>, en comparaison avec des films oxynitride LaTiO<sub>2</sub>N (LTO-6), LaTiO orthorhombique ou quadratique (LTO-2), et La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> monoclinique (LTON-4).*

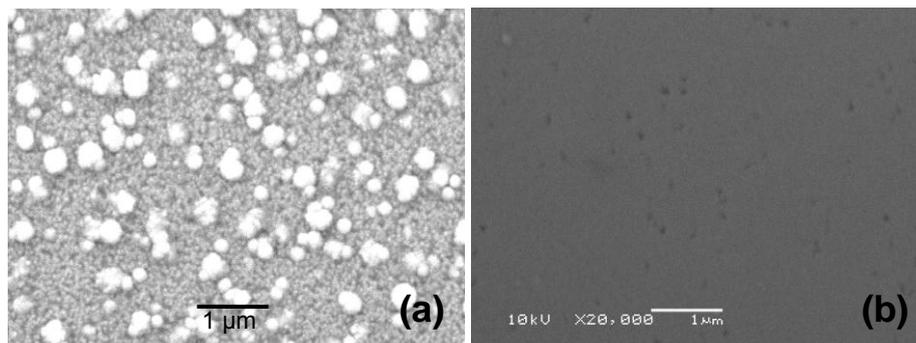
### III. Dépôt des films La-Ti-O-N sur différents substrats

Dans cette partie, nous présentons l'influence du substrat sur la morphologie et la cristallisation des films. Cette étude porte sur l'ensemble des composés synthétisés : oxydes  $\text{LaTiO}_3$  orthorhombique,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinique,  $\text{LaTiO}$  et oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  quadratique. Les films présentés ont été déposés sur des substrats différents dans le même run de dépôt. Les substrats utilisés sont  $\text{MgO}$  (100),  $\text{SrTiO}_3$  (100),  $\text{LaAlO}_3$  (100), et  $\text{Pt}$  (111) /  $\text{Si}$  (100). Nous supposons que la phase déposée par pulvérisation est identique quel que soit le substrat utilisé. Comme l'a souligné Havelia [10], cela signifie que le choix du substrat n'est pas le paramètre principal pour la sélection de phase dans une famille de composés, mais qu'il joue évidemment un rôle primordial dans l'orientation de la couche.

#### III.1. Dépôt de films $\text{LaTiO}_3$ sur $\text{MgO}$ et $\text{SrTiO}_3$

L'oxyde  $\text{LaTiO}_3$  noir est déposé à partir de la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sous 100 %Ar après réduction de la cible, à  $T_S = 750^\circ\text{C}$ . Nous utilisons deux types de substrat monocristallin :  $\text{MgO}$  (100) et  $\text{SrTiO}_3$  (100).

La *Figure III-48* présente la morphologie de la surface d'un film oxyde  $\text{LaTiO}_3$  déposé sur le substrat  $\text{MgO}$  et  $\text{SrTiO}_3$ . Sur  $\text{MgO}$ , le film montre une surface granulaire, avec une taille de grain de 240 nm en moyenne. Sur  $\text{SrTiO}_3$ , la surface du film est très lisse avec des zones noires qui peuvent être des porosités dans la couche.



*Figure III-48. Morphologies de la surface observées par microscopie électronique à balayage des films  $\text{LaTiO}_3$  déposés sur (a)  $\text{MgO}$  et (b)  $\text{SrTiO}_3$  avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sous argon pur et  $T_S = 750^\circ\text{C}$ .*

Comme présenté antérieurement, ce composé est polycristallin sur  $\text{MgO}$  (100). Sur  $\text{SrTiO}_3$ , aucun pic de diffraction n'est clairement visible en dehors de ceux du substrat (*Figure III-49*). Seule une montée du fond continu à gauche des pics du substrat pourrait être le signe d'un début de cristallisation de la couche. Nous supposons que ce film est très peu ou nano-cristallisé sur  $\text{SrTiO}_3$ .

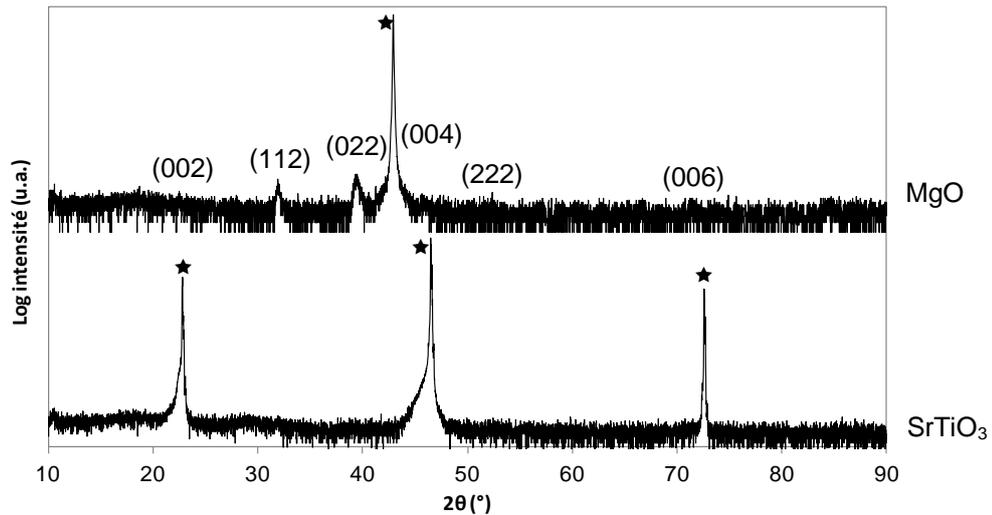


Figure III-49. Diagrammes de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  des films  $\text{LaTiO}_3$  déposés sur  $\text{MgO}$  et  $\text{SrTiO}_3$  avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sous argon pur et  $T_S = 750^\circ\text{C}$  (★substrat).

### III.2. Dépôt de films $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ monocliniques sur $\text{MgO}$ , $\text{SrTiO}_3$ , $\text{LaAlO}_3$ et $\text{Pt/Si}$

Les films oxydes  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monocliniques sont déposés à partir de la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  en utilisant l'eau résiduelle comme gaz réactif, à  $T_S = 750^\circ\text{C}$ . Les 4 substrats sont utilisés.

Les morphologies de la surface observées au MEB montrent que le film  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  est toujours lisse sur tous types de substrat (Figure III-50). Sur  $\text{MgO}$ ,  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{Pt/Si}$ , nous observons également des grains blancs. Le film déposé sur  $\text{LaAlO}_3$  montre la surface la plus lisse dans cette série de dépôts.

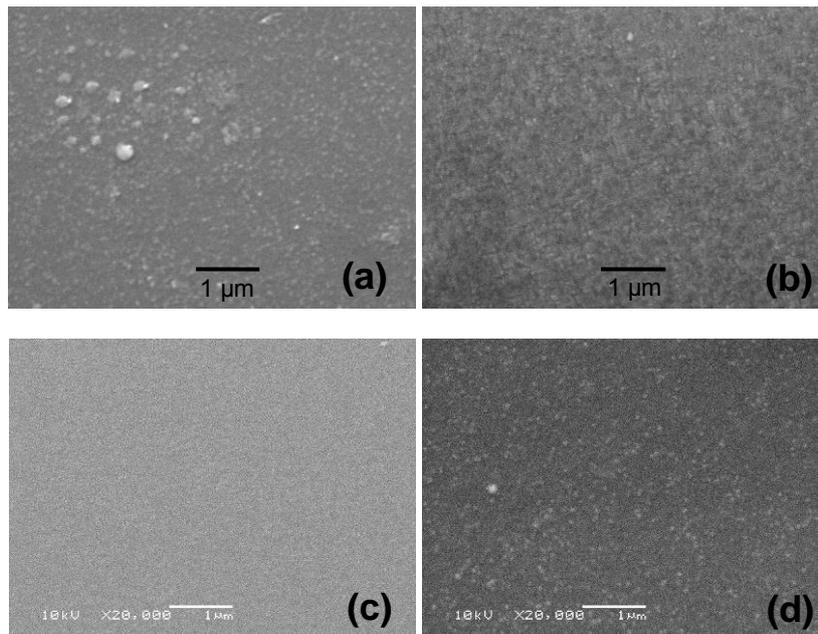


Figure III-50. Morphologies de la surface observées par microscopie électronique à balayage des films  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  déposés avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sous  $\text{H}_2\text{O}$  et  $T_S = 750^\circ\text{C}$  sur (a)  $\text{MgO}$  (b)  $\text{SrTiO}_3$  (c)  $\text{LaAlO}_3$  et (d)  $\text{Pt/Si}$ .

Les diagrammes de diffraction des rayons X des films peuvent tous être indexés selon la phase  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinique (Figure III-51). Sur  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{LaAlO}_3$ , certains pics présentent des intensités intenses : l'orientation est préférentielle suivant la famille de plans (012). Sur  $\text{MgO}$  et  $\text{Pt/Si}$ , le film est orienté (020) avec des pics de faible intensité.

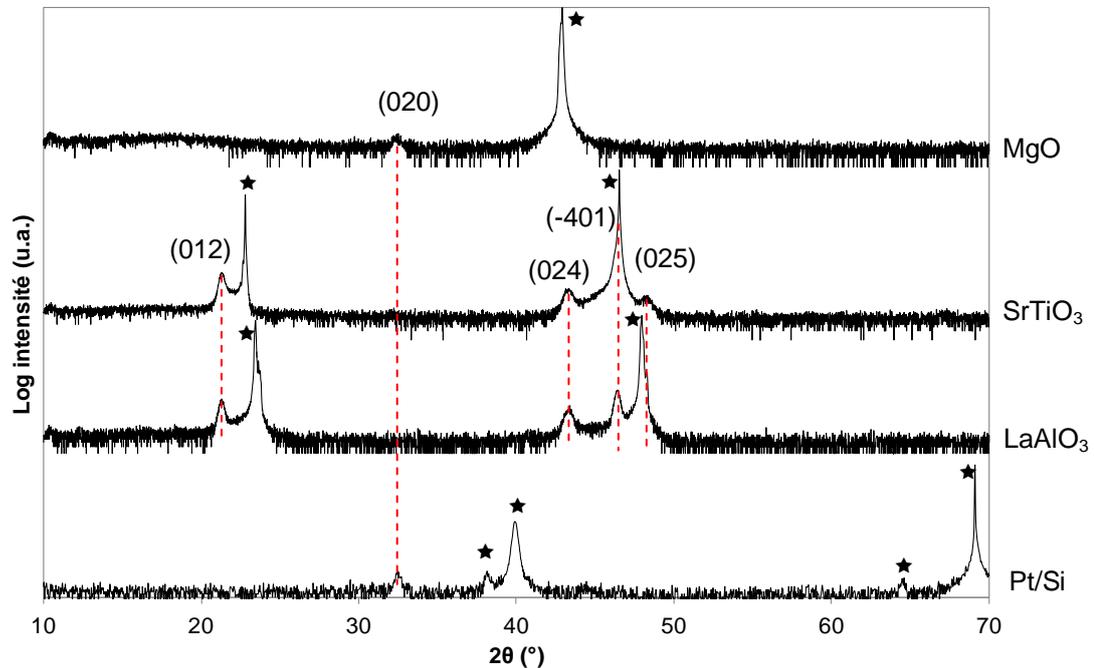


Figure III-51. Diagrammes de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  des films  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  déposés avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sous  $\text{H}_2\text{O}$  et  $T_s = 750^\circ\text{C}$  sur  $\text{MgO}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{Pt/Si}$  (★substrat).

### III.3. Dépôt de films $\text{LaTiO}$ sur $\text{MgO}$ , $\text{SrTiO}_3$ , $\text{LaAlO}_3$ et $\text{Pt/Si}$

Les films oxydes  $\text{LaTiO}$  sont déposés à partir de la cible oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sous 25 % $\text{O}_2$ , à  $T_s = 800^\circ\text{C}$ . Les 4 substrats sont utilisés. Le film sur  $\text{SrTiO}_3$  (001) est le film LTO-5 déjà présenté.

Les films  $\text{LaTiO}$  montrent la présence de petits grains blancs (Figure III-52), comme les films  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monocliniques déposés avec la cible oxynitride (Figure III-7). La surface est lisse.

La Figure III-53 présente les diagrammes de diffraction des rayons X des 4 films. Sur substrat  $\text{MgO}$ , comme présenté précédemment, le film  $\text{LaTiO}$  a une orientation mixte  $(101)_O/(002)_Q$  et  $(022)_O/(020)_Q$ . Sur  $\text{Pt/Si}$ , le film est orienté uniquement suivant les plans  $(022)_O/(020)_Q$ . Sur  $\text{LaAlO}_3$ , l'orientation du film se fait uniquement suivant les plans  $(022)_O/(020)_Q$ . Ce substrat a une structure rhomboédrique pouvant être considérée comme une pseudo-cubique avec un paramètre de maille  $a_{\text{PC}} = 3,788 \text{ \AA}$ . Le désaccord de maille avec  $\text{LaTiO}$  est suffisamment faible (-3,2 % avec l'axe  $\langle 101 \rangle_O$  ou -2,4 % avec l'axe  $\langle 002 \rangle_Q$  du film) pour pouvoir induire une orientation du film sur ce substrat. Sur substrat  $\text{SrTiO}_3$ , nous avons vu que le film LTO-5 est orienté selon les plans  $(101)_O/(002)_Q$  avec l'existence d'un pic que l'on peut distinguer du substrat à  $2\theta = 104^\circ$  (Figure III-34).

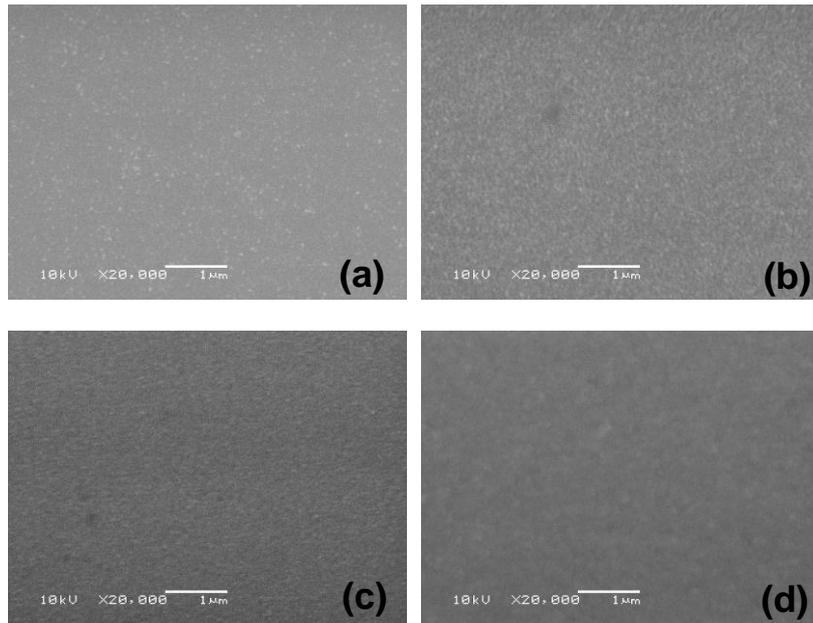


Figure III-52. Morphologies de la surface observées par microscopie électronique à balayage des films  $LaTiO$  déposés avec la cible  $La_2Ti_2O_7$  sous  $H_2O$  et  $T_s = 800^\circ C$  sur (a)  $MgO$  (b)  $SrTiO_3$  (c)  $LaAlO_3$  et (d)  $Pt/Si$ .

La recherche d'épitaxie des films  $LaTiO$  sur les différents substrats est effectuée par canalisation d'électrons (ECP). Sur  $MgO$ , les bandes existent mais sont peu visibles (Figure III-54a), sans doute en raison de l'orientation mixte du film. Sur substrat  $SrTiO_3$  (001), les bandes sont clairement observées (Figure III-54b). Sur substrat  $LaAlO_3$ , les bandes existent et sont beaucoup plus contrastées que sur les autres substrats (Figure III-54c) (le halo blanc est dû au caractère isolant de ce film qui n'est pas métallisé pour l'expérience ECP). L'épitaxie des films  $LaTiO$  sur  $MgO$  (001),  $LaAlO_3$  (001) et  $SrTiO_3$  (001) est donc confirmée.

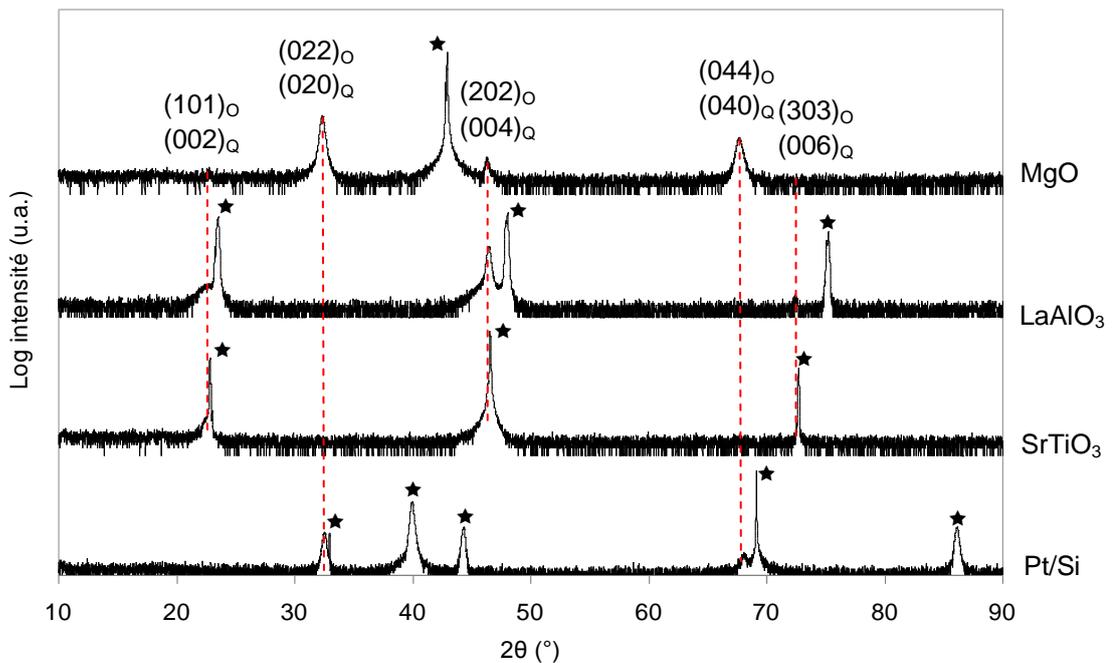


Figure III-53. Diagrammes de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  des films  $LaTiO$  déposés avec la cible  $La_2Ti_2O_7$  sous 25%  $O_2$  et  $T_s = 800^\circ C$  sur  $MgO$ ,  $SrTiO_3$ ,  $LaAlO_3$  et  $Pt/Si$  (★substrat).

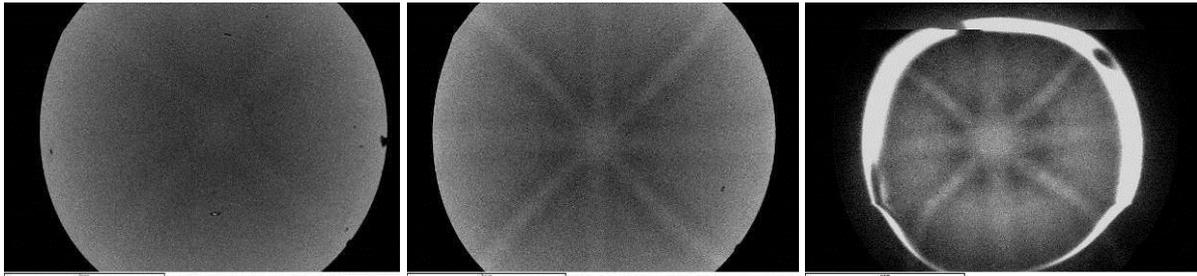


Figure III-54. Diagrammes de canalisation d'électrons des films  $\text{LaTiO}$  déposés avec la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sous 25%  $\text{O}_2$  et  $T_s = 800^\circ\text{C}$  sur (a)  $\text{MgO}$ , (b)  $\text{SrTiO}_3$  et (c)  $\text{LaAlO}_3$ .

### III.4. Dépôt de films $\text{LaTiO}_2\text{N}$ sur $\text{MgO}$ , $\text{SrTiO}_3$ , $\text{LaAlO}_3$ et $\text{Pt/Si}$

Les films oxynitrides  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  quadratiques sont déposés à partir de la cible oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  en utilisant un taux d'azote de 25 % $\text{N}_2$ , à  $T_s = 800^\circ\text{C}$ . Les 4 substrats sont utilisés.

Comme montré dans la Figure III-55, les films montrent une surface lisse sur  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{Pt/Si}$ . Le film oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sur  $\text{MgO}$  présente des bulles et des cavités. Ces défauts de surface peuvent être le signe d'un relâchement des contraintes du film sur ce substrat en raison d'un désaccord de maille et d'une différence des coefficients de dilatation thermique plus élevés que pour les autres substrats.

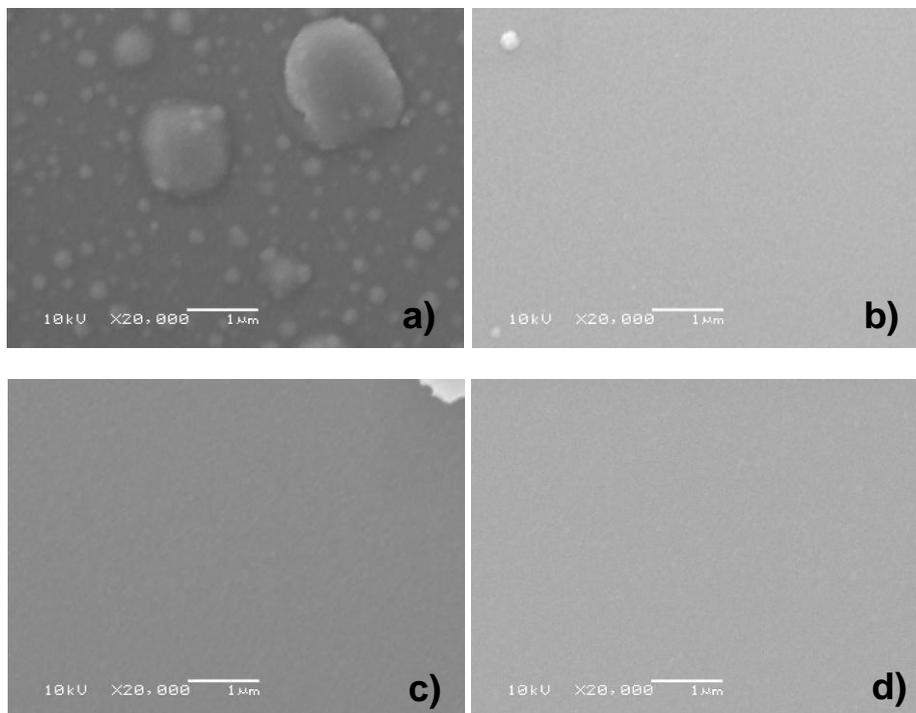


Figure III-55. Morphologies de la surface observées par microscopie électronique à balayage des films  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  déposés avec la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sous 25 % $\text{N}_2$  et  $T_s = 800^\circ\text{C}$  sur (a)  $\text{MgO}$  (b)  $\text{SrTiO}_3$  (c)  $\text{LaAlO}_3$  et (d)  $\text{Pt/Si}$ .

D'après les diagrammes des rayons X (*Figure III-56*), les films oxynitrides  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sont orientés suivant les plans  $(00\ell)$  sur  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{LaAlO}_3$  (un faible pic  $(112)$  est observé). Sur  $\text{Pt/Si}$  et  $\text{MgO}$ , les films sont polycristallins. L'épitaxie des films  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sur  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{LaAlO}_3$  a été vérifiée par DRX en mode balayage en  $\varphi$ .

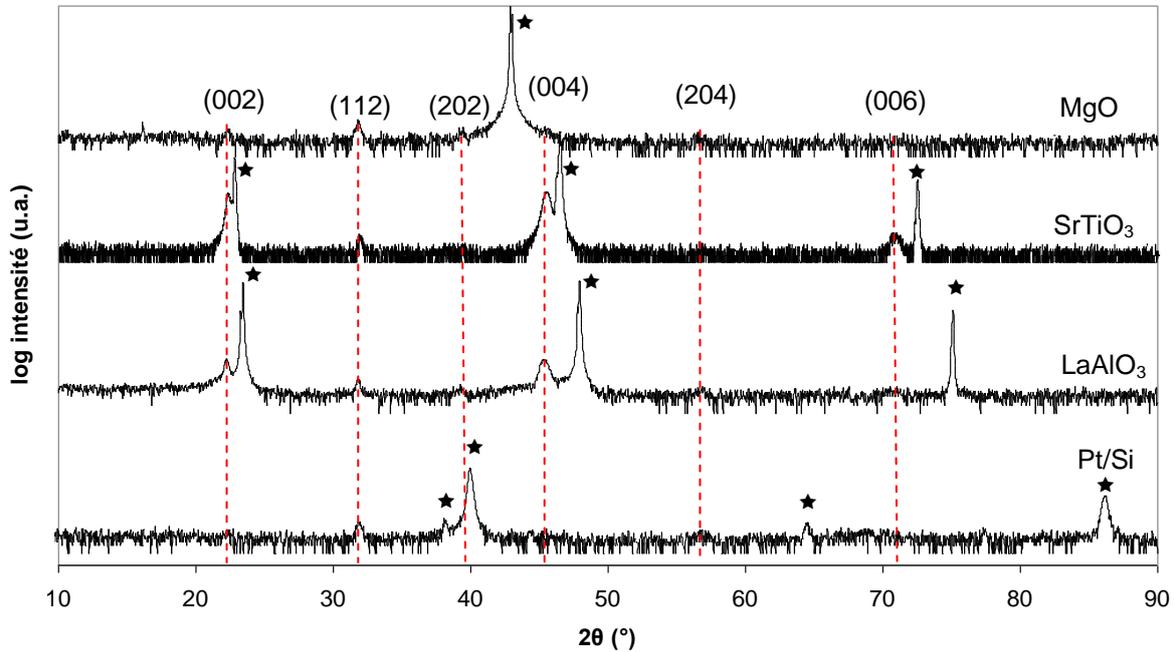


Figure III-56. Diagrammes de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  du film  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  déposé avec la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sous 5%  $\text{N}_2$  et  $T_s = 750^\circ\text{C}$  sur  $\text{MgO}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{Pt/Si}$  (\*substrat).

## IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réussi à déposer par pulvérisation cathodique RF magnétron différentes phases à partir de deux cibles  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  et  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Avec la cible oxynitride, la nature du gaz réactif dans le plasma conduit au dépôt de films oxydes  $\text{LaTiO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . Avec la cible oxyde, l'évolution de phase n'est pas sensible au changement des paramètres de dépôt, notamment de gaz réactif. Les films déposés peuvent être l'oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  que nous proposons en maille orthorhombique  $\text{Cmc}2_1$  ou l'oxyde  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  répertorié, en maille quadratique. Les couches  $\text{LaTiO}$  sont très stables et résistent au recuit sous air et aux changements de conditions de dépôt. L'effet du substrat est observé sur la cristallisation des films. Les films oxynitrides  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  montrent une croissance épitaxiale sur le substrat  $\text{SrTiO}_3$  (001). Les films oxydes  $\text{LaTiO}$  sont épitaxiés sur les substrats  $\text{MgO}$  (001),  $\text{SrTiO}_3$  (001) et  $\text{LaAlO}_3$  (001).

# Bibliographie

- [1] K.H. Kim, D.P. Norton, J.D. Budai, M.F. Chisholm, B.C. Sales, D.K. Christen, C. Cantoni, *Phys. Stat. Sol. A*200 (2003) 346.
- [2] Y. Konishi, M. Kasai, M. Izumi, Ma. Kawasaki, Yo. Tokura, *Mat. Sci. Eng. B*56 (1998) 158.
- [3] E. Wallin, J.M. Andersson, M. Lättemann, U. Helmersson, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 3877.
- [4] J.-M. Chappé, N. Martin, G. Terwagne, J. Lintymer, J. Gavaille, J.I Takadoum, *Thin Solid Films* 440 (2003) 66.
- [5] Ahmed Ziani, Thèse de doctorat de l'Université de Rennes 1 (2009).
- [6] D. Depla, S. Mahieu, *Reactive Sputter Deposition*, Springer Editor (2008).
- [7] Stefan G. Ebbinghaus, Rosiana Aguiar, Anke Weidenkaff, Stefan Gsell, Armin Reller, *Solid State Sciences*, 10 (2008) 709.
- [8] Marozau, A. Shkabko, M. Döbeli, T. Lippert, M. Mallepell, C.W. Schneider, A. Weidenkaff, A. Wokaun, *Acta Materialia*, 59(2011)7145.
- [9] J. Fompeyrine, J.W Seo, J.-P Locquet, *Journal of the European Ceramic Society*, 19 (1999)1493.
- [10] S. Havelia, K.R. Balasubramaniam, S. Spurgeon, F. Cormack, P.A. Salvador, *J. Crystal Growth* 310 (2008) 1985.
- [11] A. Ohtomo, D.A. Muller, J.L. Grazul, H.Y. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 3922.
- [12] Z. Shao, S. Saitzek, P. Roussel, M. Huvé, R. Desfeux, O. Mentré, F. Abraham, *J. Crystal Growth* 311 (2009) 4134.
- [13] F. Lichtenberg, A. Herrnberger, K. Wiedenmann, J. Mannhart, *Progress in Solid State Chemistry*, 29(2001)1.
- [14] M. Kestigian, R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 6199.
- [15] M. J. MacEachern, H. Dabkowska, J. D. Garrett, G. Amow, Wenhe Gong, Guo Liu, and J. E. Greedan, *Chem. Mater.* 6 (1994) 2092.
- [16] S.B. Xiong, W.P. Ding, G. Liu, X.Y. Chen, X.L. Guo, T. Yu, Y. Zhu, W.S. Hu, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 191.
- [17] S. Havelia, S. Wang, K.R. Balasubramaniam, P.A. Salvador, *Crystal growth Design* 6 (2009) 4546.
- [18] N. Ishizawa, F. Marumo, S. Iwai, M. Kimura, T. Kawamura, *Acta Crystallogr. B* 38 (1982) 368
- [19] Z. Shao, Thèse de l'Université de Lille 1, décembre 2010.
- [20] J. Takahashi, K. Kageyama, T. Hayashi, *J. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 2354.
- [21] K. Okuwada, S-I. Nakamura, H. Nozawa, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 855.

- [22] Nguyen Nang Dinh, *Communications in Physics*, 4 (2004) 90.
- [23] Wilmer Bucheli, Teresa Durán, Ricardo Jimenez, Jesús Sanz, and Alejandro Varez, *Inorg Chem.* 51 (2012) 5831.
- [24] I-S. Kim, W-H. Jung, Y. Inaguma, T. Nakamura, M. Itoh, *Mater. Res. Bull.* 30 (1995) 307.
- [25] D. Suvorov, M. Valant, S. Skapin, D. Kolar, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 85.
- [26] S. D. Skapin, A. S. Skapin, D. Suvorov, M. Gaberscek, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 2025.
- [27] Laurent Le Gendre, Thèse de l'Université de Rennes 1, (1997).



## **Chapitre IV**

**Propriétés diélectriques des films  
minces oxynitrides  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  et  
des films minces oxydes La-Ti-O**

I. Dispositifs utilisés pour la caractérisation diélectrique en configuration MIM et coplanaire .....	113
I-1. Principes et modèles .....	113
I-1.1. Principes .....	113
I-1.2. Modèle MIM pour les mesures en basses fréquences .....	114
I-1.3. Modèles MIM et coplanaire pour les mesures en hautes fréquences .....	116
I.2. Réalisation des dispositifs .....	119
I-2.1. Réalisation des dispositifs basses fréquences .....	119
I-2.2. Réalisation des dispositifs hautes fréquences .....	119
II. Propriétés diélectriques des films minces oxynitrides $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .....	120
II.1. Propriétés en basses fréquences.....	121
II.2. Propriétés en hautes fréquences.....	124
II.2.1. Mesure en structure MIM .....	124
II.2.2. Mesures en structure coplanaire .....	124
II.3. Discussion .....	125
III. Propriétés diélectriques des films minces oxydes La-Ti-O.....	131
III.1. Propriétés en basses fréquences.....	132
III.1.1. Caractéristiques diélectriques du $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ monoclinique .....	132
III.1.2. Caractéristiques diélectriques du <i>LaTiO</i> .....	136
III.2. Propriétés en hautes fréquences.....	137
III.2.1. Caractéristiques diélectriques du <i>LaTiO</i> en structure MIM.....	137
III.2.2. Caractéristiques diélectriques du <i>LaTiO</i> en structure coplanaire .....	138
III.3. Discussion.....	139
IV. Vers des structures multicouches.....	143
IV.1. Couches monolithiques .....	143
IV.1.1. Dépôt et caractérisation des couches monolithiques.....	143
IV.1.2. Mesures d'agilité des couches monolithiques.....	144
IV.2. Bi-couches.....	146
IV.3. Tri-couches.....	148

IV.4. Discussion .....	150
V. Conclusion .....	151
Bibliographie .....	152

Dans les chapitres précédents, nous avons exposé le dépôt et la caractérisation physico-chimique des films La-Ti-O-N déposés par pulvérisation RF réactive magnétron. Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés diélectriques de ces films. Nous présenterons tout d'abord les principes de mesure et les modèles des dispositifs utilisés pour la caractérisation diélectrique et d'agilité. Ensuite, les propriétés diélectriques mesurées en basses et hautes fréquences seront détaillées pour les films oxynitrides LaTiO<sub>2</sub>N et pour les films oxydes La-Ti-O. Dans l'objectif d'atteindre une agilité avec de faibles pertes, des structures originales seront enfin proposées.

