



HAL
open science

**Nouveaux matériaux perovskites ferroélectriques :
céramiques et couches minces issues de la solution solide
(Sr Ta O) (La Ti O)**

Florent Marlec

► **To cite this version:**

Florent Marlec. Nouveaux matériaux perovskites ferroélectriques : céramiques et couches minces issues de la solution solide (Sr Ta O) (La Ti O) . Electronique. Université de Rennes, 2018. Français. NNT : 2018REN1S024 . tel-01917556

HAL Id: tel-01917556

<https://theses.hal.science/tel-01917556>

Submitted on 9 Nov 2018

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.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE RENNES 1
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 601
*Mathématiques et Sciences et Technologies
de l'Information et de la Communication*
Spécialité : Electronique

Présentée par
Florent MARLEC

**NOUVEAUX MATERIAUX PEROVSKITES FERROELECTRIQUES :
CERAMIQUES ET COUCHES MINCES ISSUES DE LA SOLUTION
SOLIDE $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x} (\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$**

Thèse présentée et soutenue à Saint-Brieuc, le 18 Octobre 2018

Unité de recherche : UMR CNRS-6164 Institut d'Electronique et de Télécommunications de
Rennes (IETR)

Rapporteurs avant soutenance :

Marie-Paule BESLAND
Michaël JOSSE

Directrice de recherche CNRS, IMN, Université de Nantes
Maître de conférences HDR, ICMCB, Université de Bordeaux

Composition du Jury :

Président :

Examineurs : **Didier FASQUELLE** Professeur, UDSMM, Université Littoral Côte d'Opale
Nathalie LEMEE-LE CALVEZ Maître de conférences HDR, LPMC, Université de Picardie Jules Verne
Patrick LAFFEZ Professeur, GREMAN, Université de Tours
François CHEVIRE Chargé de recherche CNRS HDR, ISCR, Université de Rennes

Dir. de thèse : **Ala SHARAIHA** Professeur, IETR, Université de Rennes

Co-dir. de thèse : **Claire LE PAVEN** Maître de conférences, IETR, Université de Rennes

Invités

Ratiba BENZERGA
Laurent LE GENDRE

Maître de conférences, IETR, Université de Rennes
Maître de conférences, IETR, Université de Rennes

- Remerciements -

Ce travail a été effectué au sein de l'Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes (IETR, UMR-CNRS 6164), de l'Université de Rennes sur le site de Saint-Brieuc. Je tiens à remercier Monsieur Ronan Sauleau, Professeur et Directeur de l'IETR et, Monsieur Jacques Berthoux, Directeur de l'IUT de Saint-Brieuc, pour l'accueil qu'ils m'ont fait au sein de leur établissement respectif.

Cette thèse a été co-financée par la Région Bretagne et Saint-Brieuc Armor Agglomération : je leur adresse mes remerciements pour leur apport qui a rendu possible ces travaux de thèse.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur le Professeur Didier Fasquelle, Professeur à l'Université Littoral Côte d'Opale pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je suis également très reconnaissant envers Madame Marie-Paule Besland, Directrice de Recherche au CNRS à l'Université de Nantes, et Monsieur Michaël Josse, Maitre de conférences HDR à l'Université de Bordeaux, qui ont accepté de rapporter et d'évaluer cette thèse.

Je tiens également à remercier Nathalie Lemee-Le Calvez, Maitre de conférences à l'Université Picardie Jules Verne et Patrick Laffez, Professeur à l'Université de Tours qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner ma thèse et participer à la soutenance de mes travaux de thèse.

J'adresse également mes remerciements à François Cheviré, Chargé de Recherche CNRS HDR à l'Université de Rennes, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse, pour son intérêt scientifique sur le sujet et pour m'avoir aidé dans la réalisation de certains matériaux présentés dans cette thèse.

Je tiens à remercier, Ala Sharaiha, Professeur à l'Université de Rennes, pour avoir dirigé mes travaux de thèse, pour ses conseils et son expérience tout au long de ce parcours.