# I. Dispositifs utilisés pour la caractérisation diélectrique en configuration MIM et coplanaire

## I-1. Principes et modèles

### I-1.1. Principes

Les propriétés électromagnétiques des matériaux sont définies à partir de deux paramètres constitutifs : la perméabilité  $\mu$ , qui décrit la réponse d'un milieu donné à une excitation magnétique  $H$ , et la permittivité  $\varepsilon$ , qui décrit la réponse du milieu à un champ électrique appliqué  $E$ . Une écriture adéquate des équations de Maxwell permet de prendre en compte la conductivité électrique  $\sigma$  du milieu au travers des expressions généralisées de la permittivité et de la perméabilité [1] :

$$\nabla \times H = \sigma E + \varepsilon \frac{\partial E}{\partial t}, \quad \nabla \cdot H = 0$$

$$\nabla \times E = -\mu \frac{\partial H}{\partial t}, \quad \nabla \cdot E = 0$$

La permittivité  $\varepsilon$  est liée à la polarisabilité électrique des molécules, atomes, ions et électrons constituant le milieu. C'est une grandeur tensorielle (la réponse du matériau peut dépendre, par exemple, de l'orientation des axes cristallographiques du matériau), qui se réduit à un scalaire dans les milieux isotropes. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, c'est une variable complexe ( $\varepsilon = \varepsilon' + j\varepsilon''$ ), dont la partie imaginaire reflète l'absorption du champ électromagnétique par le milieu et à partir de laquelle on définit la tangente de pertes  $\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ . La partie réelle de la permittivité est  $\varepsilon'$ , appelée constante diélectrique.  $\varepsilon'$  et  $\tan\delta$  sont les deux caractéristiques déterminées lors de nos mesures diélectriques.

De manière générale, pour mesurer la permittivité relative complexe d'un matériau, on prélève un échantillon de matière et on le place sur le trajet d'une onde électromagnétique, soit dans l'espace

libre, soit à l'intérieur d'une structure de propagation (ligne de transmission, 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 couche mince, la méthode la plus utilisée en basses fréquences est la mesure d'une structure Métal/Isolant/Métal (MIM), où on mesure la capacité d'un condensateur formé par le matériau diélectrique enserré entre deux plaques conductrices. En hautes fréquences, des méthodes MIM et coplanaire sont généralement employées, pour lesquelles la permittivité est déterminée à partir de la mesure des coefficients de transmission  $S_{21}$  et/ou de réflexion  $S_{11}$  des structures. Nous allons présenter maintenant les modèles en structures MIM et coplanaire utilisés pour nos mesures en basses et hautes fréquences.

## I-1.2. Modèle MIM pour les mesures en basses fréquences

Comme son nom l'indique, une structure MIM est constituée de 2 électrodes (inférieure et supérieure) séparées par un matériau diélectrique. En technologie couche mince, ce dispositif est intégré sur un substrat. Deux types de substrats sont possibles : si le substrat est lui-même conducteur, il constitue l'électrode inférieure, si le substrat est isolant (ou semiconducteur), il doit être couvert d'une couche conductrice servant d'électrode inférieure. L'électrode supérieure est constituée, non pas d'un film métallique continu, mais de plusieurs plots métalliques de quelques centaines de microns de diamètre permettant de vérifier l'homogénéité des caractéristiques. Dans notre étude, nous avons utilisé les deux types de substrat : le substrat conducteur SrTiO<sub>3</sub> dopé au niobium et plusieurs types de substrats non conducteurs platinés (Pt/Si, Pt/MgO, Pt/SrTiO<sub>3</sub>).

Le substrat SrTiO<sub>3</sub> est rendu conducteur électrique par dopage au niobium (1,4 %at.) Nous l'avons utilisé car c'est un substrat monocristallin qui a un très faible désaccord de maille avec les composés du système La-Ti-O-N et qui permet d'obtenir des films texturés et épitaxiés (Cf Chapitre III). Après dépôt du film La-Ti-O-N et des plots conducteurs d'argent, l'échantillon est collé sur une plaque de cuivre avec de la laque d'argent. Les mesures sont effectuées entre les plots d'argent et la plaque de cuivre (*Figure IV-1a*).

Les substrats platinés possèdent une couche supérieure de platine d'épaisseur 200 nm. Les couches de platine sur les substrats MgO et SrTiO<sub>3</sub> ont été déposées par pulvérisation cathodique par le Dr. Stéphanie Députier, maître de conférences dans l'équipe Chimie du Solide et Matériaux de l'Institut Sciences Chimiques de Rennes. Les substrats Pt/Si sont des substrats commerciaux. Sur Si, le platine est toujours orienté (111) et sur MgO et SrTiO<sub>3</sub>, les deux orientations (100) et (111) sont possibles. Entre le platine et le substrat Si, des couches d'accroche (Ti, 40 nm) et d'oxyde (SiO<sub>2</sub>, 1000 nm) peuvent être déposés. Avant le dépôt du film La-Ti-O-N, de la laque d'argent est déposée sur la couche platinée du substrat pour avoir ensuite accès à l'électrode inférieure. Les mesures sont effectuées entre la laque d'argent et les plots d'argent (*Figure IV-1b*).

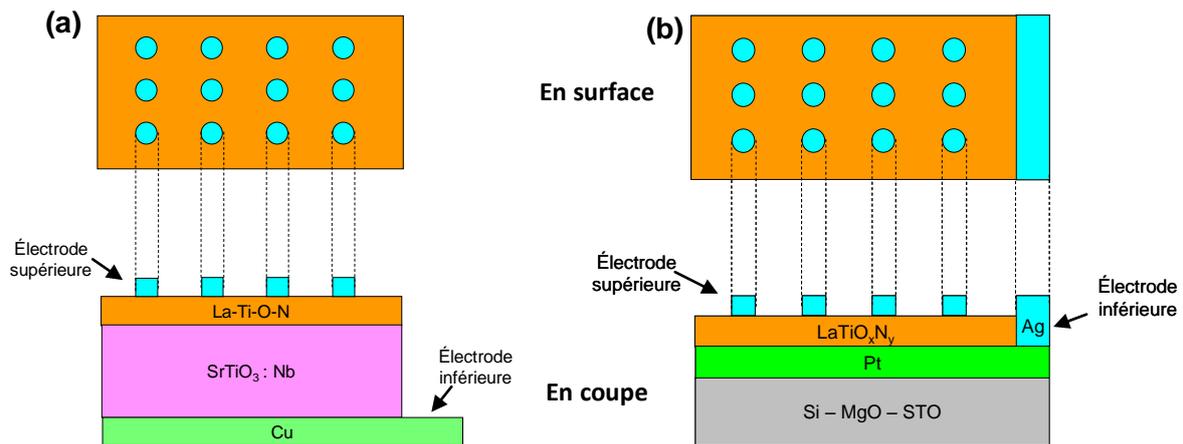


Figure IV-1. Schéma de la structure MIM utilisée pour les mesures en basse fréquence : (a) sur SrTiO<sub>3</sub>:Nb, (b) sur substrat non conducteur.

La constante diélectrique des films La-Ti-O-N est donnée par la relation :

$$\varepsilon' = \frac{C \cdot e}{\varepsilon_0 \cdot S}$$

avec C : capacité mesurée (F),  
 e : épaisseur de la couche mince (m),  
 $\varepsilon_0$  : permittivité du vide =  $8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m,  
 S : surface du plot supérieur =  $\pi d^2/4$ , d étant le diamètre du plot (m<sup>2</sup>).

Les mesures en basses fréquences sont effectuées à l'aide d'un pont RLC. Celui-ci mesure les composants passifs tels que les condensateurs, les inductances et les résistances, sous un signal alternatif de fréquence variable. La Figure IV-2a présente le schéma équivalent d'un circuit RLC en parallèle ainsi que le diagramme de Fresnel (Figure IV-2b) qui donne la relation [2]:

$$\tan \delta = \frac{I_R}{I_C}$$

avec  $U = U_R = R \cdot I_R = \frac{I_C}{jC\omega} = U_C$

Soit  $\tan \delta = \frac{U/R}{UC\omega} = \frac{1}{RC\omega}$

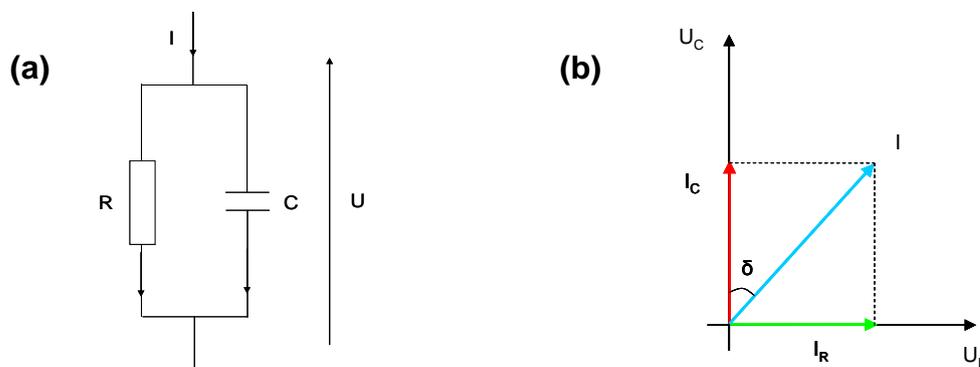


Figure IV-2. (a) Schéma équivalent d'un circuit RLC, (b) diagramme de Fresnel associé.

La caractérisation de cette structure permet l'obtention directe de la tangente de pertes  $\tan\delta$  et de la valeur de la capacité, à partir de laquelle, la valeur de la permittivité relative est déduite.

La mesure d'agilité est effectuée en appliquant une tension continue entre les pointes de mesure, qui induit l'apparition d'un champ électrique continu  $E_{\text{Bias}}$  entre les électrodes. L'accordabilité du matériau est calculée par la relation :

$$\text{Accordabilité (\%)} = \frac{\varepsilon'(E_{\text{bias}} = 0) - \varepsilon'(E_{\text{bias max}})}{\varepsilon'(E_{\text{bias}} = 0)}$$

avec  $\varepsilon'(E_{\text{Bias}} = 0)$  : constante diélectrique à champ appliqué nul (0 kV/cm)  
 $\varepsilon'(E_{\text{Bias max}})$  : constante diélectrique à champ appliqué maximal ( $E_{\text{Bias max}}$ )

Une calibration du pont RLC est faite avant la mesure sur échantillon. Les pointes de mesure sont en contact avec la plaque de cuivre pour calibrer le circuit fermé (setoff close) et sans contact pour calibrer le circuit ouvert (setoff open).

### I-1.3. Modèles MIM et coplanaire pour les mesures en hautes fréquences

En haute fréquence, nous réalisons les mesures des propriétés diélectriques à l'aide de deux dispositifs : la structure MIM et la structure coplanaire. Cette partie de l'étude a été réalisée par Hung Nguyen, doctorant dans notre équipe, dont la thèse porte sur "Matériau diélectrique commandable pour antenne miniature agile", thèse cofinancée par le CEA et le CNRS. Dans l'étude globale des propriétés diélectriques des films La-Ti-O-N et de leurs applications, il est chargé de mettre en œuvre la caractérisation diélectrique en hautes fréquences et d'intégrer les matériaux dans une antenne miniature agile en fréquence.

#### I-1.3.a Modèle MIM utilisé en haute fréquence

En hautes fréquences, le dispositif MIM est différent de celui utilisé en basses fréquences. Il est constitué de deux électrodes circulaires supérieures (disque central et disque extérieur) et d'une électrode inférieure (plan conducteur à un potentiel flottant) (*Figure IV-3a*). Une épaisseur des électrodes supérieures en argent de 2  $\mu\text{m}$  a été choisie afin de minimiser les effets de peau ( $\sim 630$  nm à 10 GHz) du métal.

La structure choisie pour la caractérisation est équivalente à un circuit de capacités et de résistances en série comme schématisé sur la *Figure IV-3b*.  $C_1$ ,  $R_1$  représentent la capacité et la résistance du condensateur créé entre l'électrode inférieure et l'électrode supérieure du disque central (diamètre  $\Phi = 2r$ ), et  $C_2$ ,  $R_2$  représentent la capacité et la résistance du condensateur créé entre l'électrode inférieure et l'électrode supérieure du disque extérieur (diamètre  $\Phi = 2R$ ).  $R_s$  représente la résistance de l'électrode inférieure entre les deux disques, qui peut être considérée comme la

résistance des effets parasites [3].

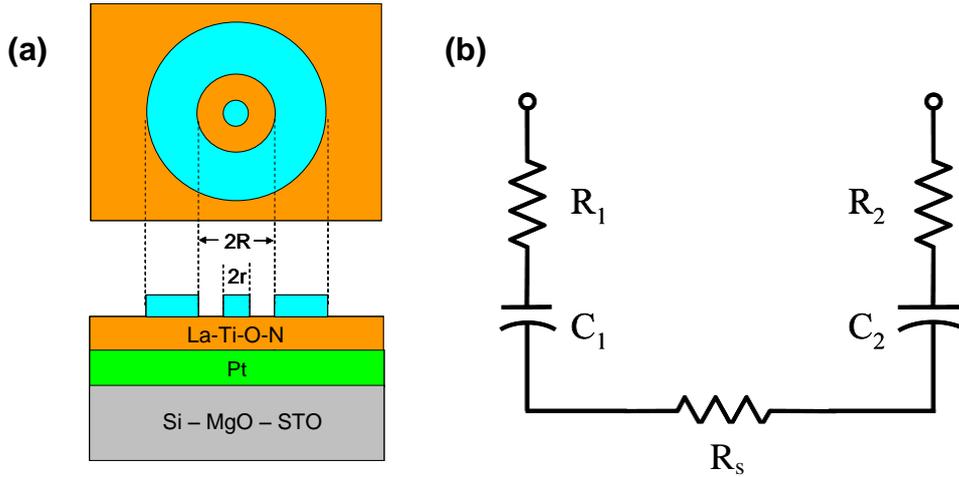


Figure IV-3. (a) Schéma de la structure MIM utilisée pour la caractérisation diélectrique en haute fréquence pour les dépôts sur Pt/Si, Pt/MgO ou Pt/STO, (b) circuit électrique équivalent.

L'impédance de la capacité est extraite à partir de la mesure du coefficient de réflexion  $S_{11}$ , en utilisant l'expression suivante [4] :

$$Z_{DUT} = \frac{1}{Z_0} \left( \frac{1 + S_{11}}{1 - S_{11}} \right) = R + jX = R_1 + R_2 + R_s + \frac{1}{j\omega} \left( \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right)$$

- avec
- $Z_{DUT}$  : impédance du dispositif sous mesure ("Device Under Test"),
  - $Z_0$  : impédance caractéristique =  $50 \Omega$ ,
  - $R$  : partie réelle de l'impédance =  $R_1 + R_2 + R_s$ ,
  - $X$  : partie imaginaire de l'impédance =  $-1/\omega (1/C_1 + 1/C_2)$ ,
  - $C_1$  : capacité du condensateur créé entre l'électrode inférieure et l'électrode supérieure du disque central,
  - $C_2$  : capacité du condensateur créé entre l'électrode inférieure et l'électrode supérieure du disque extérieur.

En utilisant successivement deux dispositifs présentant des rayons du disque central différents ( $r_1$ ,  $r_2$ ), la valeur de la constante diélectrique  $\epsilon'$  peut être calculée à partir de la différence d'impédance relevée à partir des deux dispositifs MIM [5] :

$$\text{Im}(Z_{DUT1} - Z_{DUT2}) = -\frac{1}{\omega} \frac{d}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \left( \frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right)$$

La tangente de pertes est donnée par la formule :

$$\tan \delta = -\frac{\text{Re}(Z_{DUT}) - R_s}{\text{Im}(Z_{DUT})}$$

Les mesures sont effectuées à l'aide d'une station sous pointes et d'un analyseur de réseau VNA HP8510C (Figure IV-4a). Les pointes de mesure, possédant un pas de  $150 \mu\text{m}$ , sont placées sur le disque central et sur le disque extérieur (Figure IV-4b). La gamme de fréquence étudiée est comprise

entre 0,1 GHz et 20 GHz. L'accordabilité est mesurée en appliquant sur la capacité une tension maximale de 20 V à l'aide d'une alimentation stabilisée Keithley2400.

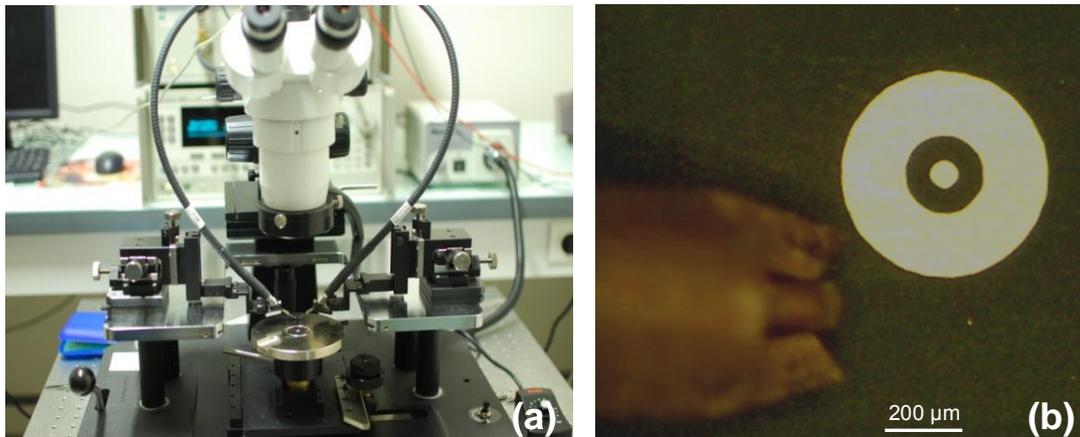


Figure IV-4. (a) Station sous pointe utilisée pour la mesure en hautes fréquences, (b) mesure sous pointe d'une structure MIM déposée sur  $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ .

### I-1.3.a Modèle coplanaire utilisé en haute fréquence

La méthode coplanaire consiste à mesurer les coefficients de réflexion  $S_{11}$  et de transmission  $S_{21}$  d'une ligne de transmission métallique coplanaire (CPW), placée sur le film La-Ti-O-N à caractériser (Figure IV-5). Les caractéristiques effectives ( $\epsilon'_{\text{eff}}$ ,  $\tan\delta_{\text{eff}}$ ) de l'ensemble (ligne métallique + film + substrat) sont calculées à partir des coefficients mesurés. Un calcul numérique de "transformation conforme" ("conformal mapping") permet d'accéder aux caractéristiques ( $\epsilon'$ ,  $\tan\delta$ ) du film [6,7]. La mesure d'agilité du film en hautes fréquence est effectuée sur une structure résonante (résonateur à stub, Figure IV-5c) en appliquant une tension continue maximale de 150 V.

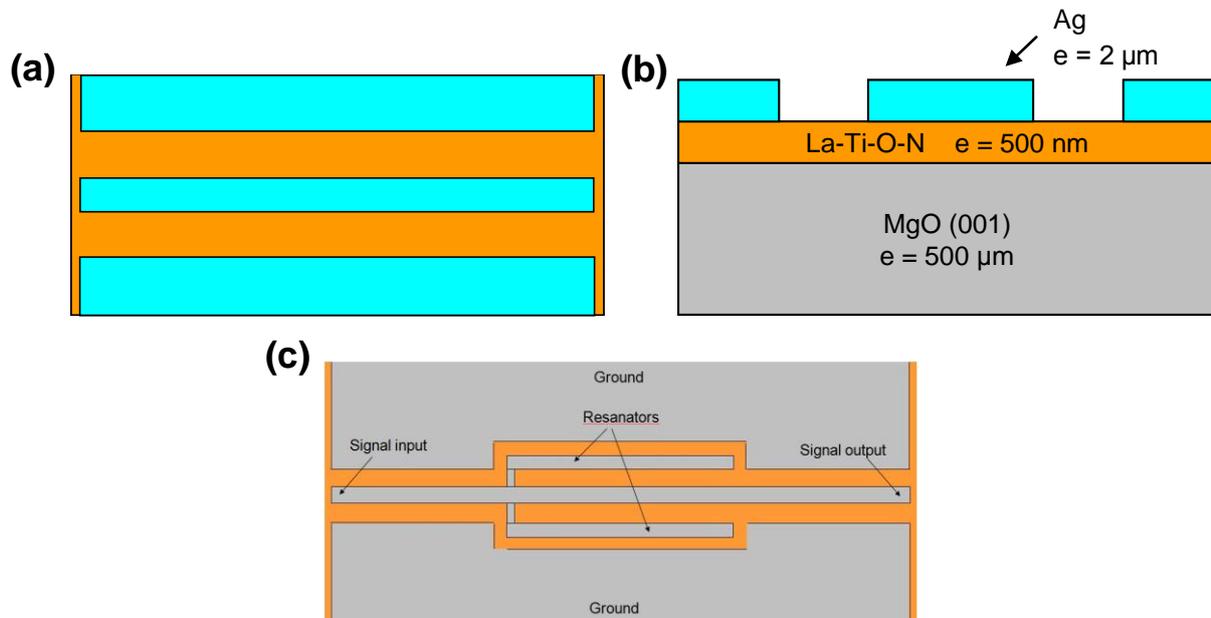


Figure IV-5. (a) Schéma d'une ligne de transmission sur couche mince La-Ti-O-N en surface et (b) en tranche, (c) schéma d'un résonateur pour la mesure d'agilité.

## I.2. Réalisation des dispositifs

### I-2.1. Réalisation des dispositifs basses fréquences

La réalisation des dispositifs basses fréquences consiste à déposer des plots métalliques d'argent au travers d'un masque rigide plaqué sur le film diélectrique à caractériser. Le dépôt est effectué dans le même bâti de pulvérisation que celui des films La-Ti-O-N. Les conditions de dépôt sont les suivantes :  $P_{RF} = 150 \text{ W}$ ,  $p_T = 15,4 \text{ Pa}$ ,  $T_S = 25^\circ\text{C}$  et 100 % Ar. Le dépôt est réalisé à partir d'une cible d'argent de diamètre 75 mm, pendant une durée de 2 mn 16 s pour une épaisseur déposée de 200 nm. Le masque rigide possède trois diamètres différents d'ouverture. Ils sont d'environ 230  $\mu\text{m}$ , 330  $\mu\text{m}$  et 430  $\mu\text{m}$  (Figure IV-6). Le diamètre réel des plots est mesuré par microscope optique. Les valeurs de capacité et de pertes sont mesurées sur différents plots à l'aide du pont RLC.

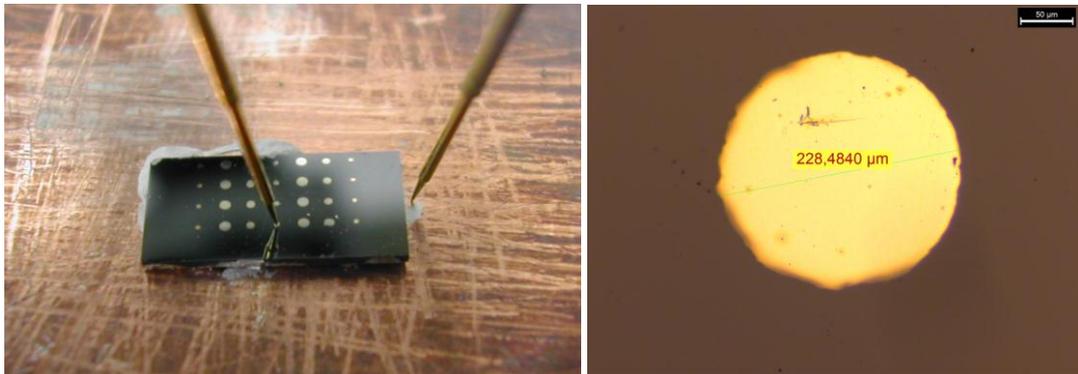


Figure IV-6. (a) Mesure sous pointe d'un échantillon déposé sur  $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$  collé sur la plaque de cuivre, (b) vue par microscopie optique d'un plot de mesure.

Pour la mesure d'agilité, une tension continue est appliquée entre les pointes de mesure. Vu les épaisseurs fines des couches, le maximum de tension appliquée est de 20 V. La tension est définie comme positive si elle est appliquée aux électrodes supérieures, négative, si elle est appliquée à l'électrode inférieure.

### I-2.2. Réalisation des dispositifs hautes fréquences

La réalisation des dispositifs hautes fréquences impose la fabrication d'électrodes circulaires supérieures pour la mesure MIM ou d'une ligne de transmission ou un résonateur pour les mesures coplanaires. Ceci est effectué par métallisation complète à l'argent de l'échantillon puis gravure du métal par voie chimique. Cette partie a été effectuée en collaboration avec le Dr. Xavier Castel, maître de conférence dans l'équipe Matériaux Fonctionnels de l'IETR à Saint Briec. L'argent est déposé comme précédemment dans le bâti de pulvérisation des films La-Ti-O-N, avec les mêmes conditions de dépôt hormis un temps de dépôt plus long (13 min 40s) car il nous faut, ici, déposer 2  $\mu\text{m}$  d'argent. Cette épaisseur nécessite le dépôt d'une couche d'accroche ultra-mince (5 nm) de titane entre le film

La-Ti-O-N et l'argent. Les dispositifs (Figure IV-7) sont ensuite réalisés par photo-lithographie standard de la bicouche métallique [8].

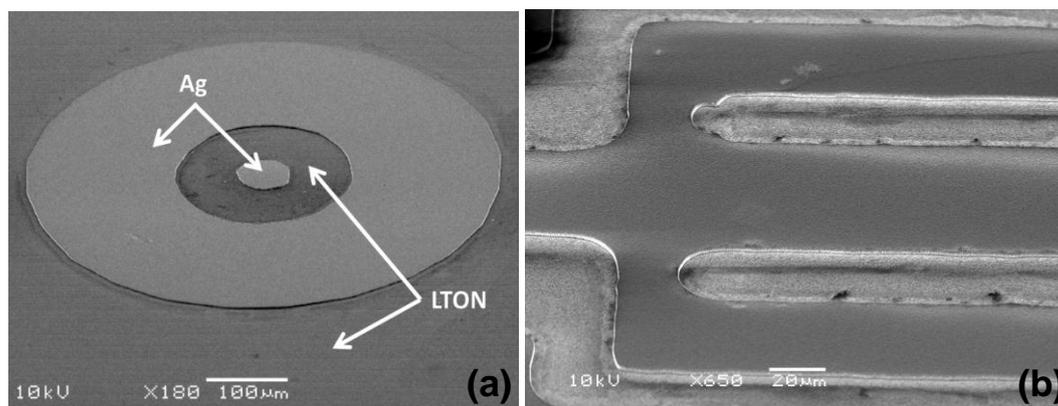


Figure IV-7. Dispositifs de mesure diélectrique hautes fréquences observés par microscope électronique à balayage : (a) structure MIM avec les deux disques circulaires, (b) résonateur en structure coplanaire.

## II. Propriétés diélectriques des films minces oxynitrides LaTiO<sub>2</sub>N

Dans ce paragraphe, nous présentons les propriétés diélectriques et l'agilité des films minces oxynitrides LaTiO<sub>2</sub>N en basses et hautes fréquences. Les caractéristiques physico-chimiques des films testés sont présentées dans le *Tableau IV-1*.

	Film oxynitride	Substrat	Épaisseur (nm)	%N dans le film	Cristallisation
Basses fréquences (MIM)	<b>LTO-10</b>	SrTiO <sub>3</sub> :Nb	300	20	Texturé (00ℓ) LaTiO <sub>2</sub> N
	<b>LTON-14</b>	SrTiO <sub>3</sub> :Nb	220	22	Épitaxié (00ℓ) LaTiO <sub>2</sub> N
Hautes fréquences (MIM)	<b>LTO-11</b>	Pt/Si	240	22	Polycristallin LaTiO <sub>2</sub> N
Hautes fréquences (Coplanaire)	<b>LTON-15</b>	MgO	275	19	Polycristallin LaTiO <sub>2</sub> N

Tableau IV-1. Films oxynitrides LaTiO<sub>2</sub>N mesurés en basses et hautes fréquences.

En basses fréquences, les mesures de la constante diélectrique et des pertes ont été effectuées sur 2 échantillons. Le film LTO-10 a été déposé sur substrat SrTiO<sub>3</sub> dopé niobium avec la cible La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sous 50 %N<sub>2</sub> dans le plasma et T<sub>S</sub> = 800°C. Ce film a une épaisseur de 300 nm. La teneur en azote dans le film est de 20 %, ce qui correspond à la stœchiométrie de la phase LaTiO<sub>2</sub>N. La diffraction des rayons X montre que ce film est préférentiellement orienté (00ℓ) sur le substrat SrTiO<sub>3</sub>:Nb (*Annexe 11*). Le 2<sup>ème</sup> film utilisé, LTON-14, a été déposé sur substrat SrTiO<sub>3</sub>:Nb à partir de

la cible oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  avec 10 % $\text{N}_2$  dans le plasma et  $T_S = 750^\circ\text{C}$ . L'épaisseur du film est de 220 nm. La teneur en azote dans le film est de 22 %, valeur traduisant un léger excès par rapport à la stœchiométrie  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . D'après la diffraction des rayons X ( $\theta$ - $2\theta$  et  $\varphi$ -scan), LTON-14 est constitué de la phase  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  épitaxiée sur substrat  $\text{SrTiO}_3 : \text{Nb}$  (Annexe 11).

En hautes fréquences, les mesures sont effectuées sur 2 échantillons. Le film LTO-11 est déposé sur substrat Pt/Si avec la cible oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , 50 % $\text{N}_2$  dans le plasma et  $T_S = 800^\circ\text{C}$ . Le film a une épaisseur de 240 nm. La teneur en azote dans le film est de 22 %. La diffraction des rayons X montre que le film est polycristallin sur le substrat Pt/Si (Annexe 11). Le dispositif utilisé pour la caractérisation diélectrique de ce film est la structure MIM. Le film LTON-15 est déposé sur substrat MgO avec la cible oxynitride, 5 % $\text{N}_2$  dans le plasma et  $T_S = 800^\circ\text{C}$ . Le film montre une teneur en azote de 19 % et il est polycristallin sur le substrat MgO (Annexe 11). Le dispositif utilisé pour la caractérisation diélectrique de ce film est la structure coplanaire.

## II.1. Propriétés en basses fréquences

La Figure IV-8 présente la variation de la constante diélectrique et de la tangente de pertes du film LTO-10 en fonction de la fréquence. Nous voyons que le matériau montre une forte dispersion de  $\epsilon'$  et  $\tan\delta$  pour les plus basses fréquences. A 100 Hz, la constante diélectrique est de 1820, avec une tangente de pertes de 131. A 100 kHz, la constante diélectrique diminue à une valeur de 447 avec une tangente de pertes de 1,03. Ceci correspond à une diminution des pertes d'environ deux ordres de grandeur quand la fréquence augmente. A 100 kHz, la constante diélectrique du film oxynitride est très élevée, mais les pertes également. Par ailleurs, les variations en fréquence ne présentent ni rupture en  $\epsilon'$ , ni pic en  $\tan\delta$  : il n'y a donc aucun phénomène de relaxation pour le matériau dans le domaine des basses fréquences.

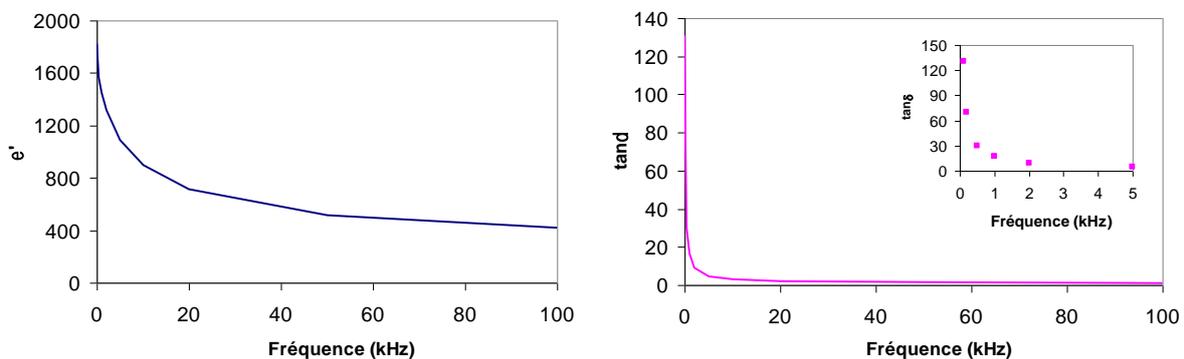


Figure IV-8. Evolution en fonction de la fréquence de : (a) la constante diélectrique  $\epsilon'$ , (b) la tangente de pertes  $\tan\delta$  du film LTO-10 ( $\text{LaTiO}_2\text{N}$ ) déposé sur  $\text{SrTiO}_3 : \text{Nb}$ .

La Figure IV-9 présente la variation de la constante diélectrique et de la tangente de pertes du film LTO-10 en fonction d'une tension continue appliquée. Les mesures sont effectuées à 100 kHz.