J'adresse également, mes remerciements les plus sincères à Claire Le Paven, Maitre de conférences à l'Université de Rennes, pour m'avoir permis de réaliser mes travaux de thèse, pour sa disponibilité, gentillesse et patience tout au long de ses trois années. Egalement, de m'avoir permis de découvrir le monde des films minces et de l'électronique et de m'avoir soutenu lors de mes travaux et mes recherches. Je lui en suis très reconnaissant.

Je tiens à remercier Ratiba Benzerga, Maitre de conférences à l'Université de Rennes, pour son aide, sa participation dans mes recherches, tout au long de ma thèse et aussi, pour sa bonne humeur, l'organisation de soirées et son couscous maison.

Je remercie Laurent Le Gendre, Maître de conférences à l'Université de Rennes, pour sa vision de la chimie, de son intérêt et participation à mes travaux. Nos échanges sur la culture (footballistique, cinéma, etc.) et sur les sciences ont été pour moi un réel plaisir.

J'adresse mes remerciements à Xavier Castel, Professeur à l'Université de Rennes, pour son aide scientifique, son énergie journalière et ses adresses culinaires.

Je souhaite remercier, Franck Tessier, pour son encadrement lors de mon stage de master, de m'avoir encouragé à effectuer une thèse et également pour sa participation avisée. Je remercie également toute l'équipe « Verres et Céramiques » de l'ISCR.

Je tiens à remercier Benoit Guiffard, Thibault Dufay et Raynald Seveno de l'équipe FunMAT de Nantes, pour leurs aides précieuses sur les mesures de polarisation.

Je remercie, Vincent Laur et Alexis Chevalier, du Lab-STICC de Brest pour leur soutien sur les mesures hautes-fréquences.

Je remercie, Ahmed Ziani, de l'Université de KAUST, Arabie Saoudite, de m'avoir accueilli en Arabie Saoudite, permis d'effectuer des mesures de photocatalyse et de découvrir un magnifique campus. Je remercie également, Kazuhiro Takanabe, qui m'a réservé un très bel accueil dans son laboratoire.

Je remercie, Yang Bai, de l'Université de Oulu, Finlande, pour notre collaboration sur les mesures de polarisation et d'accordabilité.

Je remercie, Jessica Langlade de l'Institut Ifremer, pour son aide sur les mesures par WDS.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble du personnel de l'IUT de Saint-Brieuc. Merci à Loïc Jegou, Chef du département « Science et Génie des matériaux », mais également à Côme, Philippe, Stéphane, Florence, Tual, Josselin, Charles, Ernest, Jean-Pierre et Maël. Sans oublier les « doctorants » et stagiaires : Mathieu (x2), Maëlle, Barthelemy, Alexis, Mohamad, Bachir, Younes, Kévin et Mélisande. Ainsi que mes fantastiques colocataires de bureau : Chloé, Fatou et Aïcha, sans qui, cette thèse n'aurait pas été aussi agréable.

Je souhaite remercier mes amis, sur qui j'ai toujours pu compter pour passer de bons moments de joie et de fête.