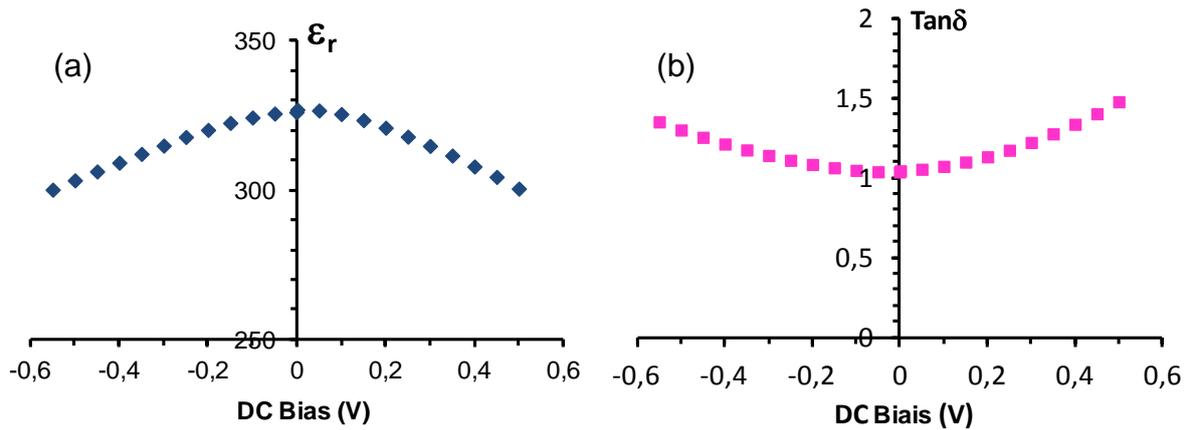


Figure IV-9. Variation en fonction de la tension continue appliquée à 100 kHz de (a) la constante diélectrique  $\epsilon'$  et (b) la tangente de pertes  $\tan\delta$  du film LTO-10 ( $\text{LaTiO}_2\text{N}$ ) déposé sur  $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ .

Pour le film LTO-10, l'accordabilité est de 8 % pour une tension maximale appliquée de 0,5 V, soit un champ électrique de 16,7 kV/cm. Ces valeurs sont intéressantes car le matériau présente une accordabilité avec un champ appliqué très faible. Cependant, la structure est en court-circuit pour une tension supérieure à 0,5 V, ce qui limite la valeur d'accordabilité. Les pertes diélectriques varient également avec la tension appliquée (Figure IV-9.b), mais les valeurs sont très grandes et varient de 1 à 1,5. Les courbes ne montrent pas une forme en ailes de papillon observée habituellement pour les matériaux ferroélectriques.

Le film LTON-14 a été mesuré par le Dr. Caroline Borderon, maître de conférences à l'Université de Nantes, membre de l'équipe Matériaux Fonctionnels de l'IETR. LTON-14 présente une forte décroissance de  $\epsilon'$  et  $\tan\delta$  de 100 Hz jusqu'à 100 kHz avec la présence de plusieurs paliers (Figure IV-10). Les variations sont plus faibles à partir de 1 MHz. A 100 kHz, la constante diélectrique  $\epsilon' = 110$  et la tangente de perte  $\tan\delta = 0,2$ .

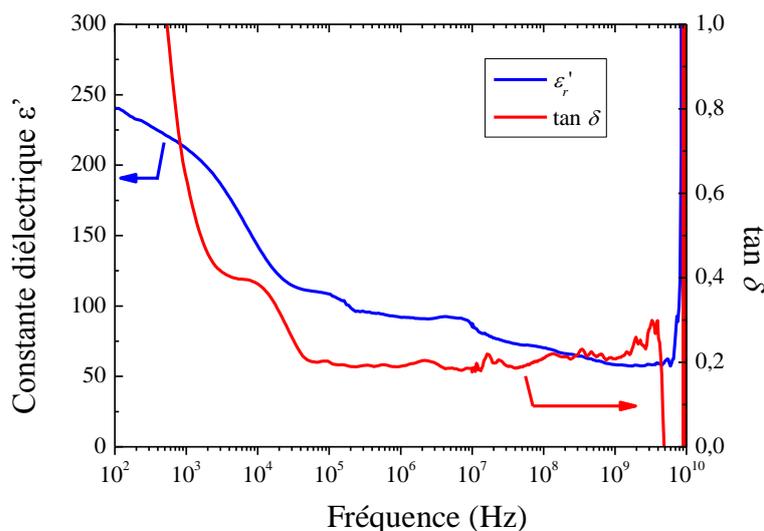


Figure IV-10. Evolution en fonction de la fréquence de la constante diélectrique  $\epsilon'$  et de la tangente de pertes  $\tan\delta$  du film LTON-14 ( $\text{LaTiO}_2\text{N}$ ) déposé sur  $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ .

Le diagramme d'Argand  $\epsilon'' = f(\epsilon')$  du film LTON-14 est présenté en *Figure IV-11*. Les points du tracé suivent une partie d'un arc de cercle, puis une droite. Il n'a pas été possible d'appliquer un champ  $E_{bias}$  non nul à cet échantillon ; les pertes devenant trop élevées. Dans le cas de matériaux ferroélectriques, l'arc de cercle est associé à la présence d'une relaxation, cette dernière étant également visible sur l'évolution en fréquence de  $\epsilon'$  et  $\tan\delta$  (*Figure IV-12*). Pour LTON-14, les points s'éloignent vite de l'arc et sont "noyés" dans la droite, qui est, elle, représentative d'une accumulation de charge à l'interface échantillon/électrode et/ou d'une conductivité continue par diffusion d'espèces ioniques dans le matériau [9, 10]. Comme nous le verrons dans le paragraphe "Discussion", cette conductivité est également visible au travers de la forte décroissance de  $\tan\delta$  dans sa variation en fréquence, comme observé en *Figure IV-8*.

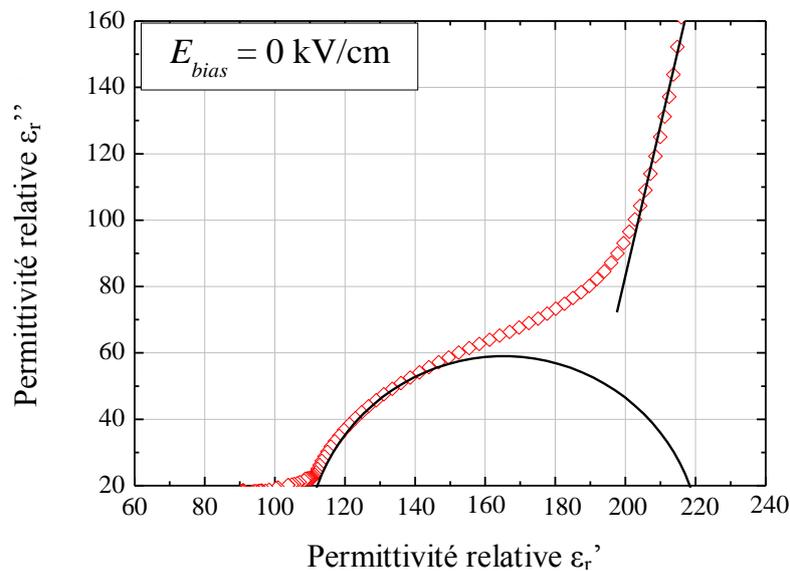


Figure IV-11. Diagramme d'Argand de l'échantillon LTON-14 ( $LaTiO_2N$ ) déposé sur  $SrTiO_3:Nb$ .

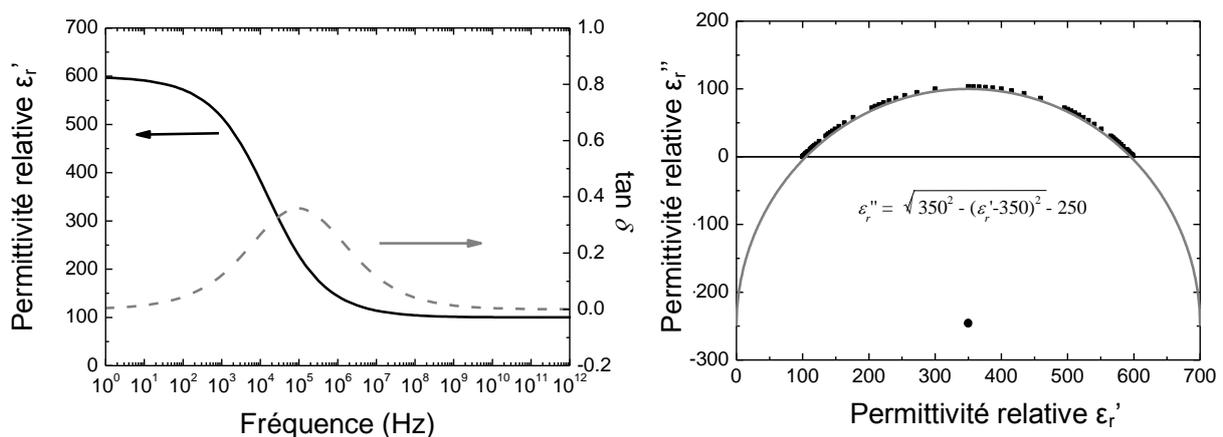


Figure IV-12. Allure de la constante diélectrique et des pertes diélectriques selon la fréquence dans le modèle Cole-Cole et diagramme d'Argand associé pour un matériau ferroélectrique [11].

## II.2. Propriétés en hautes fréquences

### II.2.1. Mesure en structure MIM

La *Figure IV-13* présente l'évolution de la constante diélectrique et de la tangente de pertes mesurée en hautes fréquences du film LTO-11 polycristallin déposé sur Pt/Si. On observe une décroissance des caractéristiques quand la fréquence augmente. Pour LTO-11, la constante diélectrique  $\epsilon'$  diminue de 100 à 60 et les pertes  $\tan \delta$  de 0,3 à 0,2 quand la fréquence augmente de 0,1 à 20 GHz. Les variations en fréquence ne montrent ni rupture, ni pic. On relève à 10 GHz,  $\epsilon' = 55$  et  $\tan \delta = 0,18$ .

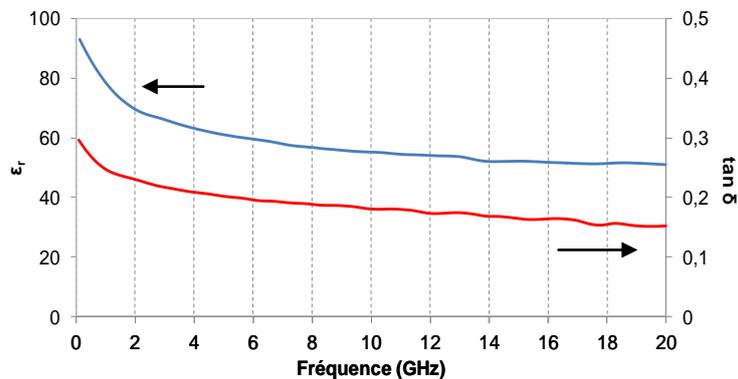


Figure IV-13. Evolution de la constante diélectrique  $\epsilon'$  et de la tangente de pertes  $\tan \delta$  en fonction de la fréquence du film LTO-11 ( $\text{LaTiO}_2\text{N}$ ) déposé sur Pt/Si.

### II.2.2. Mesures en structure coplanaire

La *Figure IV-14* présente l'évolution de la constante diélectrique et de la tangente de pertes mesurée en hautes fréquences du film LTON-15 polycristallin déposé sur MgO. On constate que quand la fréquence augmente de 0,1 GHz à 20 GHz, la constante diélectrique  $\epsilon'$  diminue de 100 à 60 et les pertes  $\tan \delta$  de 0,2 à 0,02. Les variations en fréquences ne montrent ni rupture, ni pic (l'allure de  $\epsilon'$  est due à une mesure non-optimale). On relève à 10 GHz,  $\epsilon_r \sim 70$  et  $\tan \delta = 0,02$ .

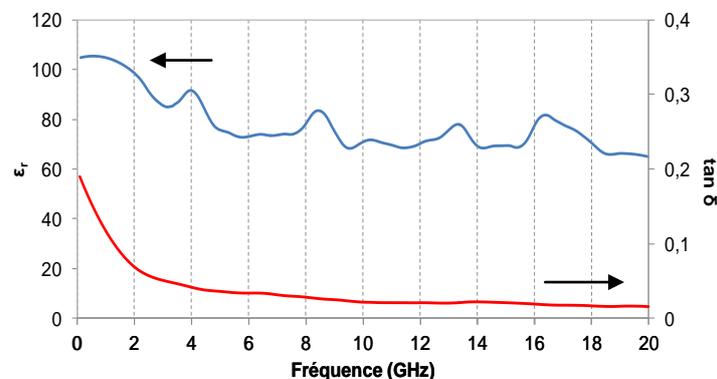


Figure IV-14. Evolution en fonction de la fréquence de la constante diélectrique  $\epsilon'$  et de la tangente de pertes  $\tan \delta$  du film LTON-15 ( $\text{LaTiO}_2\text{N}$ ) déposé sur MgO.

La valeur de la constante diélectrique de LTON-15 est proche de celle du LTO-11, obtenue sur la structure MIM. En revanche, les pertes (0,02) sont beaucoup plus faibles que celles de LTO-11 (0,18).

En ce qui concerne la variation en fonction d'une tension continue appliquée en hautes fréquences de la constante diélectrique et des pertes des couches  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , aucune mesure n'a été possible en raison d'une mise en court-circuit des structures dès qu'une tension était appliquée, et ceci quelle que soit la structure utilisée. Ce comportement est différent de celui observé sur des films oxynitrures "anciens" réalisés lors de la thèse de Ahmed Ziani et que nous avons caractérisé en hautes fréquences. En structure coplanaire, ces films supportent une tension de 180 V ce qui correspond à un champ appliqué de 90 kV/cm (Figure IV-15). Cependant, ils ne montrent pas de variation du coefficient  $S_{21}$  lors de l'application d'un champ continu. Nous pouvons donc conclure sur l'absence d'agilité des films oxynitrures  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  en hautes fréquences.

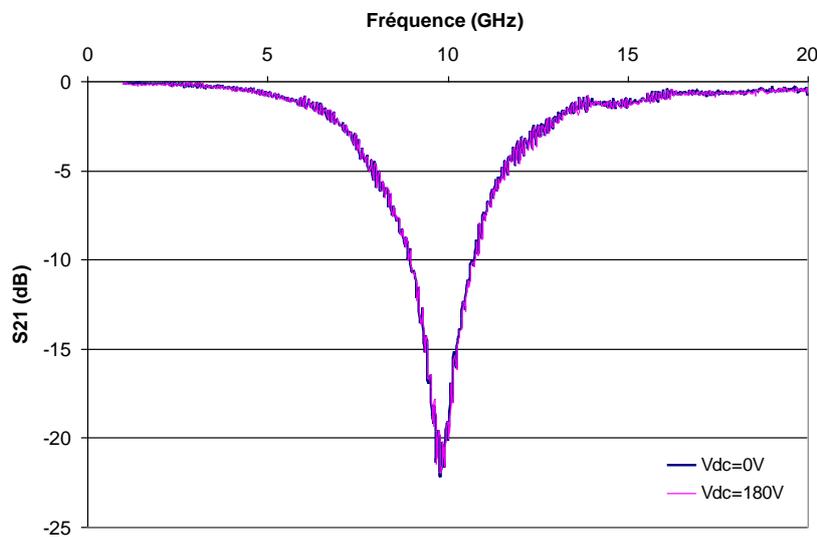


Figure IV-15. Variation en fonction de la fréquence du paramètre  $S_{21}$  d'un résonateur coplanaire incluant un film oxynitride "ancien" déposé sur  $\text{MgO}$ .

## II.3. Discussion

Les différentes mesures effectuées sur les films  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  (Tableau IV-2) montrent des tendances fortes pour ces matériaux oxynitrures perovskites.

En basses et hautes fréquences, nous observons une forte décroissance de la constante diélectrique  $\epsilon'$  et des pertes  $\tan\delta$  quand la fréquence augmente. Les valeurs de constante diélectrique sont élevées et s'échelonnent de plusieurs centaines en basses fréquences à une centaine en hautes fréquences. Les pertes diélectriques sont élevées et varient d'un échantillon à l'autre. Les films  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  montrent une accordabilité sous champ électrique continu en basses fréquences, mais les champs maxima applicables sont plutôt faibles ; aucune agilité en hautes fréquence n'a pu être observée. Ces différents aspects vont être discutés et confrontés aux résultats de la littérature.

Film oxynitride	Substrat	Fréquence (Hz)	Constante diélectrique	Pertes diélectriques	Champ appliqué (kV/cm)	Accordabilité (%)
LTO-10	SrTiO <sub>3</sub> :Nb	100 k	447	1,03	16,7	8
LTON-14	SrTiO <sub>3</sub> :Nb	100 k	110	0,2	-	-
LTO-11	Pt/Si	10 G	55	0,18	-	-
LTON-15	MgO	10 G	70	0,02	-	-

Tableau IV-2. Résultats des caractéristiques diélectriques et d'agilité des films LaTiO<sub>2</sub>N.

Une première constatation peut être faite : LaTiO<sub>2</sub>N n'est pas un "bon" diélectrique. Les pertes diélectriques mesurées et les valeurs faibles de champ électrique appliqué sont signes d'une conductivité notable du matériau. En fait, LaTiO<sub>2</sub>N doit être considéré comme un semiconducteur et non pas comme un isolant. Cela s'explique simplement par la faible valeur de son band-gap, aux alentours de 2,4 eV, qui va permettre un passage aisé des électrons de la bande de valence à la bande de conduction du matériau, générant une conduction de type électronique. L'abaissement du band-gap est obtenu par la substitution des atomes d'oxygène par les atomes d'azote dans la structure perovskite. *Intrinsèquement*, l'oxynitride est donc moins bon diélectrique que son parent oxyde. Ce fait a été relevé sur d'autres matériaux oxynitrides perovskites. En particulier, Y-I. Kim énonce que la conductivité des oxynitrides BaTaO<sub>2</sub>N et SrTaO<sub>2</sub>N est de plusieurs ordres de grandeurs supérieure à celle des oxydes parents [12]. Dans son étude de monocristaux La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nitrurés formant une couche superficielle LaTiO<sub>2</sub>N de 20 µm d'épaisseur, S. Ebbinghaus relève des conductivités électriques 5 fois supérieures pour l'oxynitride comparativement à l'oxyde [13].

La structure et la microstructure des échantillons agissent également sur la réponse diélectrique du matériau et on parle alors de pertes *extrinsèques*. Elles proviennent, essentiellement, des défauts présents dans les matériaux et donc des méthodes de préparation qui ne sont pas toujours optimales.

Ainsi, une baisse notable des pertes diélectriques est observée quand on passe d'un échantillon texturé (LTO-10) à un échantillon épitaxié (LTON-14). Dans ce dernier cas, l'alignement cristallographique dans les trois directions de l'espace entraîne une baisse du nombre de défauts à l'interface substrat/film et dans le film, d'où une réduction de mobilité des charges libres et des pertes diélectriques plus faibles. Nous notons que la diminution des pertes s'accompagne d'une baisse de la constante diélectrique.

En hautes fréquences, les deux échantillons étudiés sont polycristallins et pourtant, le film LTO-11 sur Pt/Si a des pertes diélectriques presque d'un ordre de grandeur plus élevées que celles du film LTON-15 sur MgO. Bien que les mesures aient été faites sur deux structures différentes (MIM et coplanaire), on ne peut exclure un effet de la nature du substrat sur les pertes diélectriques, en particulier, l'effet de la couche de platine pour LTO-11 pouvant entraîner la formation de défauts (diffusion d'atomes, vacances anioniques, zone de charge d'espace). Il est également à noter sur cet échantillon une teneur en azote (22 %) plus grande que sur LTON-15 (19 %). Cette légère sur-stœchiométrie en azote pourrait générer dans l'échantillon la formation de zones où la structure

crystalline quadratique de l'oxynitride est perturbée par l'excès d'azote. Ces zones de défauts peuvent être à l'origine de pertes diélectriques plus élevées. Une telle sur-stœchiométrie en azote a été mise en évidence par T. Motohashi sur des poudres oxynitrides perovskites  $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TaO}_2\text{N}$  et associée une baisse de la cristallisation [14]. A contrario, le film "ancien" présenté en *Figure IV-14* et qui supporte l'application d'une tension continue en hautes fréquences a une teneur en azote sous-stœchiométrique, mesurée à environ 10 % par EDS. Cette sous-stœchiométrie en azote est sans doute à l'origine de son caractère "plus isolant" que les échantillons oxynitrides actuels.

Pour les matériaux oxynitrides  $\text{ABO}_2\text{N}$ , de nombreux auteurs [12,15-16] mettent également en avant l'existence d'espèces réduites ( $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ta}^{4+}$ ) dans les échantillons, générant une conductivité électronique par saut d'électrons entre cations B. Sur poudre, la présence d'espèces réduites résulte du procédé de nitruration des précurseurs oxydes sous flux d'ammoniac à haute température ( $600^\circ\text{C} < T < 1100^\circ\text{C}$ ) [17]. En effet, ce gaz nitrurant est également fortement réducteur et peut entraîner la réduction partielle du métal de transition. Nous avons démontré dans notre étude XPS des films  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  que les échantillons mesurés ne contenaient pas de  $\text{Ti}^{3+}$ . Les films destinés aux mesures diélectriques n'ont pas été analysés par XPS, mais leur couleur (qui n'est pas noire) nous conforte dans le fait qu'ils ne contiennent pas d'espèce  $\text{Ti}^{3+}$ .

Pour les poudres oxynitrides, il a également été observé la présence de phases nitrures parasites et conductrices ( $\text{TiN}$ ,  $\text{TaN}$ ) [15,18], ; nous n'avons pas détecté la présence de telles phases dans nos échantillons.

Une observation marquante faite sur tous nos échantillons est l'existence d'une forte décroissance de la constante diélectrique et des pertes pour les plus basses fréquences. Ce comportement peut être associé au phénomène de dispersion en basses fréquences ("Low Frequency Dispersion", LFD) mis en évidence, notamment, par Jonscher sur tout type de matériau [19]. Elle signe l'existence d'une forte conduction ionique continue dans le matériau se manifestant à basses fréquences. Cette conduction continue est modélisée par la notation  $\sigma_0$  dans la relation définissant la partie imaginaire  $\varepsilon''$  de la permittivité relative [20] :

$$\varepsilon''_{\text{eff}}(\omega) = \varepsilon''(\omega) + \frac{\sigma_0}{\omega\varepsilon_0}$$

où  $\varepsilon''_{\text{eff}}$  : partie imaginaire effective de la permittivité relative,  
 $\varepsilon''$  : partie imaginaire de la permittivité relative,  
 $\omega$  : pulsation =  $2\pi f$ , avec  $f$ , fréquence de mesure.

Cette conductivité a un impact profond sur les pertes effectives à basses fréquences en raison de la variation en  $1/\omega$ . La conductivité ionique continue peut éventuellement masquer une relaxation des parois de domaines d'un matériau ferroélectrique, comme cela a été observé par C. Borderon sur des couches  $\text{BaTiO}_3$  élaborées par voie sol-gel et spin coating [11].

La conduction continue procède d'un déplacement d'ions dans le matériau par sauts successifs d'un site à un autre ; ces sites étant soit des défauts du solide, soit des sites vacants de la structure [19]. De nombreux exemples sont donnés dans la littérature sur le phénomène "LFD". Citons l'étude

de C.H. Song sur le matériau ferroélectrique  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  élaboré sous forme de verre [21] et pour lequel une dispersion de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  en basses fréquences a été observée, reliée à une conduction par sauts d'ions et par l'existence de charges faiblement mobiles. La nature des ions impliqués n'a pas été donnée. Citons également l'étude de A.A. Ahmed sur des matériaux très différents, des conducteurs ioniques de type LDH ("Layered Double Hydroxyde") [22] dans lesquels les intercouches contiennent des ions  $\text{NO}_3^-$  et des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  se transformant en ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{OH}_3^+$  par transfert de protons  $\text{H}^+$  (Figure IV-16a). Ces différents ions deviennent mobiles par application d'un champ électrique et résultent en une dispersion forte de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  en fréquence (Figure IV-16.b).

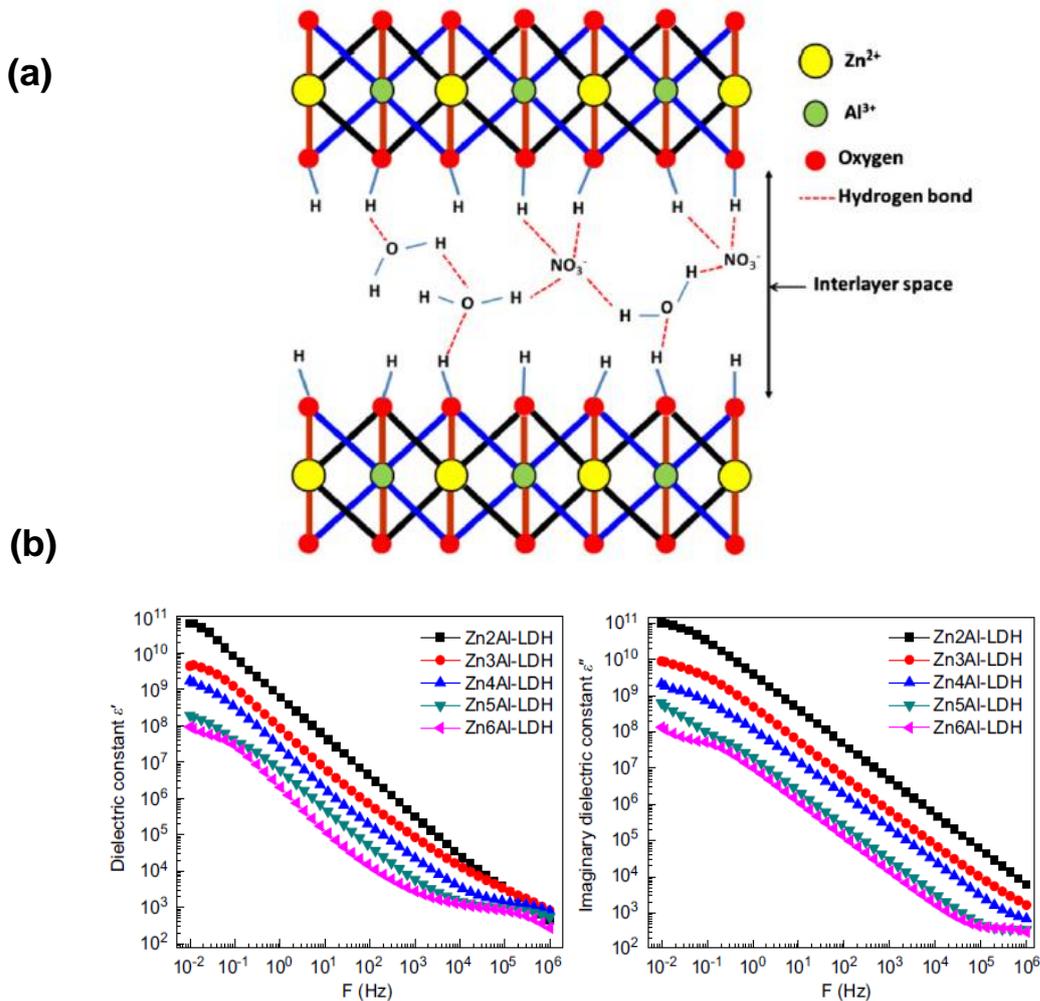


Figure IV-16. (a) Schéma du composé Zn-Al-NO<sub>3</sub>-LDH montrant les clusters de molécules d'eau et les liaisons hydrogène intermoléculaires dans les intercouches du LDH, (b) Partie réelle et partie imaginaire de la permittivité relative en fonction de la fréquence de différents composés ZnAl-LDH [22].

En ce qui concerne les matériaux oxynitrides perovskites, Y-R. Zhang a observé une forte dispersion en basses fréquences de  $\epsilon'$  et  $\tan\delta$  de céramiques  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  rendues denses (> 90 %) par addition d'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  ou de carbonate de strontium  $\text{SrCO}_3$  (Figure IV-17) [15].

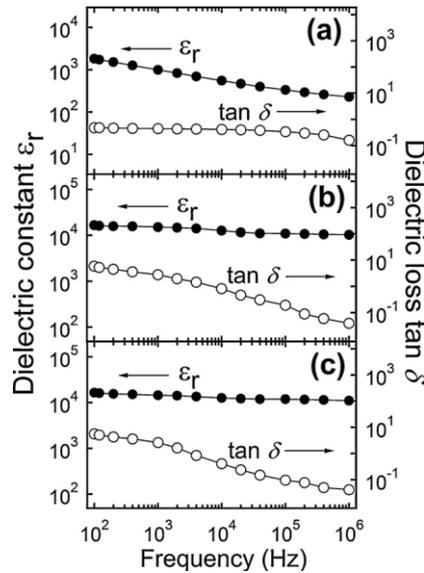


Figure IV-17. Variation de la constante diélectrique relative ( $\epsilon_r$ ) et pertes diélectriques ( $\tan\delta$ ) en fonction de la fréquence de céramiques recuites : (a)  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  sans additif, (b)  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  avec ajout de frittage  $\text{SrCO}_3$  et (c)  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  avec ajout de frittage  $\text{La}_2\text{O}_3$  [15].

Dans notre étude des films  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , nous avons constaté que les pertes diélectriques peuvent varier de 131 à 1,03 quand la fréquence baisse de 100 Hz à 100 kHz (échantillon LTO-8). S'il existe une LFD pour les films oxynitrides perovskites, elle peut être liée à la présence d'azote et il nous faut envisager l'existence d'ions mobiles incluant de l'azote et/ou de l'oxygène. Puisque la constante diélectrique varie elle aussi fortement à basses fréquences, ces ions ont un effet sur la polarisabilité des oxynitrides perovskites. Notre travail n'a pas concerné ce volet de l'étude des oxynitrides et nous ne pouvons donner, ici, que des hypothèses. Des échantillons et des caractérisations supplémentaires seraient nécessaires pour éclaircir ce point.

Un objectif de ce travail de thèse était de parvenir à la caractérisation diélectrique du matériau  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  et de le faire au travers de couches minces plutôt que de céramiques, car il a été impossible jusqu'à présent d'obtenir des céramiques denses des matériaux oxynitrides menant à une caractérisation diélectrique fiable [12,15-16]. Les valeurs de constante diélectrique mesurées dans notre étude, ainsi que celles obtenues sur des films antérieurs [23-24], sont élevées et en accord avec celles publiées sur  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  et sur les autres matériaux oxynitrides perovskites et que nous avons détaillées dans le Chapitre I. Notre étude montre cependant que toute une palette de constantes diélectriques et de pertes peut être obtenue, fonction de la nature chimique et cristalline de la couche, elle-même liée au substrat utilisé. Nous ne pouvons donc pas définir de constante diélectrique propre au matériau  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .

Les constantes diélectriques des oxynitrides perovskites sont élevées et l'origine de ce comportement a fait l'objet de nombreuses études, que nous avons également présentées dans le Chapitre I [25-33]. Rappelons tout d'abord, qu'il n'a jamais été reporté de transition de phase pour les matériaux oxynitrides perovskites et que ceux-ci cristallisent dans des groupes d'espace centrosymétriques. Pour notre part, nous n'avons pas observé clairement de phénomène de relaxation à basses fréquences indiquant une relaxation des parois de domaines d'un matériau ferroélectrique. Ces informations tendent à montrer que les perovskites oxynitrides ne sont pas des composés ferroélectriques, ni de type classique comme les oxydes  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ou  $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TiO}_3$ , ni de

type relaxeur tels les composés  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN). Cependant, ils contiennent des entités fortement polarisables puisque les constantes diélectriques sont très élevées. Le modèle actuellement proposé est celui de l'existence de nano-régions polaires provenant d'un ordre anionique O/N à courte distance, entraînant un déplacement de l'atome B de sa position centrale et/ou une rotation ou un basculement des octaèdres  $\text{B}(\text{O},\text{N})_6$ . Nous pouvons envisager un tel comportement dans nos films  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , hypothèse appuyée par les résultats de Logvinovich qui a mis en évidence un ordre O/N partiel dans des poudres de ce composé [34]. Le fait de mesurer diverses valeurs de  $\epsilon'$  et  $\tan\delta$  appuierait l'idée que les films oxynitrides acceptent une certaine déviation à la stœchiométrie et sont constitués de zones de structure chimique et cristalline différentes ayant leur propre réponse diélectrique.

Un apport original de notre travail sur les oxynitrides perovskites est de montrer que l'obtention de constantes diélectriques élevées s'accompagne de leur variation sous champ continu (*Tableau IV-2*). Cependant, nos valeurs d'accordabilité à basses fréquences sont plus faibles que celles mesurées sur les ferroélectriques oxydes usuels (*Tableau IV-3*). Les entités polarisables des oxynitrides perovskites répondent à une sollicitation électrique extérieure, mais ceci est limité à de faibles valeurs de champ appliqué, s'accompagne d'une élévation des pertes diélectriques et surtout, se limite au domaine des basses fréquences. A nouveau, le comportement des oxynitrides perovskites s'éloigne de celui d'un matériau ferroélectrique pour lequel l'accordabilité est observée jusque dans le domaine des gigahertz (*Tableau I-2*, Chapitre I). Les nano-régions polaires des oxynitrides ne semblent pas être polarisables à des fréquences élevées.

Matériau	Substrat	Constante diélectrique	Pertes diélectriques	Champ appliqué (kV/cm)	Accordabilité (%)
$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ( $x = 0,7 - 1$ ) [35]	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	520	0,03	230	40
$0,45\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3 - 0,55(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$ [36]	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	462	0,03-0,04	400	64
$(\text{Ba}_{0,835}\text{Ca}_{0,165})(\text{Zr}_{0,09}\text{Ti}_{0,91})\text{O}_3$ [36]	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	523	0,033	400	65,5
$\text{BaZr}_{0,35}\text{Ti}_{0,65}\text{O}_3$ [37]	LaNiO <sub>3</sub> /Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	-	-	400	42

*Tableau IV-3. Caractéristiques diélectriques et d'agilité de films ferroélectriques oxydes usuels mesurés en structure MIM à 100 kHz.*

Une autre contribution à l'accordabilité des oxynitrides pourrait provenir de la polarisabilité des grains de la couche, polarisabilité intervenant à des fréquences très faibles ( $\leq 100$  Hz). Il apparaîtrait une zone de charge d'espace à l'interface grains / joints de grains provenant de l'accumulation des charges libres à cette frontière et à la présence de défauts plus nombreux que dans le massif du grain. Cette contribution des grains à l'accordabilité doit être liée à des charges mobiles liées à l'azote car, comme nous allons le voir dans les paragraphes suivants, nous n'avons pas observé d'accordabilité pour les couches oxydes  $\text{LaTiO}$  ne contenant pas d'azote.

### III. Propriétés diélectriques des films minces oxydes La-Ti-O

Nous présentons dans ce paragraphe les propriétés diélectriques et d'agilité des films minces oxydes La-Ti-O en basses et hautes fréquences. Les caractéristiques des films testés sont présentées dans le *Tableau IV-4*.

	Film oxyde	Substrat	Epaisseur (nm)	Cristallisation
Basses fréquences (MIM)	<b>LTON-16</b>	Pt/SrTiO <sub>3</sub>	210	Orienté (020) La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> monoclinique
	<b>LTON-17</b>	Pt/Si	210	Orienté (020) La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> monoclinique
	<b>LTON-18</b>	SrTiO <sub>3</sub> :Nb	300	Polycristallin La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> monoclinique
	<b>LTO-12</b>	SrTiO <sub>3</sub> :Nb	500	Orienté (101) <sub>o</sub> /(002) <sub>o</sub> LaTiO
	<b>LTO-13</b>	Pt/Si	500	Orienté (022) <sub>o</sub> /(020) <sub>o</sub> LaTiO
	<b>LTO-14</b>	Pt/MgO	500	Orienté (022) <sub>o</sub> /(020) <sub>o</sub> LaTiO
	<b>LTO-15</b>	Pt/SrTiO <sub>3</sub>	500	Orienté (022) <sub>o</sub> /(020) <sub>o</sub> LaTiO
Hautes fréquences (MIM)	<b>LTO-16</b>	Pt/Si	800	Orienté (022) <sub>o</sub> /(020) <sub>o</sub> LaTiO
	<b>LTO-17</b>		300	
	<b>LTO-18</b>		500	
	<b>LTO-19</b>		1200	
Hautes fréquences (Coplanaire)	<b>LTO-20</b>	MgO	1200	Orienté (022) <sub>o</sub> /(020) <sub>o</sub> LaTiO

*Tableau IV-4. Films oxydes La-Ti-O mesurés en basses et hautes fréquences.*

En basses fréquences, 2 groupes d'échantillons ont été mesurés, qui correspondent d'une part, au La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> monoclinique, d'autre part au LaTiO (orthorhombique ou quadratique).

Le premier groupe contient trois échantillons, LTON-16, LTON-17 et LTON-18 déposés, respectivement, sur substrat Pt/ SrTiO<sub>3</sub>, Pt/Si et SrTiO<sub>3</sub> dopé niobium. Les films sont déposés à partir de la cible oxynitride LaTiO<sub>2</sub>N en utilisant un mélange de gaz Ar et H<sub>2</sub>O. Ils cristallisent selon la maille monoclinique de La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Les films LTON-16 et LTON-17 déposés montrent l'orientation (020) sur substrats platinés et le film LTON-18 est préférentiellement orienté (012) sur SrTiO<sub>3</sub>:Nb (*Annexe 12*).

Le deuxième groupe contient 4 échantillons LaTiO : LTO-12, LTO-13, LTO-14 et LTO-15, déposés dans le même run sur substrats SrTiO<sub>3</sub>:Nb, Pt/Si, Pt/MgO et Pt/SrTiO<sub>3</sub>. Les films sont déposés à partir de la cible oxyde La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en utilisant un mélange de Ar + 25 %O<sub>2</sub> dans le plasma et T<sub>s</sub> = 700°C . Le film LTO-12 montre une croissance épitaxiale d'orientation (101)<sub>o</sub>/(002)<sub>o</sub> sur substrat

SrTiO<sub>3</sub>:Nb. Les films LTO-11, LTO-12 et LTO-13 montrent l'orientation préférentielle (022)<sub>O</sub>/(020)<sub>Q</sub> sur substrats platinés (Annexe 13).

En hautes fréquences, les mesures sont effectuées sur deux échantillons *LaTiO* déposés sur substrat Pt/Si et MgO, avec la cible La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 25 %O<sub>2</sub> et T<sub>S</sub> = 800°C. Le film LTO-16 est orienté (022)<sub>O</sub>/(020)<sub>Q</sub> sur Pt/Si et le film LTO-20 possède une double orientation sur MgO (Annexes 14 et 15). LTO-16 est mesuré en structure MIM alors que LTO-20 l'est en structure coplanaire.

En hautes fréquences, des mesures MIM ont également été menées sur quatre échantillons *LaTiO* d'épaisseur comprise entre 300 nm et 1200 nm, déposés sur Pt/Si dans les mêmes conditions (25 %O<sub>2</sub>, T<sub>S</sub> = 800°C) mais avec des temps de dépôt différents. Les films présentent la même orientation cristalline (022)<sub>O</sub>/(020)<sub>Q</sub> (Annexe 16).

Nous ne disposons pas d'échantillon La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> monoclinique pour une caractérisation C(V) en hautes fréquences.

## III.1. Propriétés en basses fréquences

### III.1.1. Caractéristiques diélectriques du La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> monoclinique

Une étude ferroélectrique complète a été menée par C. Borderon sur l'échantillon LTON-16. La Figure IV-18 montre l'évolution de la constante diélectrique  $\epsilon'$  et de la tangente de pertes  $\tan\delta$  de ce film dans tout le domaine de fréquences. L'échantillon présente une décroissance de  $\epsilon'$  et  $\tan\delta$  pour les plus basses fréquences et une évolution monotone pour les fréquences jusqu'à 1 GHz. La diminution en fréquence de  $\tan\delta$  est d'un facteur 6. Les valeurs de  $\epsilon'$  et  $\tan\delta$  sont inférieures à celle des films oxynitrides. Par exemple, à 100 kHz, la constante diélectrique  $\epsilon' = 65$  et la tangente de pertes  $\tan\delta = 0,1$ . Aucune relaxation n'est observée dans le domaine de fréquence étudié.

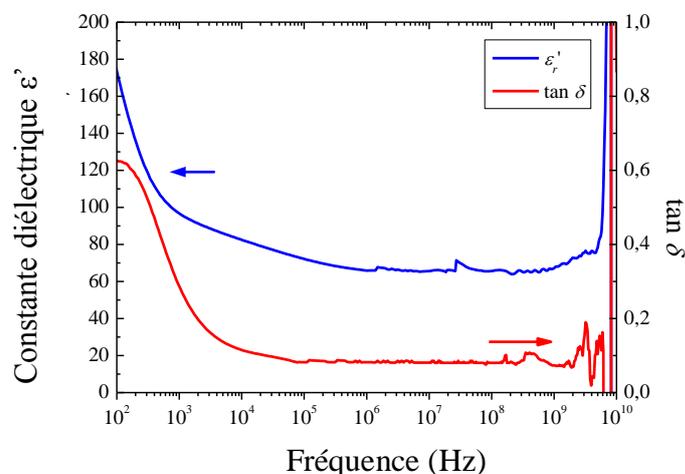
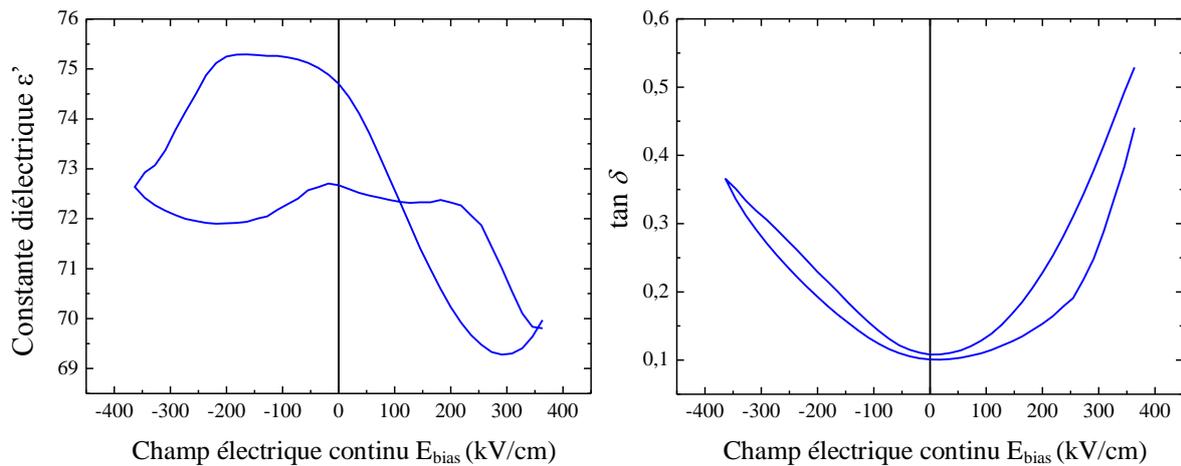


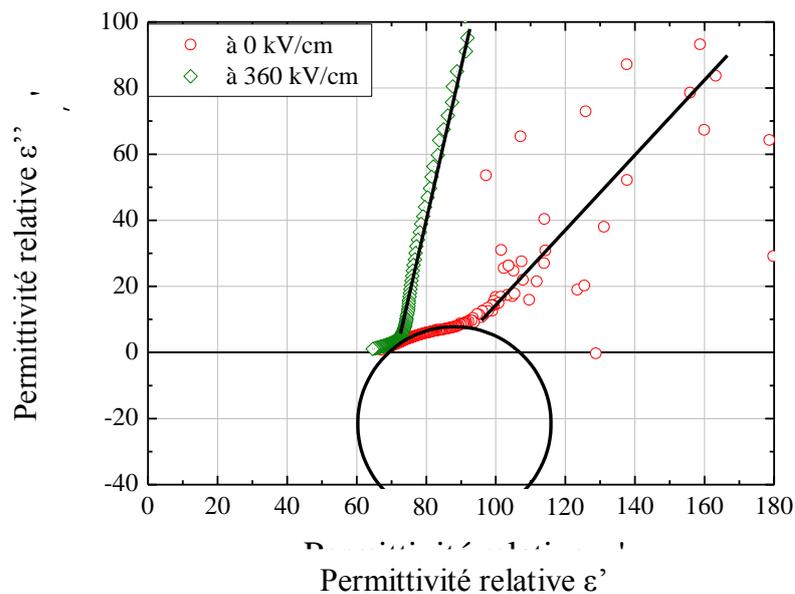
Figure IV-18. Evolution en fonction de la fréquence de la constante diélectrique  $\epsilon'$  et de la tangente de pertes  $\tan\delta$  du film LTON-16 (La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) déposé sur Pt/SrTiO<sub>3</sub>.

La variation de  $\epsilon'$  et  $\tan\delta$  en fonction d'un champ continu appliqué est présentée en *Figure IV-19*. Les deux courbes présentent une non-linéarité, et celle de  $\epsilon'$  peut s'apparenter à un cycle en forme d'ailes de papillon, qui pourrait être due au caractère ferroélectrique avéré du composé  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinique. On voit que le cycle est décentré, ce qui peut être dû à la nature chimique différente des électrodes inférieure ( $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ ) et supérieure ( $\text{Ag}$ ). Une accordabilité d'environ 8 % est calculée. Les pertes diélectriques sont élevées et ne permettent pas de voir le même type de variation que  $\epsilon'$ . Les pertes restent cependant plus faibles que celles mesurées sur le film oxynitride. Le champ maximal appliqué pour LTON-16 est de 380 kV/cm, à comparer à la valeur de 16,7 kV/cm obtenue sur LTO-10.



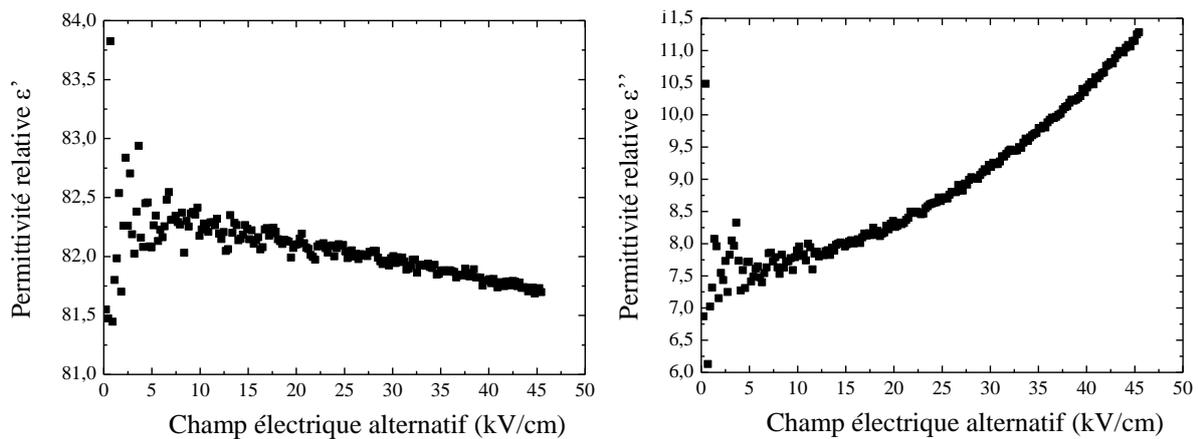
*Figure IV-19. Variation en fonction de la tension continue appliquée à 10 kHz de la constante diélectrique  $\epsilon'$  (a) et de la tangente de pertes  $\tan\delta$  (b) du film LTON-16 ( $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) déposé sur  $\text{Pt/SrTiO}_3$ .*

Le diagramme d'Argand  $\epsilon'' = f(\epsilon')$  du film LTON-16 est présenté en *Figure IV-20*. Les points du tracé suivent une partie d'un arc de cercle, puis une droite. L'arc de cercle est très peu marqué. Quand un champ continu est appliqué à LTON-16 ( $E_{\text{bias}} = 360$  kV/cm), la droite dans le diagramme d'Argand devient prépondérante, signifiant la présence de fortes pertes dans le film.



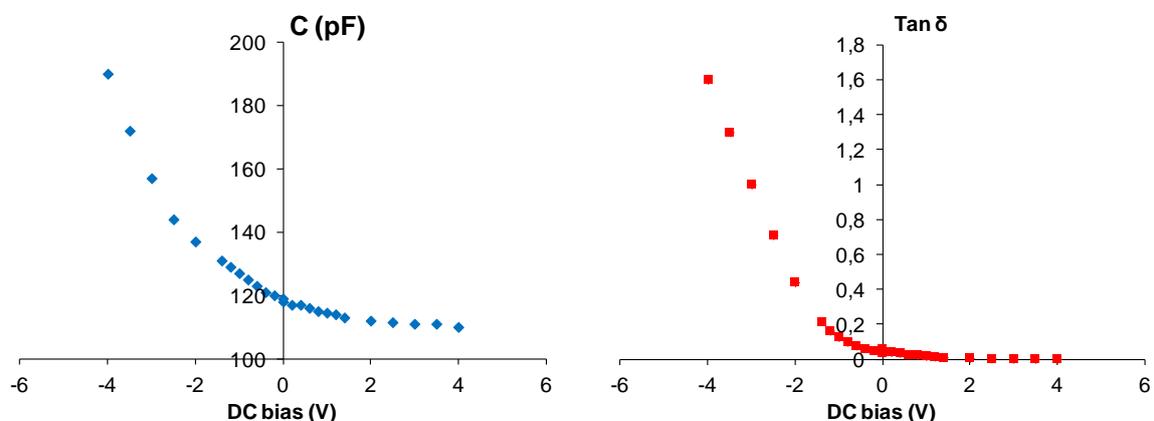
*Figure IV-20. Diagramme d'Argand de l'échantillon LTON-16 ( $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) déposé sur  $\text{Pt/SrTiO}_3$ .*

Pour caractériser une éventuelle contribution des parois de domaine, Caroline Borderon a sondé l'évolution de la constante diélectrique en fonction de l'amplitude d'un champ électrique alternatif de mesure. Pour cette mesure, une loi hyperbolique est normalement obtenue pour les matériaux ferroélectriques (Annexe 17). Le résultat obtenu pour le film LTON-16 est donné en *Figure IV-21*. La mesure a été effectuée à 10 kHz pour obtenir un maximum de réponse sur la partie imaginaire  $\epsilon''$  de la permittivité relative car la fréquence de relaxation des parois de domaines ferroélectriques se situe souvent dans cette gamme de fréquences. On remarque que la constante diélectrique à fort champ ( $E > 10$  kV/cm) diminue ce qui peut être lié à de la ferroélectricité. La partie imaginaire ne suit cependant pas la même évolution, ce qui montre l'existence d'une conductivité dans le matériau.



*Figure IV-21. Evolution de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  en fonction du champ électrique excitateur à 10 kHz du film LTON-16 ( $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) déposé sur Pt/SrTiO<sub>3</sub>.*

Deux autres échantillons ont été testés ; ils montrent un comportement différent. La variation en fonction d'une tension continue appliquée de la capacité et des pertes du film LTON-17 déposé sur Pt/Si est présenté en *Figure IV-22*. Nous observons des courbes non symétriques et une décroissance continue de  $\epsilon'$  et  $\tan\delta$  quand la polarité passe de valeurs négatives à positives. Le cycle en ailes de papillon n'est pas observé.



*Figure IV-22. Variation en fonction de la tension continue appliquée à 100 kHz (a) de la capacité et (b) des pertes du film LTON-17 ( $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinique) déposé sur Pt/Si.*

Une même allure de courbe est observée sur l'échantillon LTON-18 (Figure IV-23). Les mesures ont été réalisées par le Dr. Didier FASQUELLE, maître de conférences au Laboratoire d'Etude des Matériaux et Composants pour l'Electronique à l'Université Côte d'Opale de Calais. A nouveau, le cycle est non symétrique ; on peut observer une légère hystérésis.

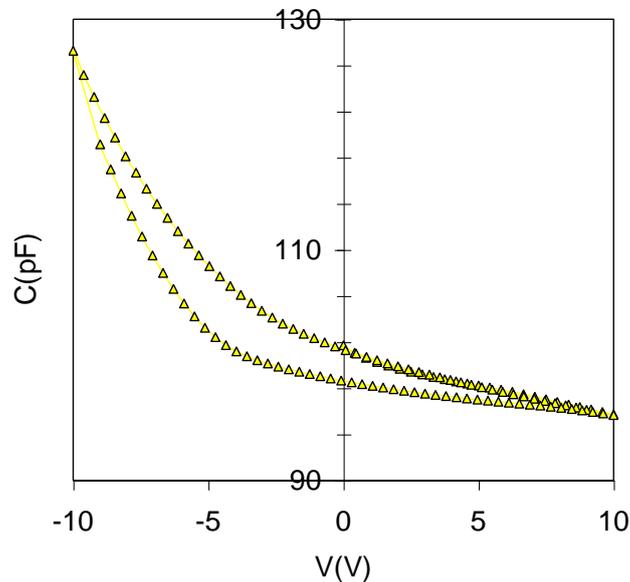


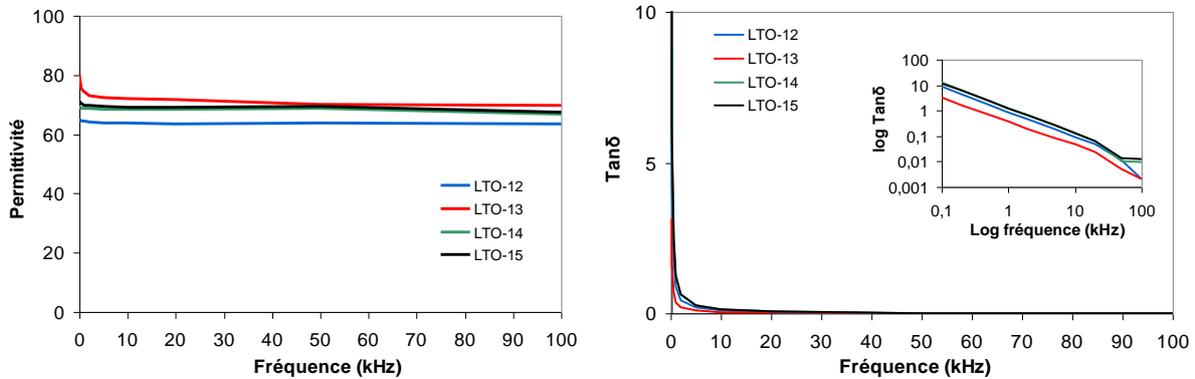
Figure IV-23. Variation de la capacité en fonction de la tension continue appliquée à 100 kHz du film LTON-18 ( $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinique) déposé sur  $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ .

Ces deux courbes ne présentent pas l'allure caractéristique d'une structure MIM, mais correspondent plutôt celle d'une structure MIS (Métal-Isolant-Semiconducteur). La constante diélectrique du matériau étudié doit alors être calculée à partir de la valeur de capacité à polarité négative maximale. La décroissance de la capacité s'explique, non pas comme une variation de la constante diélectrique du matériau, mais par une création d'une zone de désertion (encore appelée zone de charge d'espace) dans le semiconducteur [38].

Dans notre cas, les substrats utilisés sont conducteurs (couche Pt ou substrat  $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ ) et ne peuvent donc pas être considérés comme dans la partie semiconducteur du MIS. La structure MIS est sans doute créée par le film lui-même. Nous rappelons que ces films  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monocliniques ont été déposés à partir de la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  en utilisant un mélange Ar et  $\text{H}_2\text{O}$  résiduelle comme gaz réactif. La pression partielle en  $\text{H}_2\text{O}$  pendant le dépôt provient de la désorption progressive de l'eau adsorbée par la cible (poudre compactée). Cette composante oxydante du plasma réactif va donc décroître au cours du dépôt et il peut en résulter un gradient de concentration en oxygène suivant l'axe de croissance du film. Notre hypothèse est que les films LTON-17 et LTON-18 déposés en présence d' $\text{H}_2\text{O}$  présentent un début de film de type « isolant »  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , puis, au cours de la croissance, le film s'appauvrit en oxygène et tend vers un composé de type semiconducteur, voire conducteur. Une mesure de la composition chimique en fonction de l'épaisseur du film (par exemple, par nanoSIMS) est envisagée pour confirmer cette hypothèse.

### III.1.2. Caractéristiques diélectriques du *LaTiO*

La *Figure IV-24* montre l'évolution de la constante diélectrique et de la tangente de pertes entre 100 Hz et 100 kHz des films oxydes *LaTiO* déposés sur différents substrats.



*Figure IV-24. Evolution de la constante diélectrique et de la tangente de pertes en fonction de la fréquence des films *LaTiO* : LTO-12(*SrTiO<sub>3</sub>:Nb*), LTO-13(*Pt/Si*), LTO-14 (*Pt/MgO*) et LTO-15 (*Pt/SrTiO<sub>3</sub>*).*

La variation en fréquence de la constante diélectrique est très faible pour ces films comparativement aux oxynitrides : elle est peut être un peu plus marquée pour le film LTO-13 déposé sur *Pt/Si*. A 100 kHz, les valeurs s'échelonnent de 63 à 70, mais compte tenu des incertitudes de mesure, on peut considérer que la constante diélectrique est similaire quel que soit le type de substrat.

Pour les tangentes de pertes, les films montrent une forte décroissance en fréquence :  $\tan\delta$  diminue d'un facteur 1000 de 100 Hz à 100 kHz. A 100 kHz, les pertes sont très faibles :  $\tan\delta = 0,002$  pour les films LTO-12 et LTO-13, et  $\tan\delta = 0,01$  pour LTO-14 et LTO-15. Les pertes semblent plus élevées sur substrats platinés *Pt/MgO* et *Pt/SrTiO<sub>3</sub>*. Notons qu'avec la valeur 0,002, nous atteignons la limite de la méthode pour la mesure de  $\tan\delta$ . En réalité, les pertes sont égales ou inférieures à 0,002.

Aucun des films oxydes *LaTiO* ne montrent d'agilité à 100 kHz (*Figure IV-25*). La constante diélectrique reste constante quelle que soit la tension appliquée et se situe entre 65 et 75. On remarque que la tension appliquée au film épitaxié LTO-12 sur *Nb:SrTiO<sub>3</sub>* peut monter jusqu'à  $\pm 20$  V (soit un champ électrique maximal de 400 kV/cm), alors que sur substrats platinés, la tension est limitée à une certaine valeur, ce qui donne des courbes asymétriques. On note également des pertes diélectriques légèrement plus élevées pour les films sur substrats *Pt/Si*, *Pt/MgO* et *Pt/SrTiO<sub>3</sub>*. Ce comportement particulier des substrats platinés pourraient venir de la couche de platine, plus particulièrement de l'interface entre le platine et le film. Cette zone contiendrait plus de défauts que l'interface film/*SrTiO<sub>3</sub>* ; comme déjà énoncé, les défauts pourraient être issus d'une diffusion du platine dans le film et/ou des joints de grains des films polycristallins sur ce type de substrat. Sur la *Figure IV-25*, on note aussi que les pertes diélectriques ne montrent pas de variation en fonction de la tension.

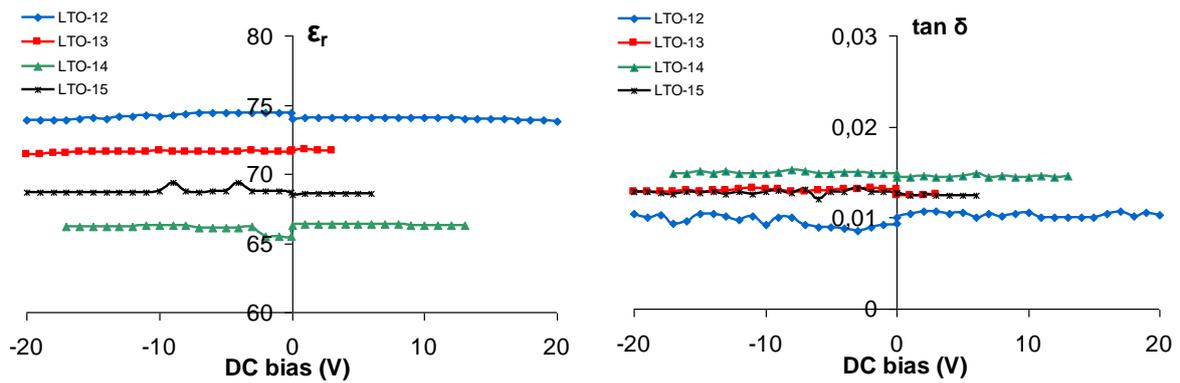


Figure IV-25. Variation de la constante diélectrique (a) et des pertes (b) en fonction d'une tension continue appliquée à 100 kHz des films LaTiO : LTO-12(SrTiO<sub>3</sub>:Nb), LTO-13(Pt/Si), LTO-14(Pt/MgO) et LTO-15 (Pt/SrTiO<sub>3</sub>).

## III.2. Propriétés en hautes fréquences

### III.2.1. Caractéristiques diélectriques du LaTiO en structure MIM

Entre 100 MHz et 20 GHz, la constante diélectrique du film LTO-16 est quasiment constante, avec une valeur moyenne de 60 (Figure IV-26). La tangente de pertes montre une légère croissance lorsque la fréquence augmente ; cela est dû à une méthode de calibration de l'analyseur de réseau non adéquate pour les plus hautes fréquences. Nous remarquons que la tangente de pertes est très faible ( $< 0,03$ ) sur toute la gamme de mesure. A 10 GHz, nous obtenons  $\epsilon_r = 62$  et  $\tan \delta = 0,011$  (en réalité, la valeur absolue des pertes diélectriques est égale ou inférieure à 0,011).

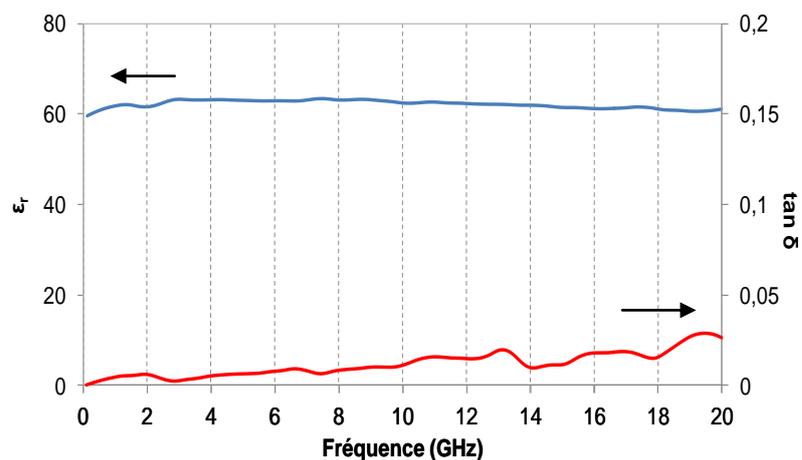


Figure IV-26. Evolution de la constante diélectrique et de la tangente de pertes en fonction de la fréquence du film LTO-16 (LaTiO) déposé sur Pt/Si.

La Figure IV-27 montre la variation de la capacité de la structure MIM avec le film LTO-16 pour une tension continue appliquée de 0 V et 20 V. Nous constatons que les deux courbes se superposent, le film n'est donc pas agile avec cette valeur de tension qui correspond à un champ électrique de 250 kV/cm.

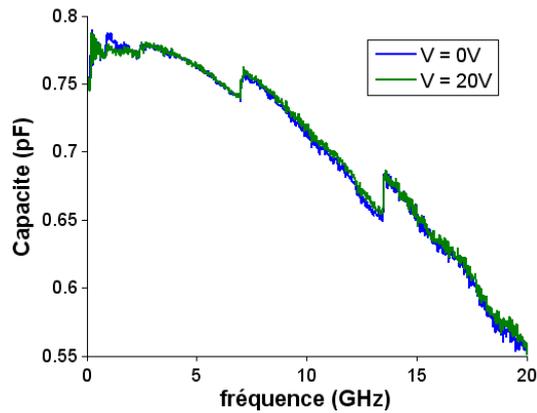


Figure IV-27. Variation de la capacité en fonction de la fréquence pour une tension continue appliquée de 0 V et de 20 V pour une structure MIM incluant le film oxyde LTO-16 déposé sur Pt/Si.

En hautes fréquences, nous avons également mené une étude des caractéristiques diélectriques en fonction de l'épaisseur du film. La Figure IV-28 montre la variation en fonction de la fréquence de la constante diélectrique et de la tangente de pertes des films des LTO-16 à LTO-19. Nous constatons que les valeurs obtenues sont très proches et qu'il n'y a pas de diminution significative des pertes diélectriques. Nous en concluons que l'épaisseur influence très peu les propriétés diélectriques des films *LaTiO*.

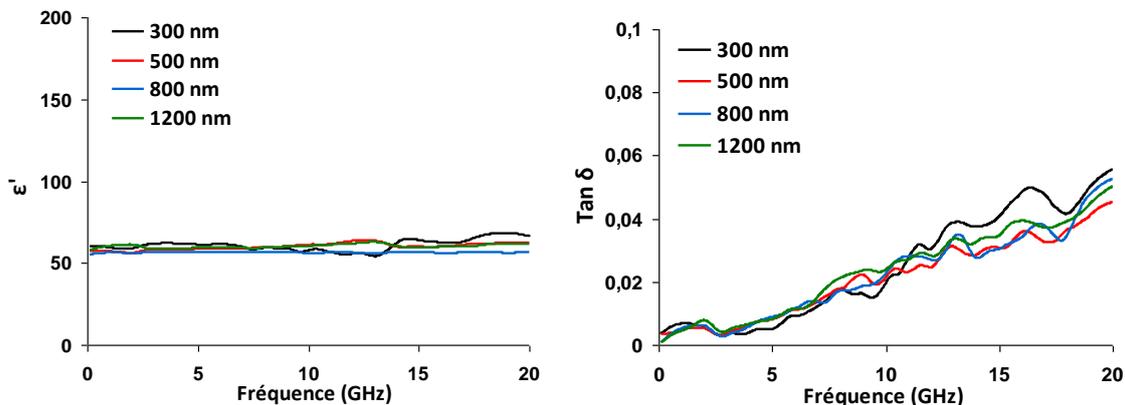


Figure IV-28. Variation en fonction de la fréquence de la constante diélectrique (a) et des pertes (b) des films *LaTiO* : LTO-17 (300 nm), LTO-18 (500 nm), LTO-16(800 nm) et LTO-19(1200 nm) déposés sur Pt/Si.

### III.2.2. Caractéristiques diélectriques du *LaTiO* en structure coplanaire

Entre 1 GHz et 20 GHz, la constante diélectrique du film LTO-15 montre une grande stabilité en fonction de la fréquence (Figure IV-29). La tangente de pertes montre une décroissance ; à partir de 3 GHz, la tangente de perte reste inférieure à 0,05. A 10 GHz, nous obtenons  $\epsilon_r = 53$  et  $\tan \delta = 0,022$ . Ces valeurs sont un peu plus faibles que les valeurs obtenues sur structure MIM, mais la comparaison des  $\tan \delta$  peut être hasardeuse, car le calcul utilisé pour l'extraction des pertes (« conformal mapping») n'est pas vraiment adapté à la mesure de couches minces à très faibles pertes diélectriques.