Et pour finir, je souhaite remercier ma famille et tout particulièrement mes parents, mes sœurs et ma mamie qui ont toujours su croire en moi, je vous en remercie très fortement.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
I. CHAPITRE I : LES MATERIAUX PEROVSKITES OXYDES ET OXYNITRURES POUR APPLICATIONS EN TELECOMMUNICATION	5
1 LES MATERIAUX PEROVSKITES.....	9
1.1 <i>Structure des composés perovskites</i>	9
1.2 <i>Solutions solides perovskites</i>	13
1.3 <i>Propriétés diélectriques et ferroélectriques des perovskites</i>	13
2 LES MATERIAUX PEROVSKITES ETUDIÉS	21
2.1 <i>Les composés perovskites oxydes en feuillets</i>	21
2.2 <i>Les composés perovskites oxynitrures</i>	23
2.3 <i>Propriétés optiques des perovskites oxynitrures</i>	25
2.4 <i>Propriétés diélectriques des perovskites oxynitrures</i>	27
3 PROBLEMATIQUE DE LA THESE.....	31
3.1 <i>Application visée à moyen terme : Antennes miniatures et/ou reconfigurables</i>	31
3.2 <i>Matériaux étudiés - Objectifs de notre étude</i>	34
BIBLIOGRAPHIE	37
II. CHAPITRE II : CERAMIQUES STLTO : SYNTHESE DES COMPOSES ET MESURES DIELECTRIQUES ET FERROELECTRIQUES	47
1 SYNTHESE PAR VOIE-SOLIDE DES COMPOSES STLTO	51
1.1 <i>Méthode de synthèse par voie solide haute température</i>	51
1.2 <i>Synthèse des poudres $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$</i>	52
1.3 <i>Identification des composés synthétisés</i>	53
2 MISE EN ŒUVRE DES CERAMIQUES STLTO	56
2.1 <i>Analyse par Diffraction des Rayons X des céramiques STLTO</i>	56
2.2 <i>Analyse de la composition chimique des céramiques</i>	59
2.3 <i>Détermination de la densité relative des céramiques</i>	60
2.4 <i>Taille des grains des céramiques STLTO</i>	64
3 PROPRIETES DIELECTRIQUES DANS LE DOMAINE DES BASSES FREQUENCES DES CERAMIQUES STLTO	67
3.1 <i>Mesures diélectriques en basses fréquences</i>	67
3.2 <i>Evolution de la permittivité des céramiques STLTO en fonction de la fréquence</i>	68
3.3 <i>Evolution de la permittivité de céramiques STLTO en fonction de la composition</i>	69
3.4 <i>Evolution de la permittivité de céramiques STLTO en fonction d'un champ électrique</i>	69
3.5 <i>Evolution de la permittivité de céramiques STLTO en fonction de la température</i>	72
4 PROPRIETES FERROELECTRIQUES DES CERAMIQUES STLTO	76
5 MESURES DIELECTRIQUES HAUTES FREQUENCES DES CERAMIQUES STLTO	79
5.1 <i>Mesures par ligne coplanaire</i>	79
5.2 <i>Mesures par sonde coaxiale</i>	81
5.3 <i>Mesures par cavité résonante</i>	83
5.4 <i>Synthèse des résultats des mesures diélectriques en hautes fréquences</i>	89
6 DISCUSSION.....	89
7 CONCLUSION	94
BIBLIOGRAPHIE.....	97
III. CHAPITRE III :FILMS MINCES STLTO DEPOSES PAR PULVERISATION CATHODIQUE.....	101
1 MISE EN FORME DE LA CIBLE $(Sr_2Ta_2O_7)_{98,35}(La_2Ti_2O_7)_{1,65}$	105
2 DEPOT DE COUCHES MINCES PAR PULVERISATION CATHODIQUE	106
2.1 <i>Principe de fonctionnement</i>	106
2.2 <i>Pulvérisation radiofréquence</i>	108