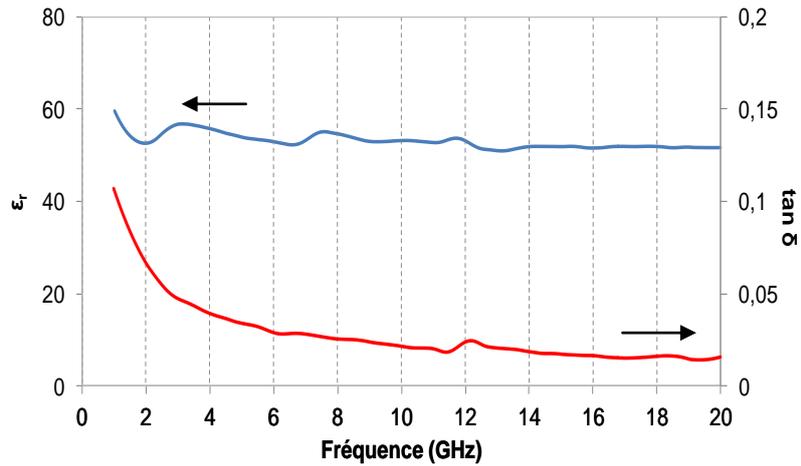


Figure IV-29. Evolution en fonction de la fréquence de la constante diélectrique et de la tangente de pertes du film LTO-20 (LaTiO) déposé sur MgO.

Sur l'échantillon LTO-20, l'accordabilité est mesurée par la variation du paramètre  $S_{21}$  en fonction de la fréquence avec une tension continue appliquée de 0 V et 150 V (30 kV/cm) (Figure IV-29). Nous constatons que les deux courbes se superposent complètement, les films oxydes *LaTiO* ne sont donc pas agiles.

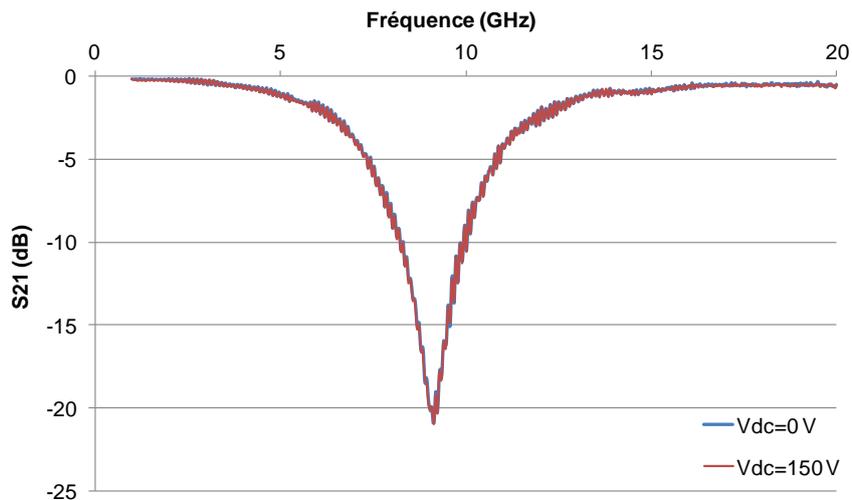


Figure IV-30. Variation du paramètre  $S_{21}$  en fonction de la fréquence pour une tension continue appliquée de 0 V et 150 V du film LTO-20 (LaTiO) déposé sur MgO.

### III.3. Discussion

Les films oxydes La-Ti-O présentent des caractéristiques diélectriques différentes selon le composé considéré.

Dans notre étude, un des films  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monocliniques (LTON-16) présente un comportement compatible avec un état ferroélectrique, notamment l'existence d'un (faible) cycle d'hystérésis C(V). On rappelle que le composé  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinique est ferroélectrique pour des températures inférieure à  $T_C = 1450^\circ\text{C}$ . Les autres films monocliniques (LTON-17 et -18) montrent une variation de la capacité

en fonction d'un champ continu appliqué caractéristique d'une structure MIS et non d'une structure MIM.

Les films *LaTiO* ne montrent pas de variation de la constante diélectrique associée à l'application d'une tension continue. On note pour ces matériaux une forte décroissance des pertes diélectriques en fonction de la fréquence. En hautes fréquences, les pertes diélectriques sont remarquablement basses, avec des valeurs minimales proches de 1 %. Les valeurs de  $\epsilon'$  sont de l'ordre de 70 à 100 kHz et de 57 à 10 GHz. Ces valeurs varient légèrement d'un échantillon à l'autre (*Tableau IV-5*).

Film oxyde	Substrat	Fréquence (Hz)	Constante diélectrique	Pertes diélectriques	Champ appliqué (kV/cm)	Accordabilité (%)
<b>LTO-12</b>	SrTiO <sub>3</sub> :Nb	100 k	74	0,010	400	0
<b>LTO-13</b>	Pt/Si	100 k	72	0,013	400	0
<b>LTO-14</b>	Pt/MgO	100 k	66	0,013	400	0
<b>LTO-15</b>	Pt/SrTiO <sub>3</sub>	100 k	69	0,013	400	0
<b>LTO-16</b>	Pt/Si	10 G	62	0,011	250	0
<b>LTO-20</b>	MgO	10 G	53	0,022	30	0

Tableau IV-5. Résultats des caractérisations diélectriques et d'agilité des films oxydes *LaTiO*.

Les différentes mesures montrent qu'il existe un comportement différent des couches sur substrat SrTiO<sub>3</sub>:Nb : la constante diélectrique est très stable en fréquence et les structures MIM acceptent des polarisations élevées. Ce sont les seules couches *LaTiO* épitaxiées. Cette amélioration de la cristallisation entraîne certainement une baisse du nombre de défauts dans le matériau et un caractère plus "isolant" du film. Cependant, les pertes diélectriques montrent une forte décroissance en fréquence comme sur les autres substrats, signe de l'existence à basses fréquences d'une conductivité ionique par diffusion ("LFD"). Ce comportement est confirmé par les mesures de Caroline Borderon menées sur le film LTO-21. Ce film est déposé sur substrat Pt(001)/MgO avec la cible La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sous 25 %O<sub>2</sub>. La *Figure IV-31* montre son diagramme d'Argand. Aucun arc de cercle signe d'une relaxation n'est observé. On relève la présence d'une droite, associée à une conductivité ionique à basses fréquences.

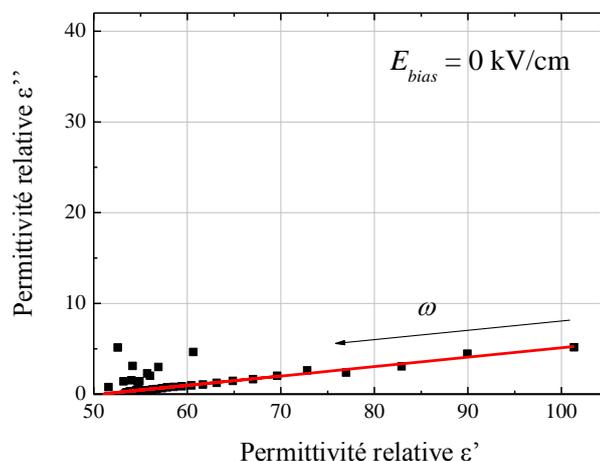
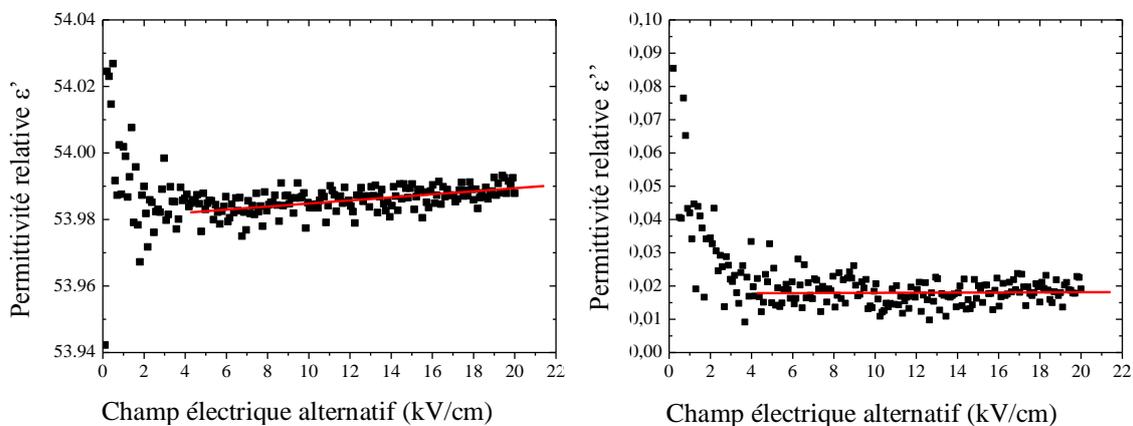


Figure IV-31. Diagramme d'Argand de l'échantillon LTO-21 déposé sur Pt/MgO.

La *Figure IV-32* montre l'évolution de la constante diélectrique du film LTO-21 en fonction de l'amplitude d'un champ électrique alternatif de mesure.

La variation de la constante diélectrique ne suit pas une loi hyperbolique. La variation est relativement faible et une grande dispersion est obtenue pour les faibles champs, liée à une erreur importante de la mesure dans cette gamme. Pour se rendre compte de l'évolution de la permittivité relative, il a été tracé une droite asymptotique qui permet d'accéder aux coefficients  $\alpha_r$ . Dans le cas du film LTO-21, nous obtenons  $\alpha_r' = 4,59 \times 10^{-9}$  m/V et  $\alpha_r'' = 1,81 \times 10^{-10}$  m/V. Ces valeurs sont très faibles puisqu'il est attendu des valeurs de l'ordre de  $10^{-5}$  pour un ferroélectrique dur à  $10^{-6}$  pour un ferroélectrique doux. Le rapport entre la partie imaginaire et réelle est proche de 0,5 dans le cas des matériaux ferroélectriques. Le film LTO-21 étudié ici possède un rapport  $\alpha_r''/\alpha_r'$  de 0,04. LTO-21 ne semble pas avoir de phase ferroélectrique.



*Figure IV-32. Evolution en fonction du champ électrique excitateur à 10 kHz de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  du film LTO-16 déposé sur Pt/MgO.*

Les couches *LaTiO* ne sont vraisemblablement pas ferroélectriques. Ce n'est évidemment pas l'objectif que nous avons visé au début de ce travail de thèse.

Nous espérons pouvoir synthétiser en couches minces le composé perovskite  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinique ferroélectrique, pour lequel la variation de la constante diélectrique en fonction de l'application d'un champ électrique continu aurait conduit à son utilisation en tant que substrat d'antennes miniatures agiles en fréquence. Cependant,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinique présente une température de Curie très élevée ( $T_C = 1450^\circ\text{C}$ ) [39]. A température ambiante, le composé est, certes, dans son état ferroélectrique, mais très loin de la transition ferroélectrique, en accord avec les valeurs de constante diélectrique relativement basses effectivement observées [39-40]. La constante diélectrique des composés ferroélectriques étant maximale à la température de Curie, les valeurs d'accordabilité que nous avons mesuré à la température ambiante sont faibles de 8 % avec  $E_{\text{bias}} = 380$  kV/cm. Pour les ferroélectriques usuels, les fortes valeurs d'accordabilité atteintes le sont sur des oxydes ayant subi des substitutions multiples afin d'amener  $T_C$  proche de l'ambiante ; il s'agit, par exemple, des composés BST ( $\text{Ba}_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{TiO}_3$ ,  $T_C = 258$  K) et KTN ( $\text{KTa}_{0,65}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_3$ ,  $T_C = 269$  K). Nous pouvons envisager pour les titanates de lanthane une substitution couplée sur les éléments La et Ti pour atteindre un composé ferroélectrique avec une température de Curie proche de l'ambiante. Nous

reverrons cet aspect dans les perspectives de ce travail.

Nous avons proposé deux phases pour nos films *LaTiO* :  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  orthorhombique et  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  quadratique. Aucune donnée diélectrique n'est disponible pour la première, par contre des valeurs ont été publiées pour la phase déficitaire. Par exemple, S.D. Skapin relate une valeur  $\epsilon' = 47$  à 1 MHz sur des céramiques  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  [41]. A 10 GHz, I-S. Kim donne une valeur  $\epsilon' = 90$  pour des céramiques contenant 4%<sub>mol.</sub> de  $\text{CaTiO}_3$ , introduits pour stabiliser la phase déficitaire [42]. Dans le cas d'une stabilisation par 2%<sub>mol.</sub> de  $\text{LaAlO}_3$ , D. Suvorov mesure  $\epsilon' = 56,7$  à 6 GHz [43]. Surtout, il remarque une très forte décroissance de la constante diélectrique quand la fréquence de mesure augmente de 100 Hz à 1 MHz, qu'il attribue à l'existence d'une polarisation de charge d'espace due à des espèces mobiles. Des zones de charges d'espace ont également été mises en évidence sur des phases  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  rendues conducteurs ioniques par substitution du lanthane par des ions de petite taille. Dans l'étude des composés  $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_{3-3x/2}$  par spectroscopie d'impédance (diagramme d'Argand, *Figure IV-33*) [44], N.S.P. Bhuvanesh montre la présence d'un arc de cercle et d'une droite, qu'il associe, respectivement, à la réponse diélectrique des grains et joints de grains et au blocage de la diffusion des ions  $\text{Li}^+$  à l'électrode supérieure de platine. L'accumulation d'ions sur le platine crée ainsi une zone de polarisation interfaciale ou zone de charge d'espace.

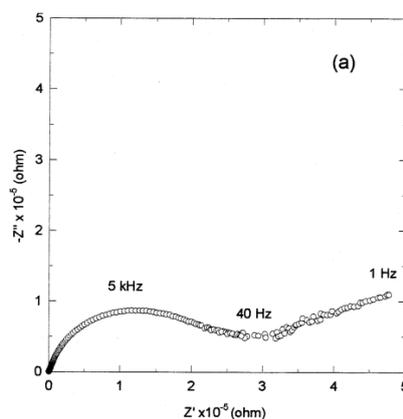


Figure IV-33. Diagrammes d'impédance complexes de  $\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_{3-3x/2}$  ( $x = 0, 10$ ) à  $444^\circ\text{C}$  [44].

Pour nos couches *LaTiO*, nous avons observé, à l'instar de D. Suvorov, une forte décroissance en fréquence des pertes diélectriques, et, comme N.S.P. Bhuvanesh, une droite dans le diagramme d'Argand. Ces faits similaires pourraient indiquer que le composé de nos couches est peut être bien  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ . Les ions diffusant pourraient être des ions  $\text{La}^{3+}$  qui diffuseraient par sauts successifs d'une lacune cationique à une autre puisque le composé est déficitaire en lanthane.

En résumé, nos mesures diélectriques des couches *LaTiO* ont montré un matériau à très faibles pertes dans le domaine des hautes fréquences, avec des constantes diélectriques similaires à celles des autres titanates de lanthane, y compris  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinique. L'existence d'une forte conduction ionique en basses fréquences de nos échantillons pourrait être liée à l'existence de lacunes cationiques dans le composé, et donc correspondre au matériau déficitaire  $\text{La}_{2/3}\square_{1/3}\text{TiO}_3$ .

## IV. Vers des structures multicouches

Comme présenté précédemment, les films oxynitrides  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  présentent une agilité avec des pertes très élevées ; les films oxydes  $\text{LaTiO}$  ont des pertes très faibles mais ils ne montrent pas d'agilité. Notre objectif est de trouver un compromis entre ces deux phases afin d'obtenir une bonne accordabilité avec de faibles pertes diélectriques. Dans ce paragraphe, nous présentons les échantillons que nous avons synthétisé afin de contrôler la teneur en azote dans les films. Il s'agit de films constitués d'un mélange des 2 phases, car, rappelons qu'il ne nous a pas été possible de déposer des couches La-Ti-O-N avec de faibles teneur en azote, comme cela avait été le cas dans l'étude précédente de Ahmed Ziani.

Les propriétés diélectriques des échantillons sont présentées dans le domaine des basses fréquences pour lequel une accordabilité a été observée pour les oxynitrides.

### IV.1. Couches monolithiques

Nous rappelons qu'en faisant varier le taux de  $\text{N}_2$  dans le plasma, les films déposés à partir de la cible oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  présentent un changement brutal de phase entre oxyde  $\text{LaTiO}_3$  ou  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . Avec la cible oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , deux phases peuvent être déposées : l'oxyde  $\text{LaTiO}$  jusqu'à un taux de 2 % $\text{N}_2$  et l'oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  avec un taux de 50 % $\text{N}_2$ . Nous décidons de déposer des échantillons mélanges des phases oxyde et oxynitride en utilisant pour le dépôt des conditions particulières de la cible oxyde et un taux intermédiaire de 5 % $\text{N}_2$ .

#### IV.1.1. Dépôt et caractérisation des couches monolithiques

Deux échantillons sont déposés sous 5 % $\text{N}_2$ , sur substrat  $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$  à  $T_s = 800^\circ\text{C}$ . Le film LTO-23 est déposé sous 5 % $\text{N}_2$  à partir de la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  oxydée pré-pulvérisée sous 25 % $\text{O}_2$ , ce qui signifie que la cible va se nitrurer pendant le dépôt. Le film LTO-24 est déposé sous 5 % $\text{N}_2$  à partir de la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  nitrurée en surface par plusieurs heures de prépulvérisation ou de dépôt sous 5 % $\text{N}_2$ . Ces films sont comparés aux films déposés sous 2 % $\text{N}_2$  et 50 % $\text{N}_2$  qui sont composés, respectivement, de l'oxyde  $\text{LaTiO}$  et de l'oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  (Tableau IV-6).

La mesure de la composition chimique par EDS du film LTO-23 donne une teneur en azote mesurée de 4,5 %. Cette valeur ne signifie pas que nous avons déposé un film oxynitride contenant 4,5 % d'azote. Il peut s'agir d'un mélange des deux phases oxyde et oxynitride, en proportion telle que la teneur globale de l'échantillon est de 4,5 %. La teneur en azote du film LTO-24 est de 19 %, elle est proche de la teneur du composé stœchiométrique  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .

La Figure IV-34 présente les diagrammes de diffraction des rayons X des films LTO-23 et LTO-24. Le film LTO-23 montre un diagramme similaire à celui du film LTO-7 (Figures III-45 et-46, Chapitre

III). Les deux films ayant été déposés dans le même run, LTO-23 est identifié, comme LTO-7, selon un mélange d'oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinique polycristallin et d'oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  orienté (001). Le film LTO-24 montre quant à lui une série de pics très intenses, dont les positions sont identiques à celles de  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . En accord avec sa teneur élevée en azote, nous l'identifions comme l'oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . Il est texturé (001) sur  $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ .

Film oxyde	Substrat	% $\text{N}_2$ dans le plasma	Teneur en azote (%)	Cristallisation
<b>LTO-22</b>	SrTiO <sub>3</sub> :Nb	2	0	Orienté (101) <sub>o</sub> /(002) <sub>o</sub> LaTiO
<b>LTO-23</b>		5 Cible oxydée	(4,5)	Polycristallin La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> monoclinique + Orienté (001) LaTiO <sub>2</sub> N
<b>LTO-24</b>		5 Cible nitrurée	19	Orienté (001) LaTiO <sub>2</sub> N
<b>LTO-10</b>		50	20	Texturé (00l) LaTiO <sub>2</sub> N

Tableau IV-6. Conditions de dépôt et caractéristiques des couches monolithiques déposées sur substrat SrTiO<sub>3</sub> sous différents taux d'azote dans le plasma.

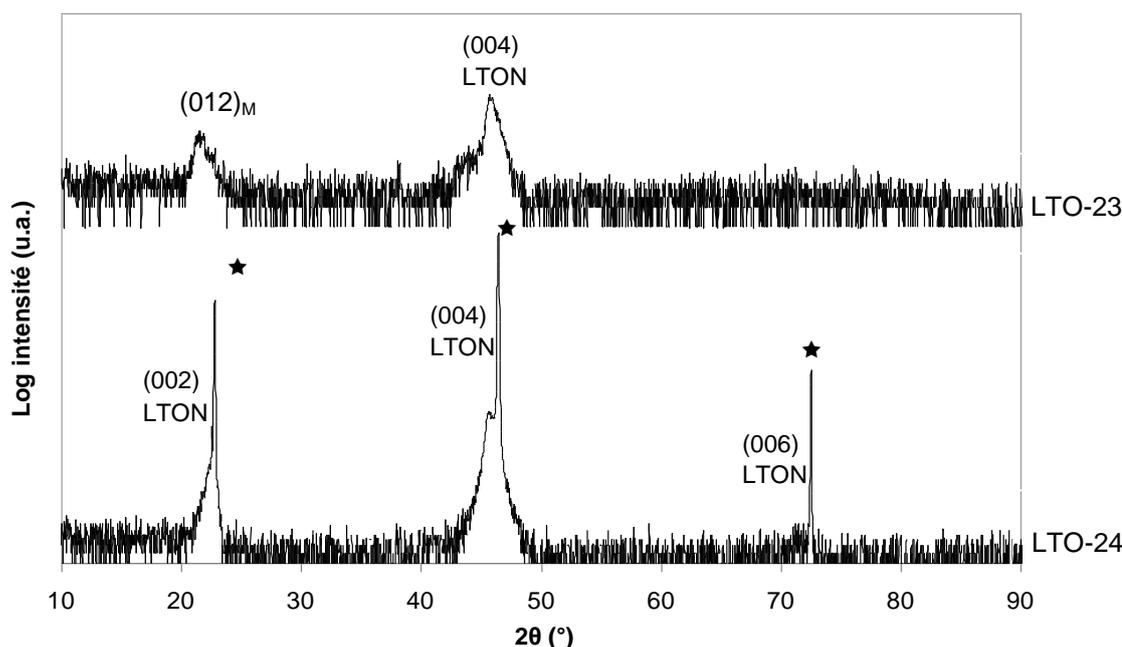


Figure IV-34. Diagrammes de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  des films LTO-23 et LTO-24 déposés sur SrTiO<sub>3</sub>:Nb avec la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sous 5%  $\text{N}_2$ .

#### IV.1.2. Mesures d'agilité des couches monolithiques

La Figure IV-35 présente l'évolution de la constante diélectrique et des pertes à 100 kHz en fonction d'une tension continue appliquée pour les quatre échantillons.

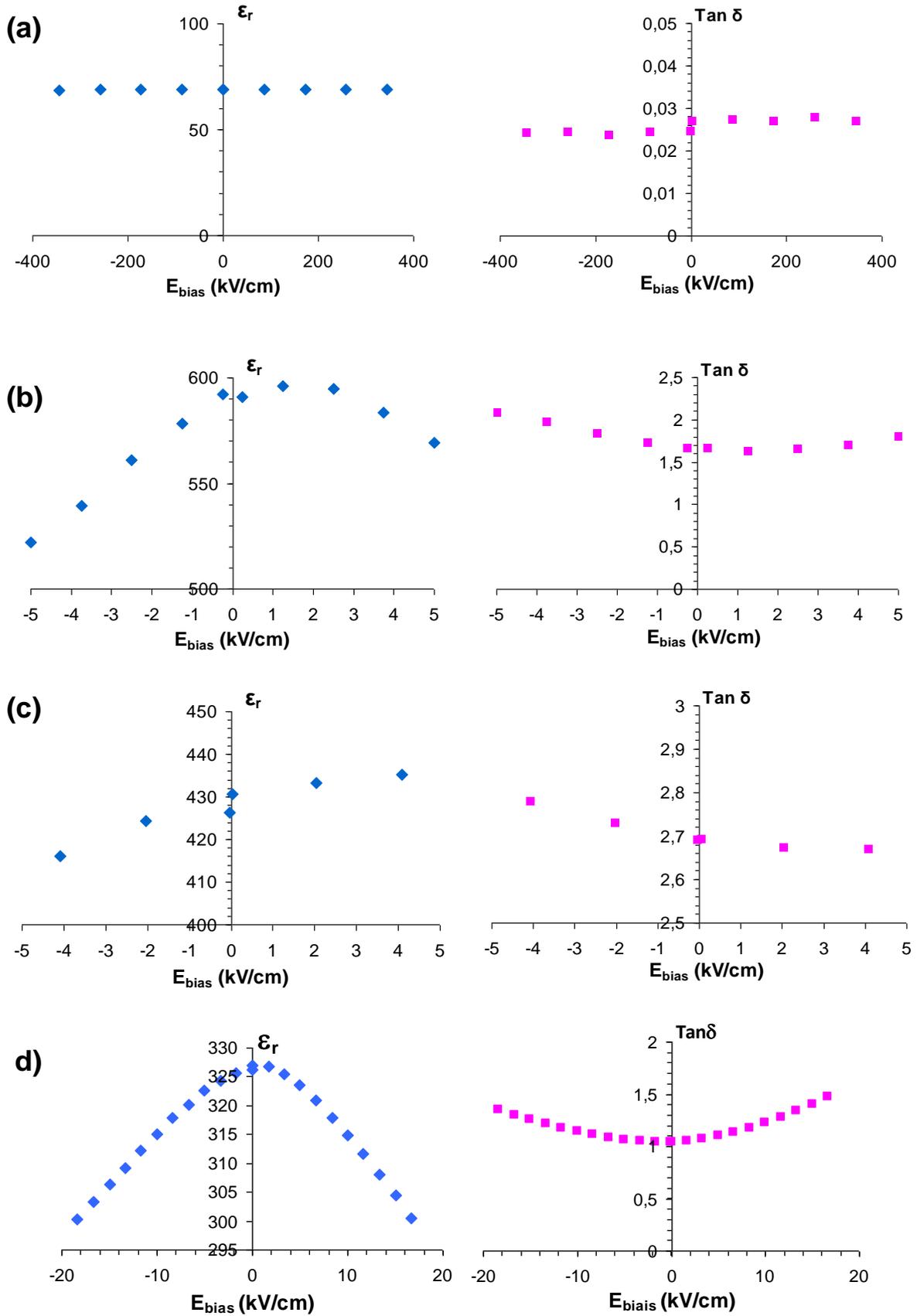


Figure IV-35. Variation en fonction d'une tension continue appliquée à 100 kHz de la constante diélectrique et des pertes des films (a) LTO-22, (b) LTO-23, (c) LTO-24 et (d) LTO-10 déposés sur  $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ .

Comme énoncé précédemment, le comportement du film LTO-22 est caractéristique d'un oxyde  $LaTiO$ , avec une absence d'accordabilité, une tension appliquée maximale de  $\pm 20$  V (champ équivalent de 400 kV/cm) et une constante diélectrique  $\epsilon' = 70$  avec des pertes  $\tan \delta < 0,03$ . Les films LTO-23, LTO-24 et LTO-10 montrent tous une variation de  $\epsilon'$  et de  $\tan \delta$ . Les accordabilités calculées sont de 9 % pour LTO-23, 3,4 % pour LTO-24 et 1,1 % pour LTO-10 pour un même champ de 4 kV/cm. Nous avons normalisé le champ à 4 kV/cm car c'est la valeur maximale que supporte la structure MIM du film LTO-24 ; les champs maximaux pour LTO-23 et LTO-10 sont, respectivement, de 5 kV/cm et 16,7 kV/cm. L'accordabilité sur la couche monolithique-mélange est donc intéressante car plus élevée que les deux autres films contenant de l'oxynitride, mais le champ maximal associé reste très limité et les pertes diélectriques sont élevées.

L'échantillon-mélange LTO-23 n'a donc pas donné de résultats diélectriques concluants ; une amélioration par rapport aux couches oxynitrides "pures" n'a pas été observée. D'autres couches monolithiques ont été déposées sous 5 %N<sub>2</sub> en partant de la cible oxydée, mais les courbes  $\epsilon'(V)$  montrent des valeurs assez différentes d'un échantillon à l'autre, avec des pertes toujours élevées. Le dépôt des couches monolithiques est réalisé avec une cible oxyde qui se nitride au cours du dépôt puisque la pulvérisation est faite sous 5 %N<sub>2</sub>. Ceci peut expliquer une non-homogénéité et la non-reproductibilité des échantillons obtenus.

## IV.2. Bi-couches

Le dépôt des couches monolithiques de mélange n'ayant pas conduit à des résultats satisfaisants, nous avons exploré la voie du dépôt de multicouches. Le film LTO-25 est une bi-couche  $LaTiO_2N/LaTiO$  déposée sur  $SrTiO_3:Nb$  à partir de la cible oxyde  $La_2Ti_2O_7$ . Nous déposons tout d'abord une couche oxyde  $LaTiO$  avec 25 %O<sub>2</sub> dans le plasma. Ensuite, la cible est prépulvérisée sous 50 %N<sub>2</sub> pendant 10 heures afin de nitrurer la surface de la cible (le film reste dans le bâti). La couche oxynitride  $LaTiO_2N$  est enfin déposée sous 50 %N<sub>2</sub>. En dehors de la composition du plasma, les deux couches sont synthétisées en conservant des conditions de dépôt identiques, notamment  $T_S = 800^\circ C$ .

La *Figure IV-36* présente la vue en coupe de la bi-couche LTO-25 observée au MEB. Nous voyons clairement l'existence de 2 couches et nous pouvons estimer l'épaisseur de la 1<sup>ère</sup> couche à 250 nm, et l'épaisseur de la 2<sup>ème</sup> couche à 200 nm.

L'analyse par EDS de la composition chimique du film LTO-25 donne une teneur en azote mesurée de 17,0 %. Le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon est donné *en Figure IV-37*. Les positions angulaires des pics de diffraction observés sont comparées à celles des oxydes  $La_2Ti_2O_7$  monoclinique et  $LaTiO$ , et à celles de l'oxynitride  $LaTiO_2N$ . Cela révèle que la bi-couche est constituée d'un mélange de phase oxyde  $LaTiO$  orientée  $(101)_O/(002)_O$  et de phase oxynitride  $LaTiO_2N$  polycristalline (seul le pic (112) est visible).

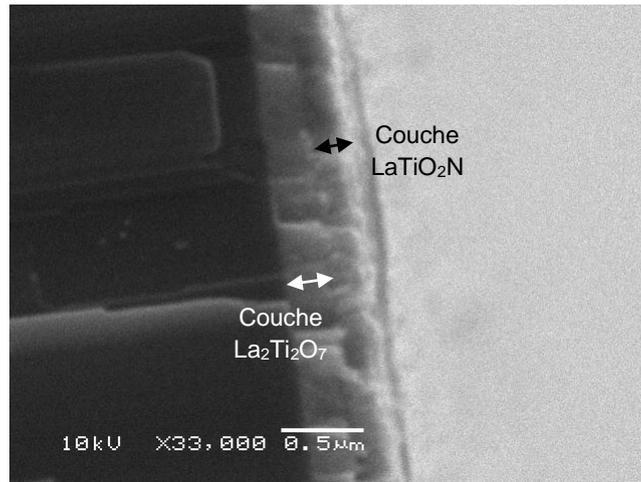


Figure IV-36. Morphologie de la tranche observée par microscopie électronique à balayage du film LTO-26 déposé sur  $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$  à partir de la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

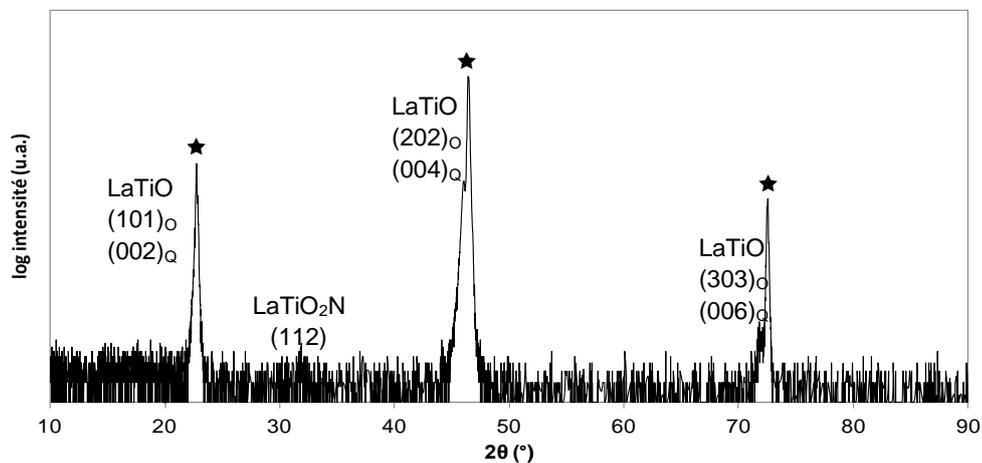


Figure IV-37. Diagramme de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  de la bi-couche LTO-26 déposée sur  $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$  avec la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

La bi-couche LTO-25 est caractérisée en structure MIM à 100 kHz. La Figure IV-38 présente la variation de constante diélectrique et de la tangente de pertes en fonction d'une tension continue appliquée. Nous observons une variation de  $\epsilon'$  et  $\tan\delta$  mais leurs centres de symétrie sont déplacés vers une tension positive d'environ 0,4 V. Nous supposons que cela est dû au fait que les électrodes supérieure et inférieure sont en contact avec des matériaux différents : l'électrode supérieure en Ag est déposée sur  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  semiconducteur, et l'électrode inférieure qui est le substrat  $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$  est placée sous  $\text{LaTiO}$  isolant. La tension maximale appliquée est de - 2 V, soit un champ équivalent de 44 kV/cm. La bi-couche montre une accordabilité de 14,6 %. La constante diélectrique maximale est égale à  $\epsilon_r = 400$  et la tangente de pertes minimale à  $\tan \delta = 0,56$ . Les pertes diélectriques de la bi-couche sont divisées environ par 2 par rapport aux films oxynitrides "purs" (par exemple, LTO-10). L'évolution en fréquence de  $\epsilon'$  et  $\tan\delta$  de la bi-couche LTO-25 (Figure IV-39) montre une amélioration notable par rapport aux films oxynitrides. Les pertes varient d'une valeur de 4,9 à 100 Hz, à la valeur de 0,49 à 100 kHz, soit une baisse en fonction de fréquence d'un facteur 10. Ceci est à comparer à la diminution d'un facteur 100 observée sur le film oxynitride LTO-10.