2.3	<i>Effet du magnétron</i>	108
2.4	<i>Paramètres de dépôts</i>	109
2.5	<i>Processus de chauffage et de refroidissement</i>	110
2.6	<i>Cristallisation des films minces</i>	110
2.7	<i>Méthodes de caractérisation des films minces</i>	111
3	ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOT SUR LES CARACTERISTIQUES DES COUCHES MINCES STLTO ...	111
3.1	<i>Influence de la puissance radiofréquence (P_{RF})</i>	112
3.2	<i>Influence de la température du substrat</i>	118
3.3	<i>Influence de l'épaisseur</i>	125
3.4	<i>Influence du pourcentage d'oxygène dans le gaz réactif</i>	129
4	ETUDE DES COMPOSES $B'-SrTa_2O_6$ ET $(Sr,La)(Ta,Ti)_2O_6$	135
4.1	<i>Etude diélectrique d'une céramique $\beta'-SrTa_2O_6$</i>	136
4.2	<i>Etude diélectrique de la céramique $(Sr,La)_2(Ta,Ti)_2O_6$</i>	138
5	ETUDE DU DEPOT A PARTIR D'UNE CIBLE STLTO ENRICHIE EN STRONTIUM	140
5.1	<i>Analyses optiques</i>	141
5.2	<i>Analyses élémentaires</i>	141
5.3	<i>Analyses structurales</i>	141
5.4	<i>Mesures diélectriques basses fréquences</i>	142
6	DISCUSSION.....	143
7	CONCLUSION	146
	BIBLIOGRAPHIE	149
IV.	CHAPITRE IV : LES FILMS MINCES $(Sr,La)(Ta,Ti)O_2N$ ET $SrTaO_2N$	151
1	FILMS MINCES OXYNITRURES $(Sr,La)(Ta,Ti)O_2N$	155
1.1	<i>Optimisation des conditions de dépôt</i>	155
1.2	<i>Propriétés diélectriques des films STLTON</i>	159
2	RECUIT DES FILMS OXYNITRURES STLTON	161
2.1	<i>Résultats de la littérature et analyse thermogravimétrique de poudre $SrTaO_2N$</i>	161
2.2	<i>Recuits sous air des films STLTON</i>	163
2.3	<i>Mesures diélectriques d'un film STLTON recuit</i>	168
2.4	<i>Discussion</i>	168
3	FILMS MINCES OXYNITRURES $SrTaO_2N$	171
3.1	<i>Réalisation de la cible $SrTaO_2N$</i>	171
3.2	<i>Réalisation des dépôts</i>	175
3.3	<i>Influence du substrat</i>	176
3.4	<i>Influence de la température de substrat</i>	182
3.5	<i>Films STON déposés sur verre (FG)</i>	186
4	ETUDE DES PROPRIETES DE PHOTOCATALYSE DES FILMS $SrTaO_2N$	189
4.1	<i>La photocatalyse, un maillon de la chaîne Energie</i>	189
4.2	<i>Mesures photocatalytiques à l'aide des films STON</i>	195
4.3	<i>Conclusion</i>	200
5	CONCLUSION	201
	BIBLIOGRAPHIE	203
	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	207
	BIBLIOGRAPHIE DE L'AUTEUR	215
	ANNEXES	221

INTRODUCTION

Introduction

Explorer de nouvelles combinaisons atomiques pour produire un nouveau matériau, le synthétiser, l'étudier, l'utiliser, quelle démarche excitante pour un nouveau chercheur ! C'est ce qui m'a été proposé de faire dans cette thèse au travers de l'étude de matériaux perovskites ferroélectriques issus de la solution solide $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$.

A l'Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes (IETR) où s'est déroulée ma thèse, de nombreux thèmes de recherche sont étudiés, parmi lesquels la conception d'objets nomades et communicants. Dans le département Antennes et Dispositifs Hyperfréquences, sont étudiés de nouveaux dispositifs hyperfréquences, notamment des dispositifs agiles. Parmi ceux-ci, les antennes dites reconfigurables auront une fréquence de fonctionnement variable permettant de balayer plusieurs bandes de fréquence. On imagine alors pouvoir remplacer les multiples antennes d'un téléphone mobile, par exemple, par une seule antenne travaillant à différentes fréquences et balayant l'intégralité des bandes de fréquence 4G, Wifi, Bluetooth, ... Ceci nécessite de nouvelles topologies d'antennes et des matériaux remarquables ; c'est sur ce dernier aspect que c'est porté mon travail au sein de l'équipe FunMAT de l'IETR.

Mon objectif est de développer de nouveaux matériaux diélectriques et ferroélectriques, afin de pouvoir, dans le futur, les intégrer dans des antennes. Des matériaux diélectriques à forte permittivité diélectrique (ϵ') sont recherchés car ils permettent de réduire les dimensions de l'antenne et donc d'amener à sa miniaturisation. Parallèlement, de faibles pertes diélectriques ($\tan\delta$) sont nécessaires afin de réduire les pertes d'insertion et donc augmenter le rendement de l'antenne. Pour la reconfigurabilité de l'antenne, sont recherchés des matériaux agiles, dont l'une des propriétés peut être contrôlée par une excitation externe (champ électrique, champ magnétique, température, contrainte mécanique, etc.) agissant sur la fréquence de travail de l'antenne. Les matériaux ferroélectriques sont alors des candidats de choix car leur permittivité peut varier sous l'action d'un champ électrique. Dans les antennes,

ces différents types de matériaux seront utilisés, soit comme support de l'élément rayonnant, soit intégrés dans des composants localisés, par exemple des capacités. La mise en œuvre des matériaux sous forme de films minces présente alors l'intérêt de pouvoir réaliser des dispositifs planaires, facilement intégrables et manœuvrables.

Les études réalisées précédemment dans l'équipe ont porté sur les composés ferroélectriques perovskites oxydes sans plomb $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (STO) et $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LTO)¹⁻³. L'étude originale développée dans cette thèse concerne la combinaison de ces deux composés dans la formulation $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ (STLTO). Il s'agit de montrer le potentiel diélectrique et ferroélectrique de ce système pour des dispositifs miniatures et/ou reconfigurables. Quarante ans après la seule étude parue sur cette famille de composés⁴, notre objectif est de réexaminer le système STLTO et de procéder à sa caractérisation diélectrique et ferroélectrique complète. Notre idée est d'identifier les compositions x menant à des transitions ferroélectrique – paraélectrique proches de la température ambiante. Ce travail est le socle d'une étude plus large qui englobera, par la suite, la caractérisation complète dans le domaine des hyperfréquences en vue de l'intégration des matériaux dans les dispositifs.

Dans cette thèse, je me suis également intéressé à une classe de matériaux émergents, les perovskites oxynitrides, ici SrTaO_2N et sa combinaison avec LaTiO_2N . Les oxynitrides couvrent un spectre très large de propriétés (électroniques, photocatalytiques, thermoélectriques, ...) au gré des nombreuses combinaisons anions/cations qu'offre la structure perovskite. Dans ce travail, j'étudierai les films minces oxynitrides, tout d'abord les films STLTON issus des oxydes STLTO, dont j'analyserai les propriétés diélectriques, et les films SrTaO_2N , intéressants de par leur caractère de photocatalyseur sous lumière visible.

Ce manuscrit s'organise en quatre chapitres.

Le chapitre I présente les composés perovskites, leurs propriétés diélectriques et ferroélectriques ainsi que les applications associées. Sont ensuite développées les perovskites en feuillets étudiées, ainsi que les perovskites oxynitrides associées. En conclusion de ce chapitre est présentée la problématique de la thèse avec les applications visées à moyen terme, les matériaux étudiés et les objectifs de mon étude.

Le chapitre II porte sur la mise en œuvre des matériaux STLTO sous forme de céramiques. La méthode de synthèse des poudres est présentée ainsi que le procédé de densification des céramiques. L'étude structurale, morphologique, ferroélectrique et diélectrique en basses et hautes fréquences est ensuite développée.

Le chapitre III expose la mise en œuvre des matériaux STLTO sous forme de films minces. La synthèse de la cible et la méthode de dépôt par pulvérisation cathodique sont présentées. Suit une étude de l'influence de divers paramètres de dépôt (puissance radiofréquence, température du substrat, temps de dépôt et pourcentage de dioxygène dans le gaz réactif) sur les caractéristiques chimiques, optiques, structurales et diélectriques des films déposés. Une étude des composés associés de type SrTa_2O_6 sera également présentée, ainsi que les premiers essais de dépôts à partir d'une cible enrichie en strontium.

Le chapitre IV s'intéressera aux films minces oxynitrides STLTON issus des composés oxydes STLTO. Le dépôt des films sera exposé ainsi que les caractéristiques des échantillons. Le dépôt de films minces SrTaO_2N sera ensuite présenté, base d'une étude photocatalytique menée en collaboration avec l'Université KAUST en Arabie Saoudite où j'ai pu me rendre pour 6 semaines d'étude.