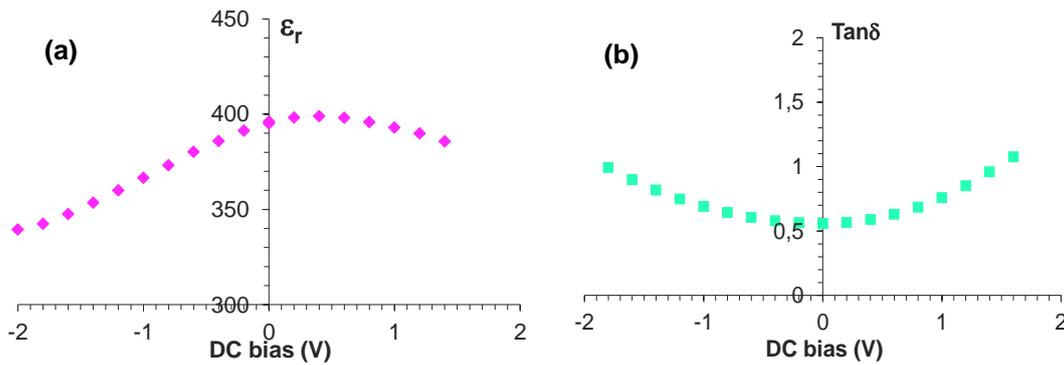


Figure IV-38. Variation en fonction de la tension continue appliquée à 100 kHz de la constante diélectrique et des pertes de la bi-couche LTO-25 déposée sur  $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$  avec la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

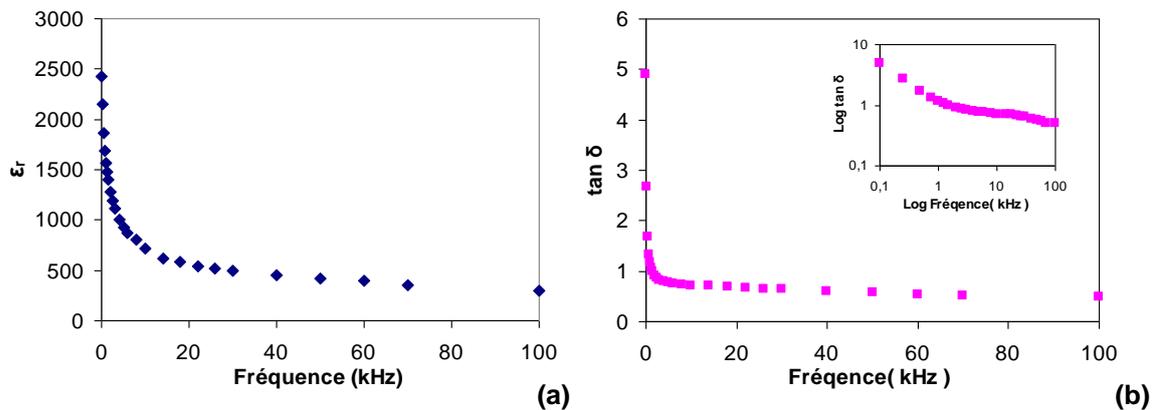


Figure IV-39. Evolution en fonction de la fréquence de (a) la constante diélectrique et (b) la tangente de pertes de la bi-couche LTO-25 déposée sur  $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$  avec la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

### IV.3. Tri-couches

Afin de baisser encore les pertes diélectriques des films, nous avons cherché à diminuer la contribution de la couche oxynitride en l'insérant entre deux couches oxydes. La tri-couche LTO-26 est une multicouche  $\text{LaTiO}/\text{LaTiO}_2\text{N}/\text{LaTiO}$  déposée sur substrat  $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$  avec des épaisseurs de 150 nm / 200 nm / 150 nm. Les deux premières couches sont réalisées de la même façon que la bi-couche. La dernière couche oxyde  $\text{LaTiO}$  est déposée sous argon pur après une prépulvérisation de la cible sous  $\text{Ar} + \text{O}_2$  (le film est maintenu dans le bâti à température ambiante). Pendant le dépôt de la dernière couche, nous utilisons l'argon pur au lieu d'un mélange  $\text{Ar} + \text{O}_2$  pour éviter l'oxydation à haute température de la couche oxynitride. Tous les dépôts sont effectués à  $T_S = 800^\circ\text{C}$ .

L'analyse par EDS de la composition chimique ne montre pas la présence d'azote dans le film. En MEB, aucune structure multicouche n'est visible. Le diagramme de diffraction des rayons X (Figure IV-40) montre des pics de diffraction qui sont tous indexables selon l'oxyde  $\text{LaTiO}$ ; le film est orienté  $(101)_O/(002)_Q$ . Aucune contribution oxynitride n'est observée.

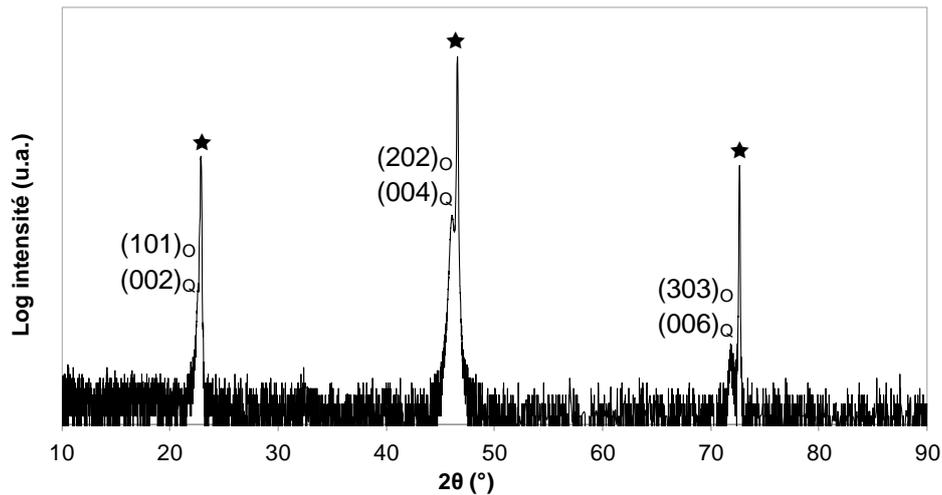


Figure IV-40. Diagramme de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  de la tri-couche LTO-26 déposée sur  $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$  avec la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

En structure MIM à 100 kHz, la tri-couche ne présente pas de variation de la constante diélectrique et de la tangente de pertes en fonction d'une tension continue appliquée (Figure IV-41). La tension appliquée peut atteindre un maximum de  $\pm 20$  V. Quelle que soit la tension appliquée, la constante diélectrique  $\epsilon' = 43$  et la tangente de perte  $\tan\delta < 0,006$ . La constante diélectrique est inférieure à celle relevée sur les films oxydes "purs", cependant nous pouvons dire que le comportement de la tri-couche est similaire à celui de l'oxyde.

Nous supposons que pendant le dépôt de la troisième couche, la deuxième couche oxynitride a été oxydée avec départ de l'azote de la couche. Cette oxydation peut se faire soit par des atomes d'oxygène provenant de la cible, soit résiduels dans l'enceinte, voire même, provenant par diffusion de la couche oxyde inférieure. Dans ce dernier cas, on devrait sans doute voir une augmentation des pertes diélectriques par la création des lacunes anioniques d'oxygène, ce qui n'est pas observé.

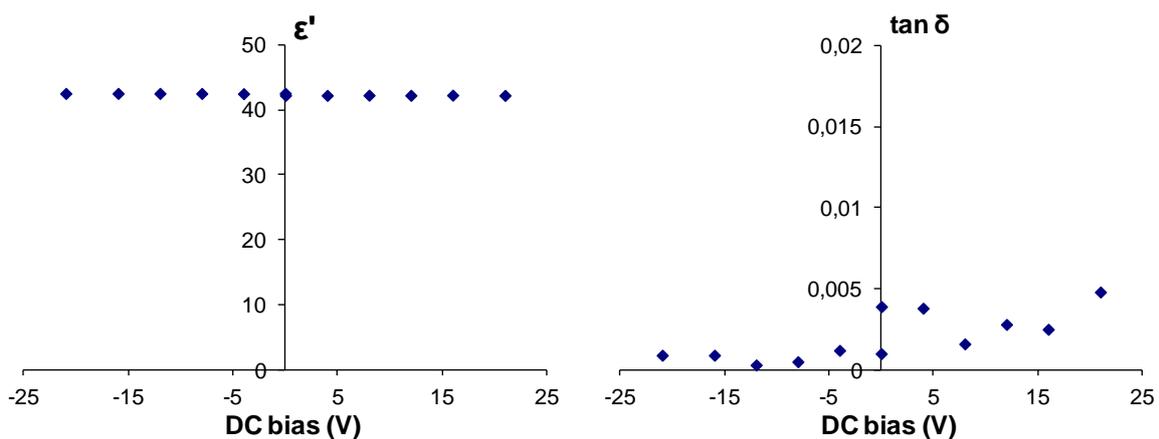


Figure IV-41. Variation en fonction de la tension continue appliquée à 100 kHz de (a) la constante diélectrique et (b) la tangente de pertes du film LTO-26 déposée sur  $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ .

## IV.4. Discussion

L'étude des structures bi-couches a mené à une amélioration des caractéristiques d'agilité des films. Par rapport aux films oxydes, le dépôt d'une bi-couche  $\text{LaTiO}_2\text{N}/\text{LaTiO}$  permet d'obtenir une accordabilité notable pour un champ électrique encore limité. Par rapport aux films oxynitrures, la bi-couche permet de diminuer significativement les pertes diélectriques et leur dispersion à très basses fréquences.

A partir de l'ensemble de nos mesures, il nous semble qu'un comportement général des films contenant la phase  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  peut être mis en évidence. Ceci est visible au travers du tracé de la constante diélectrique  $\epsilon'$  en fonction de la tangente de pertes  $\tan\delta$ , à partir des mesures effectuées à 100 kHz et  $V_{\text{DC}} = 0$  V (Figure IV-42). Pour réaliser cette courbe, nous avons inclus les valeurs mesurées sur les films oxynitrures  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , mais aussi sur les couches monolithiques et multicouches contenant la phase oxynitride. Nous y avons également intégré les différentes valeurs de  $\epsilon'$  et  $\tan\delta$  obtenues sur différents plots d'un même film. La dispersion des valeurs est à associer à l'hypothèse que le matériau oxynitride accepte une certaine déviation à la stœchiométrie et qu'il se crée des zones oxynitrures de structure chimique et cristalline différentes, présentant des réponses diélectriques locales diverses. Ces points ont été ajoutés afin de montrer que, malgré l'inhomogénéité des films, leur comportement diélectrique suit une même tendance.

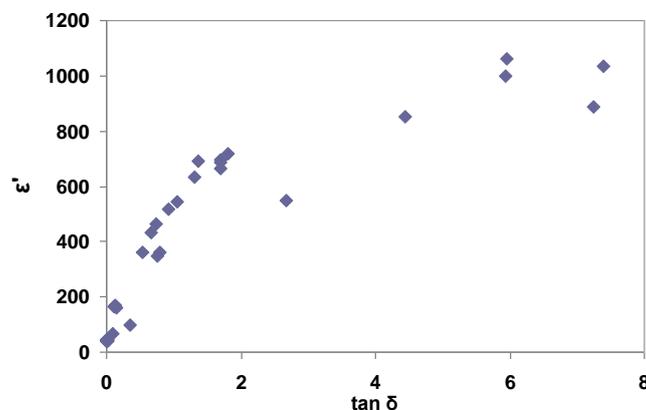


Figure IV-42. Evolution de la constante diélectrique  $\epsilon'$  en fonction des pertes diélectriques  $\tan\delta$ , tracée à partir des mesures faites à 100 kHz et  $V_{\text{DC}} = 0$  V de l'ensemble des échantillons testés contenant la phase  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .

La Figure IV-42 montre que la constante diélectrique des films augmente à mesure que les pertes diélectriques augmentent dans des gammes s'échelonnant de 45 à 1060 pour  $\epsilon'$ , et de  $1,5 \cdot 10^{-2}$  à 7,4 pour  $\tan\delta$ . La conséquence importante est que les valeurs élevées de constante diélectrique ne peuvent être atteintes qu'au détriment d'une hausse considérable des pertes diélectriques. Ces dernières empêchent alors toute application des films en tant que diélectrique dans un dispositif électronique. La bi-couche montre les plus faibles pertes diélectriques avec l'existence d'une accordabilité. Dans les divers matériaux que nous avons testés, c'est la structure qui a montré les résultats les plus intéressants.

Une augmentation de la constante diélectrique en fonction des pertes a également été mise en évidence sur des couches diélectriques oxydes  $\text{SrTiO}_3$  déposées par ablation laser et co-évaporation thermique [45]. La hausse des pertes est expliquée par une augmentation des défauts dans les couches, défauts créant des zones de charges d'espace de haute polarisabilité, à l'origine des constantes diélectriques élevées. L'évolution est quasi-linéaire et se cantonne à des valeurs de pertes inférieures à 0,15 à 10 kHz. Un tel processus peut survenir dans nos échantillons mais il ne concerne qu'une très faible partie de la courbe, celle avec les pertes les plus faibles, typiquement en dessous de 0,4. Au-delà, le comportement de  $\epsilon'$  en fonction de  $\tan\delta$  est assurément lié à l'azote. Nous n'avons pu disposer d'une méthode fiable de détermination de la teneur en azote des couches oxynitrides ; il ne nous est donc pas possible de corrélérer directement les pertes diélectriques  $\tan\delta$  à la teneur en azote des échantillons. Cette teneur n'est d'ailleurs peut être pas le paramètre pertinent. Dans le cadre d'un modèle de nano-régions polaires, un paramètre si macroscopique ne peut sans doute pas refléter la complexité de la micro-nano-structure des composés oxynitrides.

## V. Conclusion

Les caractérisations diélectriques que nous avons mené montrent des comportements très contrastés pour les films oxydes  $\text{LaTiO}$  et les films oxynitrides  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . Notons que nous n'avons pas pu obtenir de résultats concluants sur les films  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monocliniques. Les films  $\text{LaTiO}$  montrent des constantes diélectriques très stables dans les domaines des moyennes et hautes fréquences, avec des tangentes de pertes très faibles. Par contre, ce matériau ne montre pas d'accordabilité de sa constante diélectrique avec l'application d'un champ électrique continu. L'existence d'une conduction ionique continue importante en basses fréquences pourrait être imputée à la formation du composé déficitaire  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  isolant. Sur les films  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , une accordabilité de 8 % est obtenue sous un champ électrique limité de 16,7 kV/cm, mais les pertes diélectriques sont très élevées. Le compromis est de se diriger vers une structure multicouches présentant une bonne accordabilité avec de faibles pertes. Ceci est limité au domaine des basses et moyennes fréquences pour lesquelles une agilité des oxynitrides a été observée.

# Bibliographie

- [1] Cours 20, Wave equation & electromagnetic radiation, Department of Physics, Massachusetts Institute of Technology (2005).
- [2] S. Victori, Cours & Exercices d'électricité, Ecole d'ingénieurs du Cesi (2007).
- [3] S. Sheng, P. Wang, X. Y. Zhang and C. Kong, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 015501.
- [4] P.F. Combes, « Micro Ondes, Ligne, Guides et Cavité », Editions Dunod (1996).
- [5] Z. Ma, A. J. Becker, P. Polakos, H. Huggins, J. Pastalan, H. Wu, Y. H. Wong, and P. Mankiewich, IEEE Trans. Electron Devices 45 (1998)1811.
- [6] E. Carlsson, S. Gevorgian, IEEE Trans. Microwave Theory Tech. 47 (1999) 1544.
- [7] H. V. Nguyen, Thèse de l'Université de Rennes 1 (en cours de rédaction).
- [8] D. Gignac, Cours de microélectronique – Techniques de fabrication, Université de Bourgogne (2007).
- [9] A. Dias, V.T.L. Buono, V.S.T. Ciminelli, R. L. Moreira, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 1027.
- [10] G. Kelemen, G. Schon, J. Mater. Sci. 27 (1992) 6036.
- [11] C. Borderon, Thèse de Doctorat, Université de Nantes (2008).
- [12] Y. I. Kim, P.M. Woodward, K.Z. Baba-Kishi, C.W. Tai, Chem. Mater. 16 (2004) 1267.
- [13] S.G. Ebbinghaus, H-P. Abicht, R. Dronskowski, T. Muller, Ar. Reller, A. Weidenkaff, Progr. Solid State Chem. 37 (2009) 173.
- [14] T. Motohashi, Y.Hamade, Y. Masubuchi, T. Takedaa, K. Murai, A. Yoshiasa, S. Kikkawa, Mater. Res. Bull. 44 (2009) 1899.
- [15] Y-R. Zhang, T. Motohashi, Y. Masubuchi, S. Kikkawa, J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2011) 1269.
- [16] J. Ahchawarattaworn, Thesis of Newcastle University (2009).
- [17] F. Tessier, R. Marchand, J. Solid State Chem. 171 (2003) 143.
- [18] Y. I. Kim, W. Si, P.M. Woodward, E. Sutter, S. Park, T. Vogt, Chem. Mater. 19 (2007) 618.
- [19] A.K. Jonscher, J. Mater. Sci. 16 (1981) 2037.
- [20] B. Pevzner, Master of Science in Electrical Engineering, Massachusetts Institute of Technology (1995).
- [21] C.H. Song, M. Kim, S.M. lee, H.W. Choi, Y.S. Yang, J. Kor. Phys. Soc. 56 (2010) 462.
- [22] A. A. Ahmed, Z. A. Talib, M. Z. Hussein, A. Zakaria, J. Solid State Chem. 191 (2012) 271.
- [23] A. Ziani, C. Le Paven-Thivet, L. Le Gendre, D. Fasquelle, J.C. Carru, F. Tessier, J. Pinel, Thin

Solid Films 517 (2008) 544.

[24] Y. Lu, A. Ziani, C. Le Paven-Thivet, R. Benzerga, L. Le Gendre, D. Fasquelle, H. Kassem, F. Tessier, V. Vigneras, J.-C. Carru, A. Sharaiha, *Thin Solid Films* 520 (2011) 778.

[25] X. Gouin, R. Marchand, Y. Laurent, *Solid State Comm.* 93 (1995) 857.

[26] 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.

[27] B. Ravel, Y.-I. Kim and P. M. Woodward C. M. Fang, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 184121.

[28] K. Page, M.W. Stoltzfus, Y.-I. Kim, T. Proffen, P.M. Woodward, A.K. Cheetham, R. Seshadri, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4037.

[29] H. Wolff, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* 29 (2008)2261.

[30] S.G. Ebbinghaus, A. Weidenkaff, A.Rachel, A. Reller, *Acta Cryst. C* 60 (2004) i91.

[31] Y-R. Zhang, T. Motohashi, Y. Masubuchi, S.Kikkawa, *J. Ceram. Soc. Jap.* 119 (2011) 581.

[32] R. L. Withers, Y. Liu, P. Woodward, Y.-I. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 92, 102907 (2008).

[33] M. Yang, J. Oro-Sole, J. A. Rodgers, A. B. Jorge, A. Fuertes, J. P. Attfield, *Nature Chem.* 3 (2011)

[34] D. Logvinovich, L. Bocher, D. Sheptyakov, R. Figi, S.G. Ebbinghaus, R. Aguiar, M.H. Aguirre, A.Reller, A. Weidenkaff, *Solid State Sci.* 11 (2009) 1513.

[35] S.U Adikary, H.L.W Chan, *Materials Chemistry and Physics*, 79(2003)157.

[36] Y. Lin, G. Wu, N. Qin, D. Bao, *Thin Solid Films* 520 (2012) 2800.

[37] J. Zhai, D. Hu, X. Yao, Z. Xu, H. Chen, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 1917.

[38] Vincent Edon, Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, (2007).

[39] H. Yan, H. Ning, Y. Kan, P. Wang, M.J. Reece, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 2270.

[40] D. Fasquelle, J.C. Carru, L. Le Gendre, C. Le Paven, J. Pinel, F. Cheviré, F. Tessier, R. Marchand, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2085.

[41] S.D. Skapin, S. Kunej, D. Suvorov, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 3119.

[42] I-S. Kim, W-H. Jung, Y. Inaguma, T. Nakamura, M. Itoh, *Mater. Res. Bull.* 3 (1995) 307.

[43] D. Suvorov, M. Valant, S. Skapin, D. Kolar, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 85.

[44] N.S.P. Bhuvanesh, O. Bohnke, H. Duroy, M.P. Crosnier-Lopez, J. Emery, J.L. Fouquet, *Mater. Res. Bull.* 33 (1998) 1681.

[45] B.H. Moeckly, Y. Zhang, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 11 (2001) 450.



# **Conclusion et Perspectives**

De nombreux concepteurs souhaitent intégrer une dimension communicante dans leurs produits (géolocalisation, partage de données, audio, vidéo, reconnaissance,...). Ces flux de plus en plus riches, associés à une portabilité du terminal, conduisent à de nouveaux designs d'antennes. Multifréquences, dimension réduite et consommation faible sont au cœur des préoccupations et les solutions apportées sont le produit des performances intrinsèques des matériaux employés, de leurs combinaisons et de leur dimensionnement.

Dans ce cadre, mon travail de thèse a porté sur la synthèse d'un nouveau matériau commandable pour une intégration dans des antennes miniatures agiles en fréquence. La demande en innovation matériau sur cette problématique a mis en avant la vaste famille des perovskites oxydes (KTN, PZT, BST, SBN, PLT...). Ces composés acceptent des substitutions cationiques importantes en nature (type d'éléments) et composition (étendue des solutions solides) ce qui permet d'adapter leurs propriétés (constante diélectrique, pertes, accordabilité...) aux besoins des dispositifs. L'originalité de notre travail est de sonder l'influence de la substitution anionique (Oxygène/Azote) et d'en évaluer l'impact. L'étude a donc été consacrée au dépôt par pulvérisation cathodique de couches minces La-Ti-O-N et à leur caractérisation physico-chimique et diélectrique. L'objectif de la thèse était d'obtenir des couches ayant une accordabilité élevée avec des pertes diélectriques faibles dans le domaine des hyperfréquences.

Le début de mon étude a concerné le dépôt d'échantillons de dimensions assez grandes. Le travail de thèse de Ahmed Ziani faisait état d'une limitation en surface de l'homogénéité des films à une valeur de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ . Cette limite n'étant pas adaptée à la réalisation d'antennes de grandes dimensions, j'ai procédé à la fabrication de nouvelles cibles de pulvérisation de plus grand diamètre (3 pouces). Une étude de l'homogénéité en épaisseur et en composition chimique des dépôts a alors été menée. Au regard des problèmes d'inhomogénéité rencontrés au début de mon travail, un modèle de pulvérisation a été proposé afin d'expliquer la forte variation de la composition chimique et de l'épaisseur des films déposés. Les phénomènes observés, en cohérence avec les résultats de la littérature, ont montré que le dimensionnement de l'enceinte de pulvérisation comme le fonctionnement de la cathode n'étaient pas adaptés. Le changement de configuration réalisé a permis d'éviter l'existence d'une zone arrachée sur le substrat. La détermination d'une position optimale substrat / porte-substrat conduit à une zone centrale homogène de  $15 \times 15 \text{ mm}^2$ . Ces résultats originaux constituent l'une des rares contributions concernant la pulvérisation réactive de cibles multi-cations et multi-anions.

Afin d'explorer, autant que possible, toute l'étendue du système La-Ti-O-N, nous avons synthétisé des couches minces par pulvérisation RF en utilisant deux cibles différentes, l'une oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  et l'autre oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . L'ajustement de la composition anionique étant possible en présence d'un plasma réactif, une évolution des phases dans le système La-Ti-O-N est observée selon les conditions de dépôt.

Partant d'une cible oxynitride de composition  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , l'influence de la composition du plasma réactif ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  résiduelle) sur la sélection des phases a été étudiée. Trois phases peuvent être obtenues : l'oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , l'oxyde  $\text{LaTiO}_3$  et l'oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . Les couches oxydes  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  déposées en utilisant  $\text{H}_2\text{O}$  comme gaz réactif présentent une orientation monoclinique (-210) sur  $\text{SrTiO}_3$  (001). L'effet de l'eau résiduelle en tant que source d'oxygène réactif a été démontré mais, du fait de sa consommation progressive en cours de dépôt, son influence diminue avec la durée de la pulvérisation. Des couches oxydes  $\text{LaTiO}_3$ , noires et conductrices, sont obtenues par pulvérisation sous argon pur ; la formation d'un tel composé résulte d'un processus de réduction chimique surfacique de la cible. Des couches oxynitrides  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sont produites lorsque le dépôt est effectué sous un mélange  $\text{Ar} + \text{N}_2$ . Les films montrent une croissance épitaxiale sur  $\text{SrTiO}_3$  (001) ; ils peuvent présenter des sous-couches contraintes et relaxées. A la différence des résultats de Ahmed Ziani, nous n'avons pas mis en évidence une variation linéaire de la teneur en azote du film (ou de la vitesse du dépôt) en fonction du pourcentage d'azote injecté dans le plasma. Les couches oxynitrides déposées dans la présente étude contiennent toujours une quantité d'azote proche de la stœchiométrie  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .

En utilisant une cible oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , nous avons systématiquement déposé des films transparents et isolants, oxydes, que nous avons noté *LaTiO*. L'identification structurale de ces dépôts s'avère complexe et ne converge pas avec les résultats de la littérature portant sur le composé ferroélectrique  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinique. Nous n'avons pu déterminer à ce jour, de façon fiable, le ratio cationique  $\text{La}/\text{Ti}$ . Les différentes caractérisations physico-chimiques et diélectriques nous ont cependant permis de limiter l'identification possible des couches *LaTiO* à deux composés. Nous proposons, d'une part, l'oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  avec une maille orthorhombique  $\text{Cmc}2_1$  comme rapportée à haute température sur poudre. L'emploi de la pulvérisation cathodique pourrait permettre de stabiliser ce composé à température ambiante. Ce composé métastable devrait, par contre, évoluer totalement vers la phase stable  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinique lors de recuits haute température sous air, ce qui n'a pas été observé. Une phase non-stœchiométrique en lanthane et titane est également proposée : le composé déficitaire en lanthane  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  de maille quadratique. Ce matériau est répertorié comme un isolant ; des couches minces de cette composition ont déjà été produites et identifiées. Dans notre cas, un déficit de transfert du lanthane lors du dépôt par pulvérisation de la cible stœchiométrique n'a cependant pu être démontré. Les films *LaTiO* montrent une double orientation sur le substrat  $\text{MgO}$  (001) et sont épitaxiés sur  $\text{SrTiO}_3$  (001). L'introduction de  $\text{H}_2\text{O}$  résiduelle, d'un faible taux d'azote ( $\text{N}_2$  : 2 % At.) ou même la pulvérisation sous argon pur, n'a pas permis de former d'autres phases, notamment le composé ferroélectrique  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinique. Différents états de cristallisation des couches ont été obtenus en fonction de la température de dépôt, de la puissance radio-fréquence ou de la pression totale. L'utilisation d'un taux d'azote élevé dans le plasma ( $\text{N}_2$  : 50 %At.) a mené au dépôt de couches oxynitrides  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ .

Afin d'améliorer l'état cristallin des couches, nous avons déposé des couches oxynitrides et oxydes  $\text{La-Ti-O-N}$  sur différents substrats. La croissance épitaxiale des couches oxynitrides  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  a

été obtenue sur le substrat  $\text{SrTiO}_3$  (001) grâce à un faible désaccord de maille substrat/film. Les films oxydes  $\text{LaTiO}$  montrent quant à eux une croissance épitaxiale sur les substrats  $\text{MgO}$  (001),  $\text{SrTiO}_3$  (001) et  $\text{LaAlO}_3$  (001).

La caractérisation diélectrique des couches La-Ti-O-N, conduit à des résultats contrastés. Les couches oxynitrides  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  montrent des constantes diélectriques élevées en basses et hautes fréquences, qui s'accompagnent de fortes pertes diélectriques. Ce comportement a été relié au caractère semiconducteur du composé et discuté dans le cadre d'un modèle d'ordre O/N dans les oxynitrides perovskites créant des nano-régions polaires. Les couches oxynitrides montrent une accordabilité de leur constante diélectrique en basses fréquences associée à des pertes diélectriques dont la valeur augmente avec la tension de commande. Les valeurs d'accordabilité comme celles des champs applicables restent faibles. Il n'a pas été observé d'accordabilité en hautes fréquences. Les couches oxydes  $\text{LaTiO}$  sont attractives en raison de leur très faible niveau de pertes diélectriques (~ 1 %) en hautes fréquences. Une conductivité ionique continue à très basses fréquences a néanmoins été observée, qui pourrait être corrélée à une diffusion cationique dans une phase déficitaire  $\text{La}_{2/3}\square_{1/3}\text{TiO}_3$ . Les couches  $\text{LaTiO}$  ne montrent pas d'accordabilité, ni en basses, ni en hautes fréquences.

L'un des verrous rencontré reste la difficulté à préparer des échantillons La-Ti-O-N ayant une teneur en azote suffisamment faible pour entraîner une baisse de la conductivité électrique et des pertes diélectriques. Les différents dépôts effectués à partir des cibles oxynitride  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  et oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  n'ont pas permis de déposer des couches monophasées avec ce cahier des charges. Nous avons pu ajuster la teneur en azote des couches à des valeurs inférieures à 5 %at. en déposant des couches multiphasées (oxyde + oxynitride) à partir de la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  oxydée pulvérisée sous plasma réactif ( $\text{N}_2$  : 5 %At.). Sur ces couches monolithiques-mélange une accordabilité de 12% peut être obtenue sous un champ électrique de 5 kV/cm. Cette valeur est à comparer à l'accordabilité de 8 % sous un champ de 16,7 kV/cm obtenue sur une couche monophasée  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ . Le compromis est de se diriger vers des structures multicouches (oxyde/oxynitride). Sur une bicouche  $\text{LaTiO}_2\text{N}/\text{LaTiO}$ , l'accordabilité est d'environ 15 % sous 44 kV/cm ; une baisse significative des pertes diélectriques et de la conduction ionique est observée. Dans tous les cas, l'accordabilité est restreinte au domaine des basses fréquences.

Plusieurs perspectives émergent de ce travail exploratoire. Les travaux sur l'accordabilité des films oxynitrides et leur intégration dans des dispositifs multicouches sont à poursuivre. Il faudra optimiser la cristallisation des composés, notamment par la recherche d'une épitaxie de la couche oxynitride sur la couche oxyde. On cherchera aussi à identifier et à éliminer les ions mobiles responsables de la conduction continue à basses fréquences. Des structures tri-couches, ou plus, pourront être étudiées dès lors que les verrous scientifiques et technologiques du co-dépôt de couches oxydes et oxynitrides seront levés.

Une autre perspective porte sur la recherche d'un nouveau matériau ferroélectrique oxyde à base de lanthane et de titane. Le composé  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ferroélectrique possède en effet une température de Curie très élevée ( $1461^\circ\text{C}$ ), qui ne permet pas d'atteindre une dynamique diélectrique ou ferroélectrique suffisante à température ambiante. Pour amener la température de Curie proche de 300 K, une substitution couplée sur les éléments La et Ti est envisagée. Partant du composé  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  ferroélectrique présentant une  $T_C$  à  $-107^\circ\text{C}$ , de nouvelles compositions issues du système  $(1-x)\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7 - x\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  pourraient servir de point de départ. En technologie céramique, cette solution solide a été étudiée en 1974 par S. Nanamatsu [1]. Le déplacement de la température de Curie en fonction de la composition cationique a été démontré. Les bornes oxynitrures de ce système, respectivement  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  et  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ , existent et peuvent être préparées par les partenaires impliqués dans ces travaux. A notre connaissance, aucun transfert vers la technologie couche mince oxyde ou oxynitride n'a été tenté. En collaboration avec Franck Tessier et François Cheviré de l'ISCR de l'Université de Rennes 1, une première cible de composition  $\text{Sr}_{1,98}\text{La}_{0,02}\text{Ta}_{1,98}\text{Ti}_{0,02}\text{O}_7$  vient de prendre place dans le bâti afin de poser les bases de cette prochaine étude.

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

# **Annexes**

Annexe 1. JCPDS 75-0267 du  $\text{LaTiO}_3$  cubique

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	1/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 #: 038908			

Peak height intensity, R-factor: 0.130, PSC: cP5, Mwt: 234.60, Volume[CD]: 60.24.



1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.02

Annexe 2. JCPDS 84-1089 LaTiO<sub>3</sub> orthorhombique

84-1089		Wavelength: 1.54056					C				
LaTiO <sub>3</sub>											
Lanthanum Titanium Oxide											
19.341	2	1	0	1	51.445	30	2	2	2	2	2
22.370	188	1	1	0	51.445						
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	59.316	1	2	3	0		
37.616	1	0	3		59.380	1	2	1	4		
39.263	116	2	0	2	59.380						
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						
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						
50.070	1	2	3		67.842	15	0	4	1		
51.341	19	3	1	0	68.769	1	4	1	0		
Rad. CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp Calculated Col off: 17.7 Int. Calculated I/Incr.: 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 α: β: γ: 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.											

2θ	Int.	h	k	l	2θ	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					
87.537	1	4	3	1					
87.811	1	3	2	5					
87.879	1	2	3	5					
88.594	3	5	1	0					
88.853	4	3	3	4					
88.853	1	5	0						

Annexe 3. JCPDS 81-1066 du La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> monoclinique

81-1066		Wavelength= 1.54056						C					
La <sub>2</sub> (Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l		
Lanthanum Titanium Oxide													
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		6.867	45	0	0	1	29.838	*	2	1	1		
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 1.76		11.448	1	1	0	0	32.155	295	0	1	4		
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)		12.438	4	1	0	1	32.267	458	0	2	0		
Ref: Schmalte, H.W et al., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 49, 235 (1993)		13.759	98	0	0	2	32.983	529	2	1	3		
Sys: Monoclinic S.G.: P2 <sub>1</sub> (4)		14.226	14	1	0	1	32.983	529	2	1	2		
a: 7.812(2)	b: 5.544(7)	16.543	4	1	0	2	33.460	199	2	0	4		
c: 13.01(2)	A: 1.4091	17.404	59	0	1	1	33.460	2	0	3			
β: 98.660(1)	C: 2.3467	19.228	5	1	0	2	34.343	3	1	2	0		
γ:	Z: 4	19.696	5	1	1	0	34.456	3	3	0	1		
mp:		20.295	7	1	1	1	34.705	6	1	2	1		
Ref: Ibid.		21.141	475	0	1	2	34.849	10	3	0	0		
		21.452	15	1	1	1	34.849	0	0	5			
		22.129	11	1	0	3	35.040	13	1	0	5		
		23.010	102	2	0	1	35.227	6	0	2	2		
		23.010	102	2	0	0	35.528	1	3	0	2		
		25.095	8	2	0	1	35.676	5	1	1	4		
		25.095	1	1	2	2	36.470	3	1	2	2		
		26.256	93	0	1	3	36.585	2	3	0	1		
		27.411	23	1	1	3	37.282	17	2	1	4		
		27.721	478	0	0	4	37.282	2	1	3			
		28.139	286	2	1	1	37.835	6	1	2	2		
		28.139	2	1	0	0	37.931	6	3	0	3		
		28.678	112	2	0	3	38.192	12	3	1	1		
		28.678	2	0	2	2	38.551	31	3	1	0		
		29.838	999*	2	1	2	38.551	31	0	1	5		

Peak height intensity. R-factor: 0.040. C.D. Cell: a=7.812, b=5.544, c=13.012, β=98.66, a/b=2.3467, c/b=1.4091, S.G.=P2<sub>1</sub>(4), PSC: mp44, Mwt: 485.61, Volume[CD]: 557.04.

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
38.647	21	0	2	3	51.562	100	4	1	3	59.849	44	5	0	0	67.970		5	1	5
39.008	23	2	0	5	51.562	100	4	1	1	59.849		0	1	8	68.647	34	2	2	8
39.008	2	0	4	4	51.736	80	2	0	7	60.043	25	1	2	7	68.647	34	2	2	7
39.175	14	3	1	2	51.736		2	0	6	60.392	3	0	2	7	69.045	30	2	3	6
39.475	14	1	2	3	52.035	26	1	1	7	60.514	4	1	0	8	69.045	30	2	3	5
39.587	10	3	0	2	52.419	19	0	1	7	60.514		5	0	3	69.187	53	4	2	6
40.003	180	2	2	1	52.885	4	1	0	7	60.870	19	2	3	4	69.187	53	4	2	4
40.003	2	2	0	0	53.363	6	1	3	2	60.870		2	3	3	69.341	26	1	3	6
40.160	103	3	1	1	53.495	4	3	2	4	61.297	57	2	1	8	69.341	26	5	0	6
41.270	35	2	2	2	53.988	43	0	3	3	61.297		2	1	7	69.789	2	5	1	3
41.270	2	2	1	1	53.988	43	0	2	6	61.505	32	5	0	1	69.910	2	3	2	6
41.382	24	1	2	3	54.156	43	4	1	4	61.505		3	3	1	70.070	4	4	3	1
41.382	3	1	3	3	54.156		4	1	2	61.770	6	0	3	5	70.070		1	4	2
41.912	6	1	1	5	54.502	47	2	1	7	61.770	6	3	2	6	70.258	10	1	2	8
42.119	53	0	0	6	54.502		2	1	6	61.919	11	4	1	4	70.258	10	3	0	9
42.417	117	2	1	5	54.630	32	1	3	3	61.919	11	4	2	4	70.477	12	4	3	0
42.417	2	1	4	4	54.951	130	4	0	5	62.300	45	2	2	7	70.477		4	3	2
43.047	264	0	2	4	54.951		4	0	3	62.300	45	2	2	6					
43.706	149	2	2	3	55.044	94	2	3	1	62.656	11	5	0	4					
43.706	2	2	2	2	55.044		2	3	0	62.656		3	1	6					
44.706	9	3	1	4	55.611	10	1	1	7	63.025	3	1	1	8					
45.143	39	2	0	6	56.043	92	2	3	2	63.025		5	1	3					
45.143	39	2	0	5	56.043		2	3	1	63.322	3	1	2	7					
45.320	60	0	1	6	56.587	14	2	2	6	63.322		3	0	8					
45.853	9	1	2	4	56.587		2	2	5	63.814	2	3	3	3					
46.458	278	4	0	1	56.700	9	3	1	5	63.970	1	5	1	1					
47.169	167	2	2	4	56.918	6	1	2	6	63.970		5	0	2					
47.169	2	2	3	3	56.918		3	0	7	64.195	2	1	3	5					
48.223	219	2	1	5	57.255	10	3	2	5	64.509	27	4	0	5					
48.223	219	0	2	5	57.255		0	0	8	64.509	27	2	3	5					
48.370	130	1	2	5	57.469	45	0	3	4	65.175	114	4	2	5					
48.692	13	4	0	1	57.693	152	4	1	3	65.175	114	4	2	3					
48.692	13	3	2	2	57.693		4	2	1	65.822	6	3	1	8					
48.932	7	3	1	5	57.843	85	1	3	4	66.187	2	2	0	9					
49.572	9	3	2	1	57.997	127	2	3	3	66.187		2	0	8					
49.572	0	0	7	7	57.997		2	3	2	66.306	2	3	3	4					
49.808	13	0	3	1	58.175	85	4	2	2	66.464	3	5	1	2					
49.960	10	4	1	2	58.175		4	2	0	66.779	11	0	3	6					
49.960	4	1	0	0	58.765	23	2	0	8	66.779		3	0	7					
50.631	4	3	2	3	58.765		2	0	7	66.903	27	4	1	7					
50.756	7	1	3	0	59.432	7	4	0	4	66.903	27	4	1	5					
51.138	11	3	0	6	59.432		3	2	4	67.266	11	0	2	8					
51.404	31	3	1	4	59.577	8	3	1	7	67.526	28	0	4	0					
51.404	31	0	3	2	59.577	8	4	2	1	67.970	33	0	4	1					



Annexe 4. JCPDS 48-1230 du LaTiO<sub>2</sub>N quatratique

48-1230		Wavelength= 1.54056			
LaTiO <sub>2</sub> N	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
Rad.	$\lambda$ :	Filter:	d-sp:		
Cut off:	Int.:	I/Icor:			
Ref: Marchand, R., Pors, F., Laurent, Y., Ann. Chim. (Paris), 16, 553 (1991)	57.166	24	2	0	4
	67.141	9	2	2	4
	71.777	3	0	0	6
	78.370	7	1	1	6
	80.676	3	4	2	2
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: $F_{10}^2 = 8(0.034, .36)$			
Color: Red					
Prepared by reaction of La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> and N 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: cI20, Mwt: 232.81, Volume[CD]: 245.43					

 1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.02

# Annexe 5. JCPDS 70-1690 La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> orthorhombique

70-1690		Wavelength = 1.54056										C				
La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Lanthanum Titanium Oxide		6.861	40	2	0	0	31.323	5	7	1	1	11.831	1	1	1	0
Rad: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		13.249	4	2	1	0	32.249	415	0	0	2	13.747	101	4	0	0
Cut off: 17.7 Int: Calculated I/Cor: 3.54		15.327	1	3	1	0	32.981	544	5	2	1	17.394	60	2	0	1
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)		17.843	1	4	1	0	33.441	204	7	2	0	19.613	6	0	1	1
Ref: Scheunemann, K., Mueller-Buschbaum, H., J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1879 (1975)		19.917	3	1	1	1	34.168	21	8	1	1	19.917	3	1	1	1
Sys: Orthorhombic S.G.: Pna2 <sub>1</sub> (33)		20.644	14	5	1	0	34.463	4	1	1	2	20.644	6	0	0	0
a: 25.745 b: 7.81 c: 5.547 A: 3.2964 C: 0.7102		21.126	465	4	0	1	35.003	3	6	2	1	21.126	21	3	1	1
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 8 mp:		22.201	21	3	1	1	35.206	6	4	0	2	22.201	100	1	2	0
Ref: Ibid.		23.017	100	1	2	0	35.888	4	3	1	2	23.017	18	4	1	1
Dx: 5.784 Dm: ICSD #: 004132		24.030	18	4	1	1	36.022	3	3	3	0	24.030	2	3	2	0
		25.033	2	3	2	0	37.159	15	9	1	1	25.033	106	5	1	1
		26.236	106	5	1	1	37.261	25	4	3	0	26.236	26	6	0	1
		26.236	6	0	1	1	37.261	7	2	1	1	26.771	26	7	1	0
		26.771	26	7	1	0	38.155	5	0	3	1	27.697	415	8	0	0
		27.697	415	8	0	0	38.321	5	1	3	1	28.137	291	1	2	1
		28.137	291	1	2	1	38.519	19	10	0	1	28.667	115	6	1	1
		28.667	115	6	1	1	38.600	25	5	1	2	28.667	5	2	0	0
		29.830	999*	3	2	1	38.600	6	0	2	0	29.830	999*	3	2	1
							36.726	12	5	3	0					

Peak height intensity, R-factor: 0.070. C.D. Cell: a=7.810, b=25.745, c=5.547, a/b=0.3034, c/b=0.2155, S.G.=Pbn21(33), PSC: oPBB. Mwt: 485.61. Volume[CD]: 1115.33.

2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
38.815	6	2	3	1	49.984	8	2	4	1	57.693	134	0	4	2	65.366	69	14	2	2
39.999	28	9	2	0	50.110	12	4	3	2	57.973	119	5	2	3	65.366	11	1	1	3
39.626	10	3	3	1	50.110	9	3	1	1	58.177	75	12	3	1	65.617	11	6	3	3
39.733	8	8	2	1	50.253	6	13	1	1	58.177	2	4	2	65.617	12	3	2	2	
39.993	182	1	2	2	50.695	3	3	4	1	58.419	13	13	1	2	65.757	5	6	5	1
40.276	12	10	1	1	50.695	0	0	1	3	58.511	12	13	3	0	66.124	3	17	2	0
40.375	16	6	1	2	50.827	3	1	1	3	58.511	16	1	0	66.481	5	8	5	0	
40.469	6	2	2	2	50.977	3	14	1	0	58.712	28	15	2	0	66.729	10	10	2	3
40.469	6	3	0	0	51.223	10	2	1	3	58.712	8	1	3	66.729	12	0	3	3	
40.739	4	4	3	1	51.223	10	5	3	2	59.214	2	1	5	0	66.899	29	12	4	1
41.253	33	3	2	2	51.373	35	6	4	0	59.357	4	12	2	2	67.040	15	7	3	3
42.082	57	12	0	0	51.373	4	0	0	3	59.357	4	10	4	0	67.040	9	4	2	2
42.082	5	3	1	1	51.573	93	4	4	1	59.615	4	2	5	0	67.207	11	16	0	2
42.388	129	9	2	1	51.712	89	13	2	0	59.615	4	4	2	67.207	7	5	1	1	
42.388	129	7	1	2	51.879	32	3	1	3	59.795	35	16	0	1	67.484	30	0	0	4
42.508	78	7	3	0	52.373	18	14	0	1	60.342	2	14	0	2	67.484	15	3	1	1
43.017	258	8	0	2	52.373	11	1	2	60.554	5	10	3	2						
43.503	30	11	1	1	52.535	12	11	3	0	60.833	19	9	1	3					
43.684	145	5	2	2	52.696	5	6	3	2	60.833	7	2	3						
43.684	12	1	0	0	52.696	5	4	1	1	61.076	29	13	3	1					
43.790	85	6	3	1	53.767	7	14	1	1	61.076	16	1	1						
44.627	19	8	1	2	53.953	44	6	0	3	61.264	57	15	2	1					
44.739	16	8	3	0	53.953	44	12	0	2	61.458	25	0	3	3					
45.126	31	11	2	0	54.147	38	6	4	1	61.617	4	14	1	2					
45.282	66	12	0	1	54.344	15	7	3	2	61.617	0	5	1						
45.282	6	2	2	2	54.476	46	13	2	1	61.706	4	14	3	0					
45.684	3	7	3	1	54.710	17	15	1	0	61.706	4	1	5	1					
46.471	276	0	4	0	54.960	119	8	4	0	61.893	9	10	4	1					
46.612	154	1	4	0	54.960	1	2	3	61.893	9	6	4	2						
46.830	19	12	1	1	55.161	71	14	2	0	62.102	7	5	5	0					
47.142	165	7	2	2	55.270	21	11	3	1	62.102	2	5	1						
47.142	9	3	0	0	55.270	5	1	3	62.268	44	13	2	2						
47.315	95	13	1	0	55.357	16	12	1	2	62.503	25	17	1	0					
47.797	12	8	3	1	55.357	2	2	3	62.503	3	3	3							
48.166	220	11	2	1	55.452	18	12	3	0	62.690	4	3	5	1					
48.166	10	0	2	2	56.016	86	3	2	3	62.999	9	10	1	3					
48.694	9	4	4	0	56.217	49	8	3	2	62.999	11	3	2						
49.116	2	3	3	2	56.545	12	11	2	2	63.486	2	7	4	2					
49.207	1	8	2	2	56.926	5	4	2	3	63.486	4	5	1						
49.527	7	14	0	0	56.926	7	1	3	64.187	3	14	3	1						
49.527	1	4	1	1	57.064	4	9	4	0	64.475	31	12	4	0					
49.666	10	10	1	2	57.203	7	16	0	0	64.475	31	9	2	3					
49.779	15	10	3	0	57.431	42	15	1	1	64.948	15	15	1	2					
49.779	2	0	3	3	57.431	8	0	3	65.173	124	18	0	0						
49.912	8	5	4	0	57.617	107	8	4	1	65.173	8	4	2						

Annexe 6. JCPDS 48-2426 La<sub>5</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> monoclinique

85-2426		Wavelength = 1.54056										C				
La5Ti5O17		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Lanthanum Titanium Oxide																
Rad: CuKα1		A: 1.54060	Filter:	d-sp. Calculated												
Cut off: 17.7		Int: Calculated	I/Icor: 1.66													
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)																
Ref: Williams, T et al. J. Solid State Chem., 93, 534 (1991)																
Sys: Monoclinic S.G.: Pn (7)																
a: 3.982	b: 5.532	c: 31.466	A: 0.7198	C: 5.6880												
α:	β: 97.140	γ:	Z: 2	mp:												
Ref: Ibid																
Dx: 5.824	Dm:	ICSD # 080598														
Peak height intensity, R-factor: 0.041, C.D. Cell:																
a=31.222, b=5.532, c=3.982, β=90.13, α/b=5.6439,																
c/b=0.7198, S.G.=Pn(7), PSC: mp54, Mwt: 1206.02,																
Volume[CD]: 687.77.																

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
38.891	120	1	0	10	50.204	10	0	3	3	58.238	14	2	2	2	65.744	31	0	0	22
38.978	158	1	0	12	50.204	0	2	13		58.238	2	0	10		66.081	5	0	2	19
39.746	302	1	2	0	50.876	82	0	3	4	58.378	21	2	0	14	66.402	14	1	3	13
39.746		1	2	2	50.876	82	2	1	7	58.549	53	0	1	19	66.402	1	1	19	
40.085	46	1	2	3	51.447	10	2	0	6	58.866	26	2	2	3	66.510	16	2	2	9
40.085	46	1	1	9	51.447		1	2	10	58.866	26	2	1	9	66.510		1	1	21
40.163	47	1	1	11	51.535	13	1	2	12	59.131	46	2	1	13	66.591	17	2	2	13
40.412	33	0	0	14	51.535		2	0	10	59.131		0	0	20	67.091	31	2	1	13
40.931	4	0	1	13	51.641	22	0	3	5	59.754	4	0	3	11	67.091		1	0	20
41.344	110	1	2	3	51.788	13	2	1	4	59.921	3	2	2	8	67.252	42	1	0	22
41.344		1	2	5	52.183	2	1	1	14	60.137	8	1	3	7	67.252	42	2	1	17
41.730	54	0	2	9	52.278	3	1	1	16	60.137		1	3	9	67.767	35	0	4	1
42.306	29	1	1	10	52.453	12	0	1	17	60.297	14	1	2	16	67.845	28	0	3	15
42.306	29	1	2	6	52.613	28	0	3	6	60.478	28	0	2	17	67.845		1	2	17
42.387	27	1	1	12	52.613		0	2	14	60.478		1	1	17	67.994	44	0	4	2
43.407	82	1	2	5	52.729	21	0	0	18	60.581	32	1	1	19	67.994		1	2	19
43.407		1	2	7	53.015	4	2	1	9	60.887	35	1	0	18					
43.684	482	0	2	10	53.467	13	1	2	11	60.887		2	2	5					
43.684		0	1	14	53.542	14	1	2	13	60.995	32	2	2	9					
44.634	93	1	1	11	54.221	13	2	1	6	60.995	32	1	0	20					
44.719	147	1	1	13	54.320	19	2	1	10	61.447	39	1	3	8					
44.719	147	1	2	8	54.565	136	2	0	8	61.447		1	3	10					
45.521	447	2	0	2	54.687	139	2	0	12	61.594	26	0	3	12					
45.925	24	2	0	0	54.869	200	1	1	15	62.074	4	2	2	6					
45.925		2	0	4	54.869	200	1	3	2	62.164	4	2	2	10					
46.227	13	1	2	7	54.966	187	1	0	16	62.402	5	2	0	12					
46.227		1	2	9	54.966		1	1	17	62.559	14	2	0	16					
46.581	104	0	1	15	55.033	194	0	3	8	62.670	13	1	2	15					
47.061	6	1	1	12	55.033		1	0	18	62.759	16	1	2	17					
47.061	6	2	0	6	55.472	19	0	1	18	62.759		2	1	11					
47.149	6	1	1	14	55.684	28	2	1	7	62.934	8	2	1	15					
47.790	84	1	2	8	55.684	28	1	2	14	62.934		1	3	9					
47.851	83	1	2	10	55.772	37	2	1	11	63.225	6	0	2	18					
47.964	160	0	2	12	56.160	86	1	3	3	63.403	16	1	1	18					
48.557	7	2	1	2	56.160		1	3	5	63.403		2	2	7					
48.657	7	2	1	1	56.467	11	0	3	9	63.503	15	2	2	11					
48.657		2	1	3	56.938	145	2	2	2	63.503	15	0	3	13					
48.916	10	2	1	0	56.938	145	1	3	6	64.573	28	1	3	10					
48.916	10	2	0	8	57.283	25	2	2	0	64.634	28	1	3	12					
49.412	40	0	3	0	57.283	25	2	2	4	64.870	125	2	2	8					
49.412	40	1	0	16	57.853	126	1	3	5	64.870	125	0	1	21					
49.579	107	1	1	13	57.853	126	1	3	7	64.880	124	2	2	12					
49.579	107	1	2	11	57.937	74	1	2	15	64.980		2	1	16					
49.671	97	1	1	15	57.937		0	3	10	65.322	22	1	2	18					

© 1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.  
PCPDFWIN v. 2.02

Annexe 7. JCPDS 26-0827  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  orthorhombique

26-0827		Wavelength= 1.54056				
La0.667Ti0.2993		2 $\theta$	Int	h	k	l
Lanthanum Titanium Oxide		11.335	18	0	0	1
		22.842	6	0	0	2
		25.651	16	0	1	1
		32.606	100	1	0	2
		34.673	6	1	1	1
		40.208	25	1	1	2
		41.896	2	1	0	3
		46.762	45	0	2	0
		48.348	7	0	2	1
		52.714	5	1	2	0
		54.196	4	2	1	1
		58.194	45	1	2	2
Rad.	Cu	$\lambda$	1.54056	Filter:		d-sp. Diff
Cut off:		Instr. Diffract.		l/cor:		
Ref: Abe, Uchino, Mater. Res. Bull., 9, 147 (1974)						
Sys. Orthorhombic		S.G.:				
a	3.869	b	3.882	c	7.782	A: 0.9967 C: 2.0048
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Z:	2	mp:	
Ref: Ibid.						
Dx:	5.325	Dm:	SS/FOM: $F_{112} = 2N(0.172, .31)$			

C.D. Cell: a=3.862, b=7.782, c=3.869, a/b=0.4988, c/b=0.4972, S.G. = . Silicon used as an internal stand. Mwt: 187.42. Volume[CD]: 116.88

1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.  
PCPDFWIN v. 2.02

Annexe 8. JCPDS 70-0114 Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, orthorhombique

70-0114		Wavelength = 1.54056									
Sr <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		2θ					2θ				
Strontium Niobium Oxide		Int	h	k	l	Int	h	k	l		
		6.609	242	0	2	0	40.468		0	12	0
		13.240	9	0	4	0	41.238	56	1	9	1
		16.940	78	0	2	1	41.695	276	0	8	2
		19.916	7	0	6	0	42.711	89	1	5	2
		20.499	68	0	4	1	43.612	6	0	12	1
		22.835	97	1	1	0	43.758	33	1	11	0
		24.724	51	1	3	0	45.880	145	1	7	2
		25.385	279	0	6	1	46.121	411	2	0	0
		26.661	503	0	8	0	46.615	219	0	10	2
		27.763	295	1	1	1	46.615		2	2	0
		28.146	44	1	5	0	46.723	178	1	11	1
		29.356	999*	1	3	1	47.594	15	0	14	0
		31.026	368	0	8	1	48.198	1	2	4	0
		31.457	513	0	0	2	48.496	7	0	2	3
		32.327	905	1	5	1	49.477	8	2	2	1
		32.661	105	1	7	0	50.078	173	1	13	0
		33.502	70	0	10	0	50.078		1	9	2
		34.264	4	0	4	2	50.384	88	0	14	1
		36.377	14	1	7	1	50.963	7	2	4	1
		37.144	44	0	10	1	52.136	15	0	12	2
		37.512	7	0	6	2	52.446	30	0	6	3
		37.934	34	1	9	0	52.715	98	1	13	1
		39.226	14	1	1	2	53.374	56	2	6	1
		40.468	39	1	3	2	53.776	63	1	1	3

Rad: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated  
 Cut off: 17.7 Int.: Calculated 1/leaq: 3.01  
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)  
 Ref: Isizawa, N et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 31, 1912 (1975)  
 Sys: Orthorhombic S.G.: Cmc2<sub>1</sub> (36)  
 a: 3.933(1) b: 26.726(7) c: 5.680(4) A: 0.1472 C: 0.2126  
 α: β γ Z: 4 mp:  
 Ref: Ibid.  
 Dx: 5.260 Dm: ICSD #: 000167

Peak height intensity, R-factor: 0.081, C.D. Cell: a=5.683, b=26.726, c=3.933, a/b=0.2126, c/b=0.1472, S.G.=A21am(36), PSC: oC44, Mwt: 473.05, Volume[CD]: 597.36

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
54.069	121	2	8	0	72.194	36	2	12	2	87.498	18	1	21	2
54.715	116	1	3	3	72.194		0	8	4	87.498	18	0	24	0
54.880	68	1	11	2	72.383	35	2	6	3	87.890	20	2	14	3
54.880		0	16	0	72.619	13	0	20	1	88.361	50	2	20	0
56.737	63	0	8	3	72.771	26	1	17	2	88.361	50	3	9	2
56.560	223	1	5	3	72.911	14	1	5	4	89.560	127	2	18	2
56.560		2	8	1	73.334	6	1	19	1	89.560		1	23	1
56.895	182	2	0	2	74.267	15	3	1	1	89.825	83	1	1	5
57.349	25	2	2	2	74.453	10	3	5	0					
57.456	41	0	16	1	74.453		2	16	0					
58.197	32	0	14	2	75.056	58	3	3	1					
58.197		2	10	0	75.160	55	2	8	3					
58.696	2	2	4	2	75.286	49	1	7	4					
59.154	151	1	15	1	75.760	34	0	10	4					
59.257	86	1	7	3	75.877	20	0	16	3					
59.790	6	0	10	3	76.627	90	3	5	1					
60.294	58	1	13	2	76.627		2	16	1					
60.642	17	2	10	1	76.811	51	3	7	0					
62.501	35	0	18	0	77.361	43	1	15	3					
62.740	20	1	9	3	78.415	23	1	9	4					
63.005	15	2	12	0	78.702	17	2	10	3					
63.696	19	1	17	0	78.702		0	22	0					
63.906	135	2	8	2	79.010	10	3	7	1					
64.527	2	0	12	3	79.010		1	21	0					
64.677	4	0	16	2	79.135	23	0	20	2					
64.850	4	0	18	1	79.822	7	3	9	0					
65.344	3	2	12	1	80.044	3	0	12	4					
65.662	54	0	0	4	80.841	2	0	22	1					
66.079	35	1	17	1	81.091	31	2	18	0					
66.079		0	2	4	81.091		1	21	1					
66.264	53	1	15	2	81.510	3	3	3	2					
66.948	14	1	11	3	82.053	5	3	9	1					
67.323	3	0	4	4	82.277	5	1	11	4					
67.664	102	2	10	2	82.471	5	0	18	3					
68.438	8	2	14	0	83.047	11	3	5	2					
69.157	4	2	2	3	83.047		2	16	2					
69.372	8	0	6	4	83.542	3	1	17	3					
69.898	18	0	14	3	83.958	49	2	0	4					
70.399	34	2	4	3	84.341	30	2	2	4					
70.399		0	20	0	85.039	4	0	14	4					
70.684	54	2	14	1	85.343	16	3	7	2					
71.310	8	1	3	4	85.882	9	3	11	1					
71.654	43	0	18	2	86.868	18	0	4	5					
71.830	69	1	13	3	86.868		1	13	4					
72.067	34	3	1	0	87.195	13	0	22	2					

1999 JCPDS - International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.  
 PCPDFWIN v. 2.02

Annexe 9. JCPDS 72-0921 Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> orthorhombique

72-0921		Wavelength= 1.54056								C		
Sr2Ta2O7		2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	
Strontium Tantalum Oxide												
Rad: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp. Calculated		6.506	338	0	2	0	40.309	12	1	3	2	
Cut off: 17.7 Int. Calculated 1/lor.: 4.94		13.033	1	0	4	0	40.841	2	1	9	1	
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)		16.876	112	0	2	1	41.370	183	0	8	2	
Ref: Ishizawa, N., Marumo, F., Iwai, S.I. Acta Crystallogr. Sec. B, 37, 26 (1981)		19.602	9	0	6	0	42.540	15	1	5	2	
Sys: Orthorhombic S.G: Cmc2 <sub>1</sub> (36)		20.345	372	0	4	1	42.983	1	0	12	1	
a: 3.94(2) b: 27.15(3) c: 5.692(1) A: 0.1451 C: 0.2097		22.787	309	1	1	0	43.217	7	1	11	0	
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : $\frac{1}{2}$ : 4 mp.		24.623	64	1	3	0	45.720	73	1	7	2	
Ref: Ibid.		25.120	391	0	6	1	46.034	283	2	0	0	
		26.238	314	0	8	0	46.171	375	0	10	2	
		27.709	231	1	1	1	46.171	1	11	1		
		27.956	15	1	5	0	46.544	11	2	2	0	
		29.256	718	1	3	1	46.806	14	0	14	0	
		30.645	246	0	8	1	48.051	1	2	4	0	
		31.406	458	0	0	2	48.400	5	0	2	3	
		32.147	999*	0	2	2	49.346	33	1	13	0	
		32.147	*	1	5	1	49.346	2	2	1		
		32.964	136	0	10	0	49.710	293	1	9	2	
		34.133	2	0	4	2	49.864	170	0	4	3	
		36.094	10	1	7	1	50.485	3	2	6	0	
		36.641	43	0	10	1	50.814	53	2	4	1	
		37.294	10	0	6	2	51.561	8	0	12	2	
		37.518	131	1	9	0	52.058	106	1	13	1	
		39.155	27	1	1	2	52.237	81	0	6	3	
		39.809	11	0	12	0	53.155	81	2	6	1	
D <sub>5</sub> : 7.091 D <sub>40</sub> : ICSD # 016368												
Peak height intensity, R-factor: 0.033, C.D. Cell: a=5.692, b=27.150, c=3.940, a/b=0.2097, c/b=0.1451, S.G.=A21am(36), PSC: oC44, Mwt: 649.13, Volume[CD]: 608.88.												

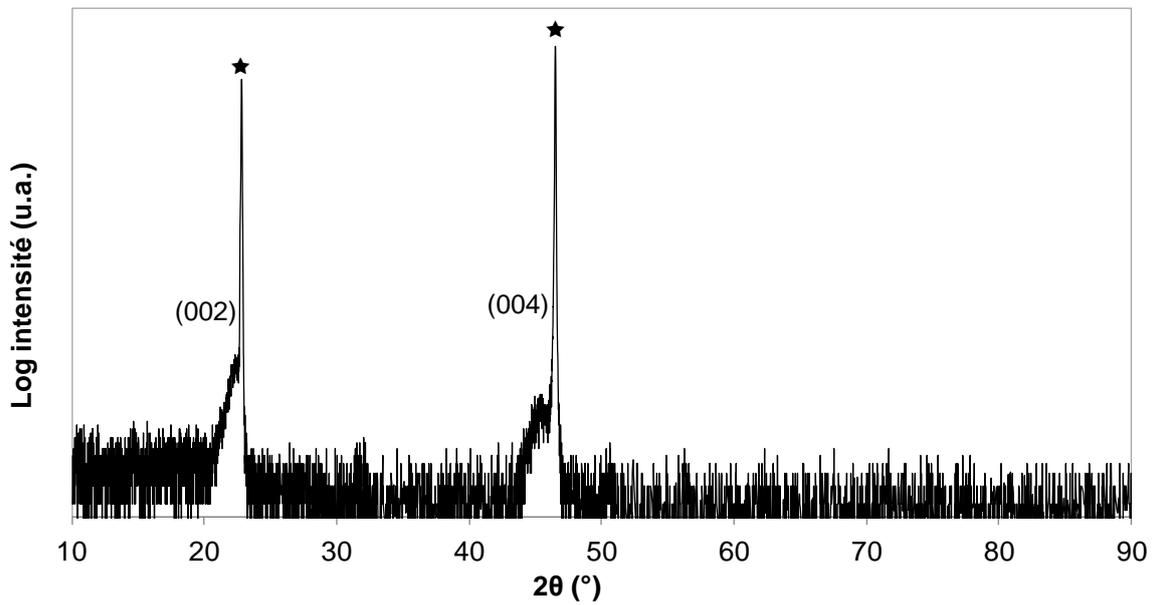
2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
53.768	81	2	8	0	72.143		1	19	1	87.188	33	2	14	3
54.590	104	1	3	3	72.691	3	3	3	0	87.710	8	3	13	0
55.436	42	0	8	3	72.691		1	5	4	87.976	110	1	23	1
55.851	11	1	15	0	73.614	2	2	16	0	87.976	110	3	9	2
56.381	216	2	8	1	74.111	11	3	1	1	88.502	56	0	6	5
56.381		1	5	3	74.876	57	2	8	3	88.502	56	2	18	2
56.547	120	0	16	1	74.876		3	3	1	89.269	1	2	20	1
56.789	157	2	0	2	75.010	33	1	7	4	89.269		1	19	3
57.229	9	2	2	2	75.010					89.704	31	1	1	5
57.455	10	0	14	2	75.346	23	0	10	4	89.704		2	8	4
57.775	52	2	10	0	75.790	3	2	16	1	89.809	24	3	13	1
58.351	181	1	15	1	76.400	70	3	5	1					
58.536	98	2	4	2	76.603	106	2	14	2					
59.000	4	1	7	3	76.603		1	15	3					
59.378	10	0	10	3	77.242	3	0	22	0					
59.670	25	1	13	2	77.904	16	0	30	2					
60.223	17	2	10	1	78.045	35	1	9	4					
60.674	3	2	6	2	78.252	23	2	10	3					
61.419	46	0	18	0	78.704	6	3	7	1					
62.457	4	2	12	0	78.704		1	19	2					
62.722	7	1	17	0	79.536	16	0	12	4					
63.596	87	2	8	2	79.536		3	9	0					
63.783	48	0	18	1	79.806	10	1	21	1					
63.783		0	16	2	80.059	38	2	18	0					
64.800	1	2	12	1	80.566	5	3	1	2					
65.059	12	1	17	1	81.314	2	3	3	2					
65.545	74	1	15	2	81.445	1	0	18	3					
65.545		0	0	4	81.663	1	3	9	1					
65.950	4	0	2	4	81.794	1	1	11	4					
66.476	3	1	11	3	82.183	2	2	18	1					
67.249	121	2	10	2	82.183		2	16	2					
67.747	8	2	14	0	82.608	5	1	17	3					
69.217	34	0	6	4	82.804	3	3	5	2					
69.217	34	0	14	3	83.268	1	3	11	0					
69.997	64	1	19	0	83.789	60	2	0	4					
69.997		2	14	1	84.351	4	0	14	4					
70.194	51	2	4	3	85.030	8	3	7	2					
70.372	32	1	1	4	85.271	5	2	4	4					
70.616	55	0	18	2	85.532	2	0	2	5					
71.225	40	1	13	3	85.738	4	0	22	2					
71.371	22	0	20	1	85.875	5	0	24	0					
71.585	7	2	12	2	85.875		1	23	0					
71.884	39	0	8	4	86.246	8	1	13	4					
71.884	39	3	1	0	86.642	5	0	4	5					
72.143	38	2	6	3	87.188	33	2	6	4					

Annexe 10. Conditions du dépôt des films LTON à partir de la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  et LTO à partir de la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

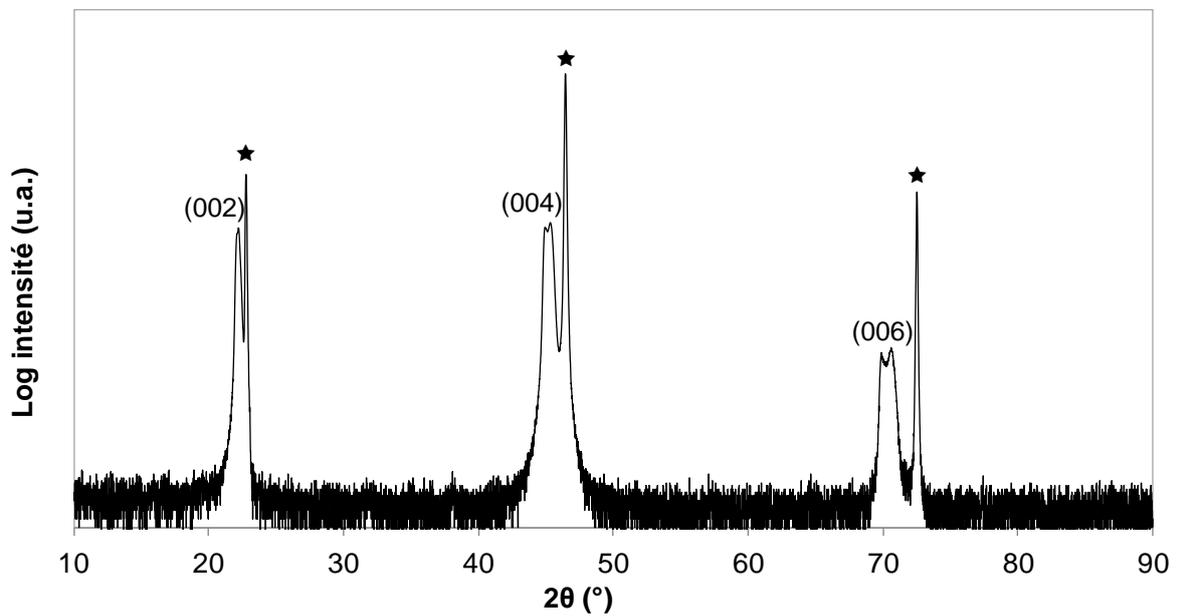
Echantillon	Substrat	$P_{RF}(W)$	$T_S(^{\circ}C)$	Gaz réactif	$P_T (Pa)$	Epaisseur (nm)	Cristallisation
<b>LTON-1</b>	Si	60	25	Ar	2,26	360 (max)	Amorphe
<b>LTON-2</b>	Si	60	700	5% $\text{N}_2$	2,26	2500 (max)	$\text{LaTiO}_2\text{N}$ polycristallin
<b>LTON-3</b>	MgO	60	750	Ar	2,26	785	$\text{LaTiO}_3$ polycristallin
<b>LTON-4</b>	MgO	60	750	$\text{H}_2\text{O}$	2,26	380	$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ polycristallin
<b>LTON-5</b>	MgO	60	750	10% $\text{N}_2$	2,26	280	$\text{LaTiO}_2\text{N}$ polycristallin
<b>LTON-6</b>	$\text{SrTiO}_3$	60	750	5% $\text{N}_2$	2,26	300	$\text{LaTiO}_2\text{N}$ Epitaxié (00l)
<b>LTON-7</b>	$\text{SrTiO}_3$	60	750	10% $\text{N}_2$	2,26	280	$\text{LaTiO}_2\text{N}$ Epitaxié (00l)
<b>LTON-8</b>	$\text{SrTiO}_3$	60	750	25% $\text{N}_2$	2,26	270	$\text{LaTiO}_2\text{N}$ Epitaxié (00l)
<b>LTON-9</b>	MgO	60	750	1,3% $\text{N}_2$	2,26	455	$\text{LaTiO}_2\text{N}$ polycristallin
<b>LTON-10</b>	MgO	60	750	2,6% $\text{N}_2$	2,26	305	$\text{LaTiO}_2\text{N}$ polycristallin
<b>LTON-11</b>	Si	30	800	1% $\text{N}_2$	2,26	150	Amorphe
<b>LTON-12</b>	Si	30	800	2,5% $\text{N}_2$	2,26	150	Amorphe
<b>LTON-13</b>	Si	30	800	5% $\text{N}_2$	2,26	150	$\text{LaTiO}_2\text{N}$ polycristallin
<b>LTON-14</b>	$\text{SrTiO}_3 : \text{Nb}$	60	750	10% $\text{N}_2$	2,26	220	$\text{LaTiO}_2\text{N}$ Epitaxié (00l)
<b>LTON-15</b>	MgO	75	800	5% $\text{N}_2$	2,26	275	$\text{LaTiO}_2\text{N}$ polycristallin
<b>LTON-16</b>	$\text{Pt/SrTiO}_3$	60	750	$\text{H}_2\text{O}$	2,52	210	$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Orienté (020)
<b>LTON-17</b>	$\text{Pt/Si}$	60	750	$\text{H}_2\text{O}$	2,52	210	$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Orienté (020)
<b>LTON-18</b>	$\text{SrTiO}_3 : \text{Nb}$	60	800	$\text{H}_2\text{O}$	2,52	300	$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Orienté (012)
<b>LTO-1</b>	MgO	100	800	Ar	3,33	535	$\text{LaTiO}$ Double orientation
<b>LTO-2</b>	MgO	100	800	25% $\text{O}_2$	3,33	500	$\text{LaTiO}$ Double orientation
<b>LTO-3</b>	MgO	100	800	$\text{H}_2\text{O}$	3,86	565	$\text{LaTiO}$ Double orientation
<b>LTO-4</b>	MgO	100	800	2% $\text{N}_2$	3,33	590	$\text{LaTiO}$ Double orientation

Echantillon	Substrat	$P_{RF}(W)$	$T_s(^{\circ}C)$	Gaz réactif	$P_T (Pa)$	Epaisseur (nm)	Cristallisation
<b>LTO-5</b>	SrTiO <sub>3</sub>	100	800	25% O <sub>2</sub>	3,33	-	<i>LaTiO</i> Orienté
<b>LTO-6</b>	MgO	60	800	50% N <sub>2</sub>	2,26	240	LaTiO <sub>2</sub> N polycristallin
<b>LTO-7</b>	MgO	60	800	5% N <sub>2</sub>	2,26	330	La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + LaTiO <sub>2</sub> N
<b>LTO-8</b>	MgO	60	800	25% O <sub>2</sub>	2,26	290	<i>LaTiO</i> Double orientation
<b>LTO-9</b>	MgO	30	800	25% O <sub>2</sub>	1,06	100	<i>LaTiO</i> Double orientation
<b>LTO-10</b>	SrTiO <sub>3</sub> :Nb	100	800	50% N <sub>2</sub>	2,26	300	LaTiO <sub>2</sub> N Texturé (00l)
<b>LTO-11</b>	Pt/Si	60	800	50% N <sub>2</sub>	2,26	240	LaTiO <sub>2</sub> N polycristallin
<b>LTO-12</b>	SrTiO <sub>3</sub> :Nb	100	700	25% O <sub>2</sub>	3,33	500	<i>LaTiO</i> Orienté
<b>LTO-13</b>	Pt/Si	100	700	25% O <sub>2</sub>	3,33	500	<i>LaTiO</i> Orienté
<b>LTO-14</b>	Pt/MgO	100	700	25% O <sub>2</sub>	3,33	500	<i>LaTiO</i> Orienté
<b>LTO-15</b>	Pt/SrTiO <sub>3</sub>	100	700	25% O <sub>2</sub>	3,33	500	<i>LaTiO</i> Orienté
<b>LTO-16</b>	Pt/Si	100	800	25% O <sub>2</sub>	3,33	800	<i>LaTiO</i> Orienté
<b>LTO-17</b>	Pt/Si	60	800	25% O <sub>2</sub>	3,33	300	<i>LaTiO</i> Orienté
<b>LTO-18</b>	Pt/Si	100	800	25% O <sub>2</sub>	3,33	500	<i>LaTiO</i> Orienté
<b>LTO-19</b>	Pt/Si	100	800	25% O <sub>2</sub>	3,33	1200	<i>LaTiO</i> Orienté
<b>LTO-20</b>	MgO	80	800	25% O <sub>2</sub>	3,33	1200	<i>LaTiO</i> Orienté
<b>LTO-21</b>	Pt/MgO	100	800	25% O <sub>2</sub>	3,33	500	<i>LaTiO</i> Orienté
<b>LTO-22</b>	SrTiO <sub>3</sub> :Nb	100	800	2% N <sub>2</sub>	3,33	580	<i>LaTiO</i> Orienté
<b>LTO-23</b>	SrTiO <sub>3</sub> :Nb	60	800	5% N <sub>2</sub> (O)	2,26	250	La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + LaTiO <sub>2</sub> N
<b>LTO-24</b>	SrTiO <sub>3</sub> :Nb	100	800	5% N <sub>2</sub> (N)	2,26	500	LaTiO <sub>2</sub> N Texturé (00l)
<b>LTO-25</b> bicouche	SrTiO <sub>3</sub> :Nb	100	800	25% O <sub>2</sub> 50% N <sub>2</sub>	3,33 2,26	250 200	<i>LaTiO</i> + LaTiO <sub>2</sub> N
<b>LTO-26</b> tricouche	SrTiO <sub>3</sub> :Nb	100	800	25% O <sub>2</sub> 50% N <sub>2</sub> Ar	3,33 2,26 3,33	150 200 150	<i>LaTiO</i> Orienté

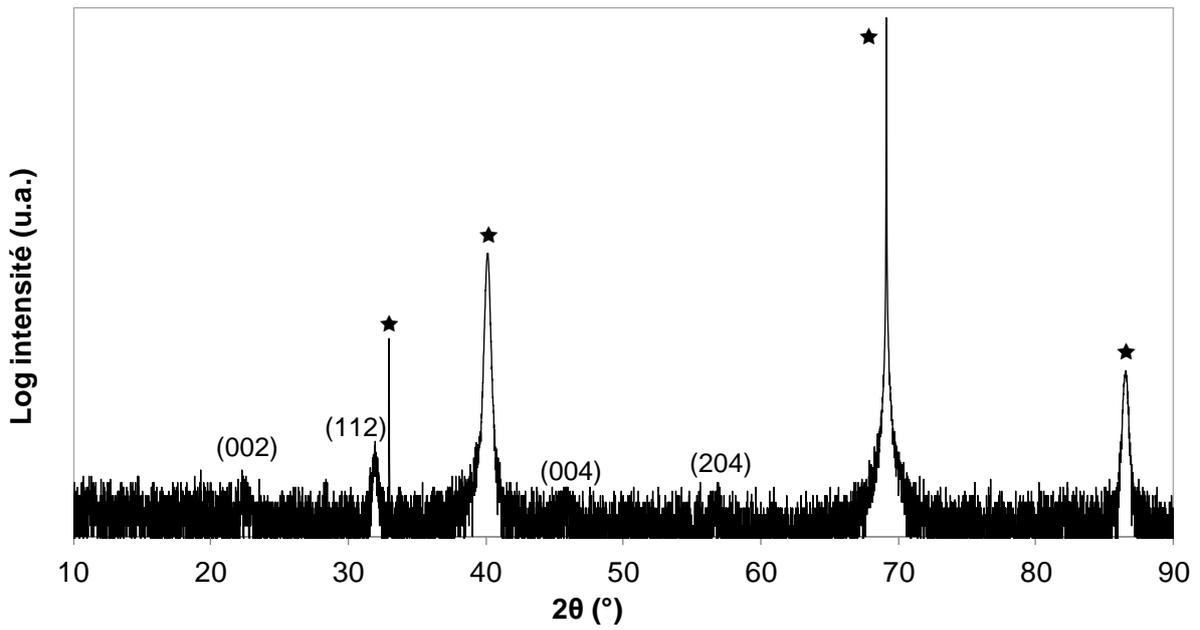
Annexe 11. Diagrammes de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  des films oxynitrides  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  utilisés pour les mesures diélectriques



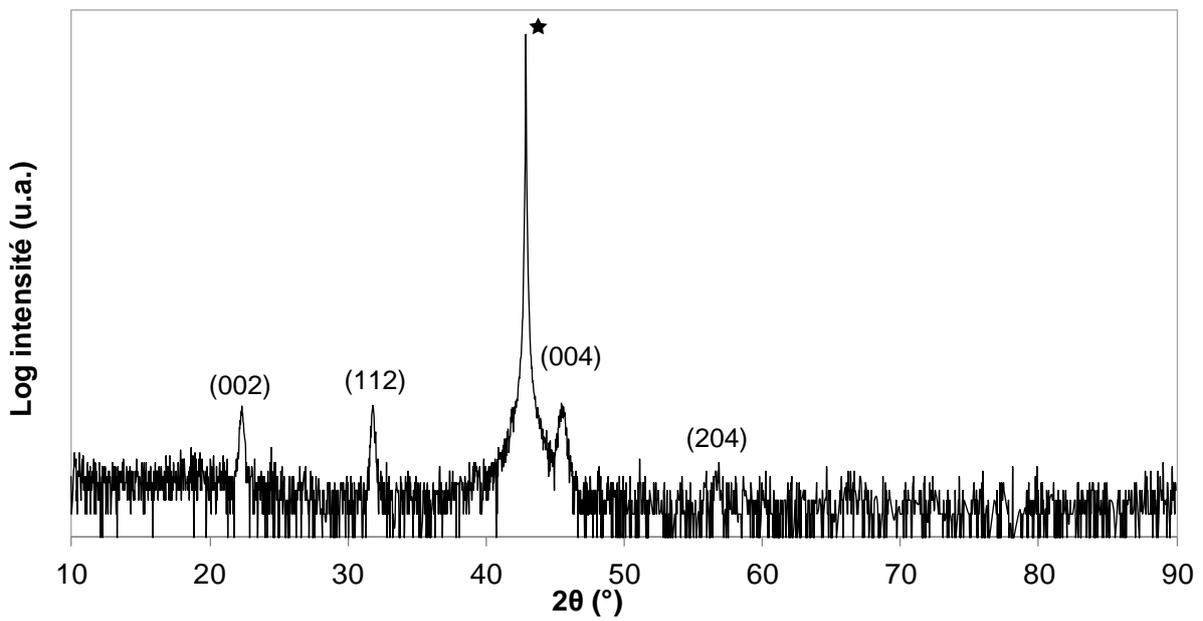
Film LTO-10 déposé sur  $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$  avec la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sous 50%  $\text{N}_2$  et  $T_S = 800^\circ\text{C}$  (★substrat)



Film LTON-14 déposé sur  $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$  avec la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  sous 10%  $\text{N}_2$  et  $T_S = 750^\circ\text{C}$  (★substrat)

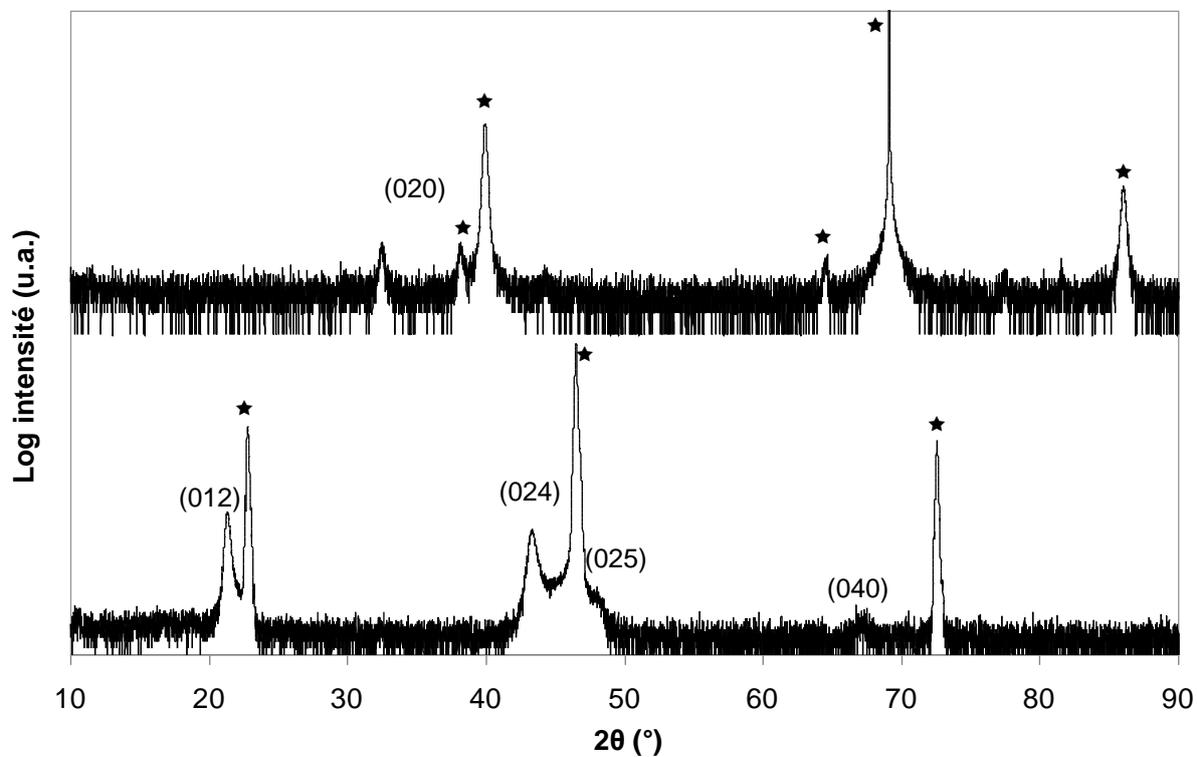


Film LTO-11 déposé sur Pt/Si avec la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sous 50%  $\text{N}_2$  et  $T_S = 800^\circ\text{C}$  (★substrat).



Film LTON-15 déposé sur MgO avec la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sous 5 %  $\text{N}_2$  et  $T_S = 800^\circ\text{C}$  (★substrat).

Annexe 12. Diagrammes de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  des films oxydes  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monocliniques utilisés pour les mesures diélectriques.



Films LTON-17 et LTON-18 déposés sur Pt/Si et  $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$  à partir de la cible  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  avec  $\text{H}_2\text{O}$  (★substrat).

Annexe 13. Diagrammes de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  des films oxydes LaTiO utilisés pour les mesures diélectriques en basses fréquences.

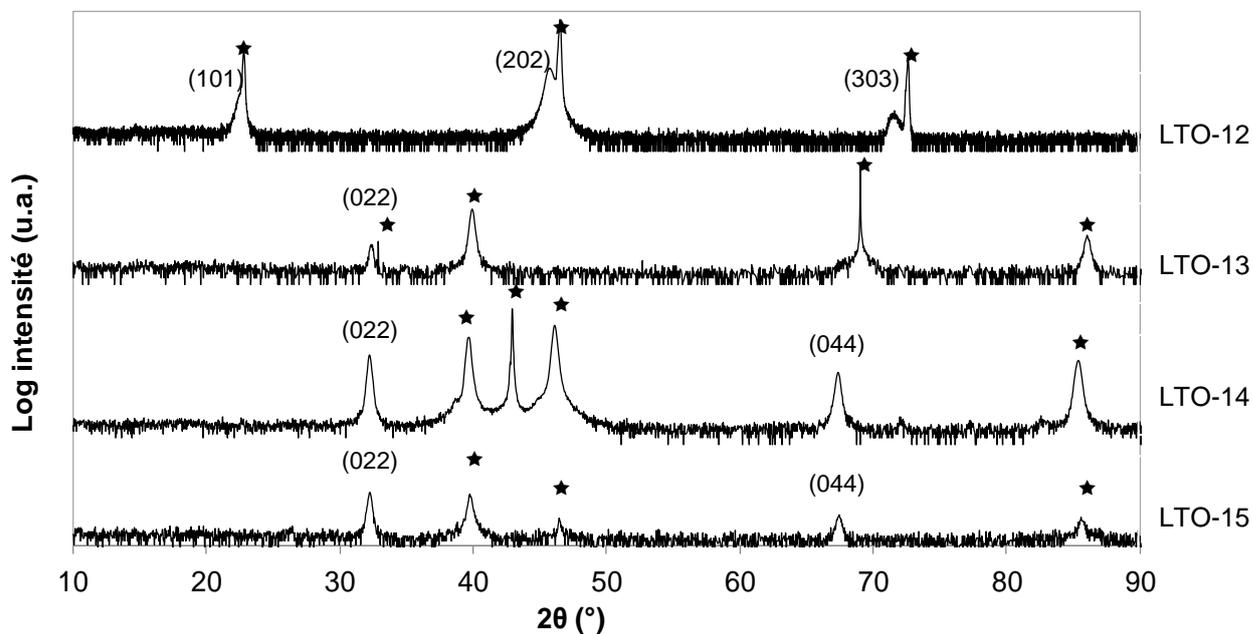


Diagramme de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  des films LTO-12, LTON-13, LTO-14 et LTO-15 déposés sur  $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ , Pt/Si, Pt/MgO et Pt/SrTiO<sub>3</sub> à partir la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  avec 25% O<sub>2</sub> (★substrat).

Annexe 14. Diagrammes de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  des films oxydes LaTiO utilisés pour les mesures diélectriques en hautes fréquences en structure MIM.

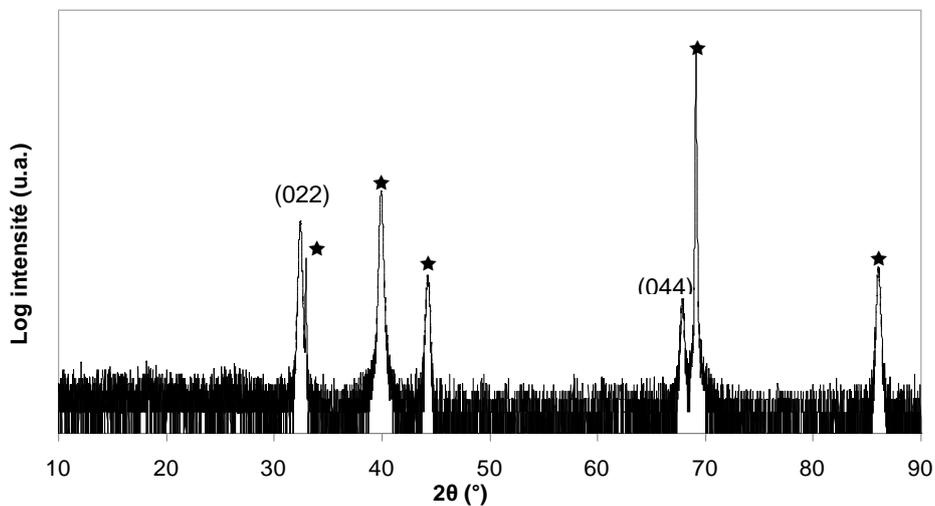


Diagramme de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  des films LTO-16 déposé sur Pt/Si à partir de la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  avec 25%  $\text{O}_2$  (★substrat).

Annexe 15. Diagrammes de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  des films oxydes LaTiO utilisés pour les mesures diélectriques en hautes fréquences en structure coplanaire.

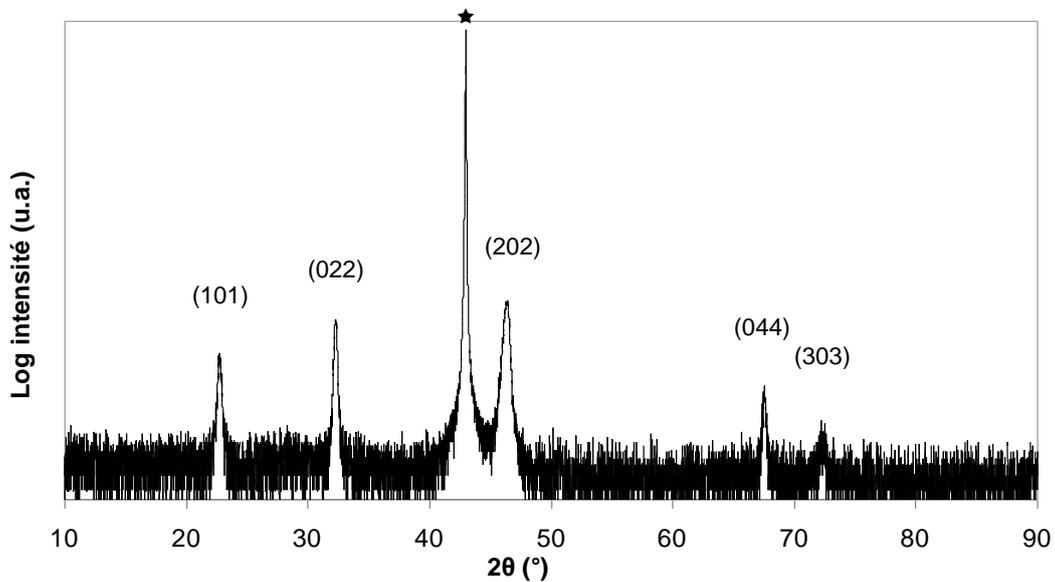
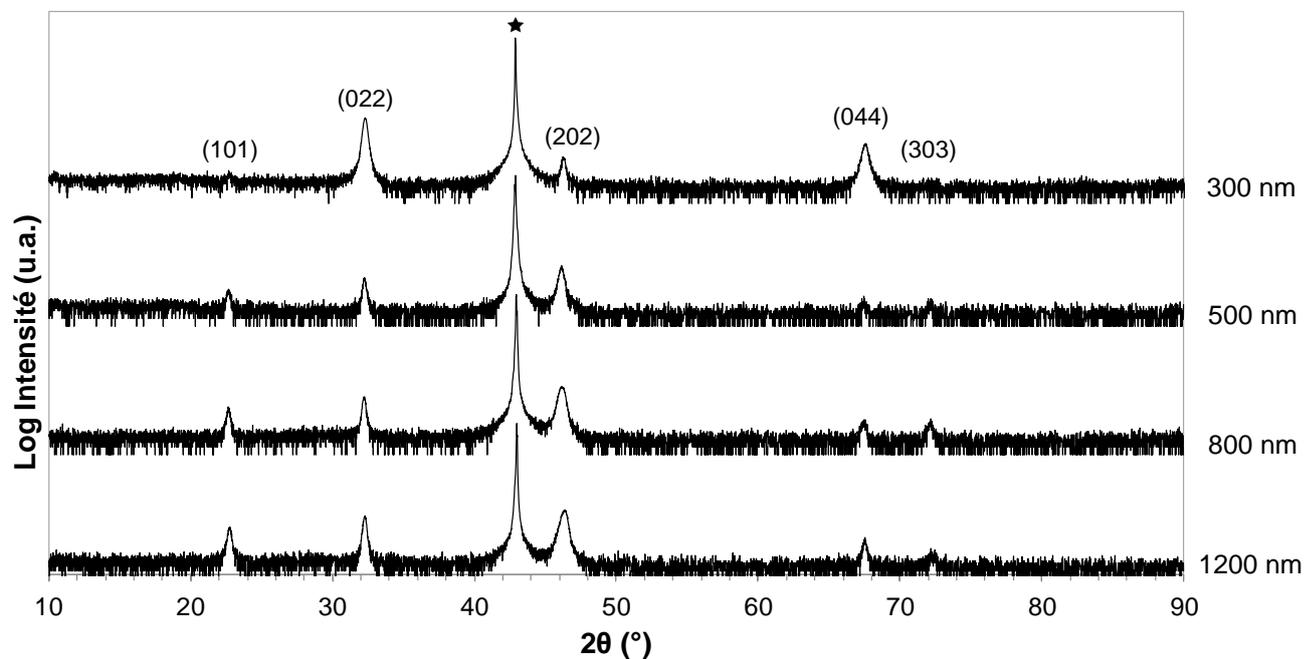


Diagramme de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  des films LTO-20 déposé sur MgO à partir de la cible  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  avec 25%  $\text{O}_2$  (★substrat).

Annexe 16. Diagrammes de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  des films oxydes *LaTiO* de différentes épaisseurs en hautes fréquences en structure MIM.



## Annexe 17. Loi hyperbolique des matériaux ferroélectriques

Pour sonder le caractère ferroélectrique d'un matériau, plusieurs caractérisations électriques peuvent être conduites [1].

La mesure de la capacité d'un condensateur plan incluant un film diélectrique permet d'accéder à la constante diélectrique  $\epsilon'$  et aux pertes diélectriques  $\tan\delta$  du diélectrique. La mesure de ces deux caractéristiques en fonction de la fréquence permet de visualiser des phénomènes de relaxation dans le domaine des basses fréquences, en particulier ceux des parois de domaines d'un matériau ferroélectrique.

La mesure  $C(V)$  de la capacité en fonction d'une tension continue appliquée permet d'accéder à l'accordabilité du matériau. Si le matériau est ferroélectrique, une hystérèse apparaît dans l'évolution de la capacité  $C$  et un cycle dit "en ailes de papillon" est observé.

Pour un matériau ferroélectrique, une mesure supplémentaire permet de sonder la contribution des parois de domaines. Elle consiste à tracer l'évolution de la constante diélectrique  $\epsilon'$  et de la partie imaginaire  $\epsilon''$  en fonction d'un faible champ exciteur alternatif  $E_a$ . Si le matériau est un diélectrique classique, les valeurs des caractéristiques diélectriques sont constantes. Par contre, si le matériau possède une phase ferroélectrique, alors la constante diélectrique suit une évolution hyperbolique en fonction du champ appliqué, de la forme (Figure 1) :

$$\epsilon'(E_a) = \epsilon'_m(0) + \sqrt{\epsilon'_p(0)^2 + \alpha_r^2 E_a^2}$$

l'asymptote linéaire correspondant à la loi de Rayleigh pouvant s'exprimer simplement par la relation :

$$\epsilon'(E_a) = \epsilon'_m(0) + \alpha_r E_a$$

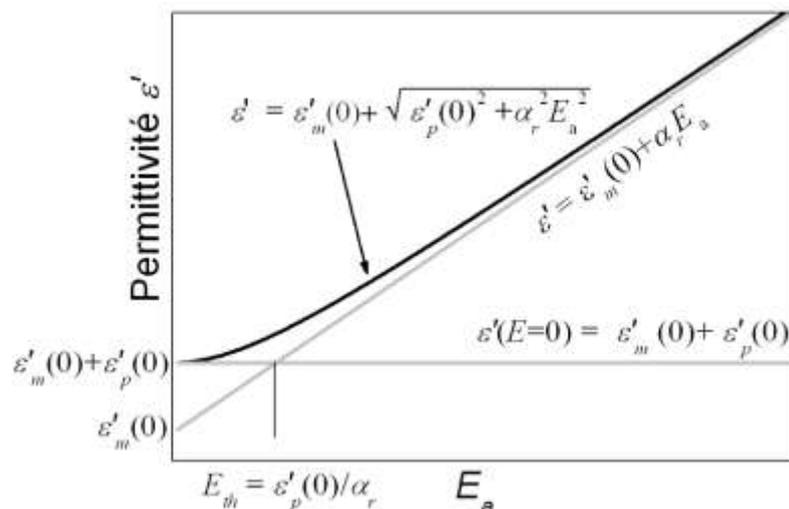


Figure 1. Représentation de la loi hyperbolique

Le terme  $\varepsilon'_m$  correspond à la contribution du réseau des mailles du matériau et  $\varepsilon'_p$  à la contribution des vibrations des parois. La somme des deux contributions représente la constante diélectrique à champ appliqué nul  $\varepsilon'(0)$ . Ce terme peut être associé à la mesure de la mobilité des parois de domaine.

Le coefficient  $\alpha_r$  est le coefficient directeur de la droite asymptotique à la loi hyperbolique. C'est un terme qui représente l'influence des sauts des parois de domaine du matériau ferroélectrique. Il est relié à la densité de défauts dans le matériau puisque plus le nombre de défauts est important, moins les parois sont mobiles.

La loi hyperbolique est valide à condition que le champ électrique appliqué  $E_a$  soit inférieur à  $E_c/2$ ,  $E_c$  étant le champ coercitif du matériau ferroélectrique. Il est mis en évidence un champ seuil  $E_{th}$  à l'intersection des deux asymptotes de la loi hyperbolique. Lorsque le champ est inférieur à  $E_{th}$ , seules les vibrations de paroi contribuent à la constante diélectrique et celle-ci devient indépendante de l'amplitude du signal : la constante diélectrique reste constante, égale à  $\varepsilon'(0) = \varepsilon'_m(0) + \varepsilon'_p(0)$ .

Si le champ est trop élevé ( $E_a \sim E_c$ ), on se retrouve dans un cas similaire à une variation  $C(V)$  sous une tension continue : l'état de polarisation du matériau varie ainsi que sa constante diélectrique ; cette dernière peut montrer un cycle papillon avec des valeurs  $\varepsilon'$  qui décroissent quand le champ électrique (alternatif) appliqué augmente.

[1] Caroline Borderon, Thèse de doctorat, Université de Nantes (2008).