Une conclusion et des perspectives clôtureront ce manuscrit.

- (1) Ziani, A. Etude de nouveaux matériaux : Films minces perovskites oxynitrides, de la photocatalyse à la microélectronique. phdthesis, Université Rennes 1, 2009.
- (2) Lu, Y. Nouveaux matériaux pour antennes miniatures agiles en fréquence : synthèse et caractérisation diélectriques de films minces oxynitrides. phdthesis, Université Rennes 1, 2012.
- (3) Nguyen, V. H. Antennes miniatures et reconfigurables utilisant des matériaux diélectriques et ferroélectriques oxydes et oxynitrides en couches minces. phdthesis, Université Rennes 1, 2013.
- (4) Nanamatsu, S.; Kimura, M.; Doi, K.; Matsushita, S.; Yamada, N. A New Ferroelectric: $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Ferroelectrics* **1974**, 8 (1), 511–513.

CHAPITRE I :

LES MATERIAUX PEROVSKITES OXYDES ET OXYNITRURES POUR APPLICATIONS EN TELECOMMUNICATION

I. CHAPITRE I :	5
1 LES MATERIAUX PEROVSKITES	9
1.1 STRUCTURE DES COMPOSES PEROVSKITES.....	9
1.1.1 <i>Les perovskites doubles</i>	12
1.1.2 <i>Les perovskites en couches</i>	12
1.2 SOLUTIONS SOLIDES PEROVSKITES	13
1.3 PROPRIETES DIELECTRIQUES ET FERROELECTRIQUES DES PEROVSKITES	13
1.3.1 <i>Matériaux diélectriques</i>	14
1.3.2 <i>Matériaux ferroélectriques</i>	16
1.3.3 <i>Applications générales des propriétés électroniques des perovskites</i>	19
2 LES MATERIAUX PEROVSKITES ETUDIES	21
2.1 LES COMPOSES PEROVSKITES OXYDES EN FEUILLETS	21
2.1.1 <i>Généralités</i>	21
2.1.2 <i>Le Titanate de Lanthane ($La_2Ti_2O_7$, $n = 4$)</i>	22
2.1.3 <i>Le Tantalate de Strontium ($Sr_2Ta_2O_7$, $n = 4$)</i>	23
2.2 LES COMPOSES PEROVSKITES OXYNITRURES	23
2.2.1 <i>Substitution et structure des perovskites oxynitrures</i>	24
2.3 PROPRIETES OPTIQUES DES PEROVSKITES OXYNITRURES.....	25
2.4 PROPRIETES DIELECTRIQUES DES PEROVSKITES OXYNITRURES	27
2.4.1 <i>Littérature</i>	27
2.4.2 <i>Nos études des couches minces oxynitrures perovskites</i>	29
3 PROBLEMATIQUE DE LA THESE	31
3.1 APPLICATION VISEE A MOYEN TERME : ANTENNES MINIATURES ET/OU RECONFIGURABLES.....	31
3.2 MATERIAUX ETUDIES - OBJECTIFS DE NOTRE ETUDE.....	34
BIBLIOGRAPHIE	37

Les composés perovskites intéressent la communauté scientifique depuis de nombreuses années. Ils possèdent, en effet, des propriétés physico-chimiques variées et remarquables, permettant leur intégration dans de nombreux dispositifs, par exemple de télécommunication. Ces matériaux se présentent, selon les applications souhaitées, sous la forme de cristaux, de poudres, de céramiques et aussi de films minces.

Les matériaux étudiés dans ce travail de thèse sont des matériaux perovskites, utilisés pour leurs propriétés diélectriques et ferroélectriques afin de les intégrer dans des dispositifs hyperfréquences de faibles dimensions.

Après avoir présenté brièvement les caractéristiques générales des composés perovskites oxydes de type ABO_3 et leurs propriétés diélectriques et ferroélectriques, ce premier chapitre se concentrera sur les composés étudiés : les perovskites en feuillets de type $A_2B_2O_7$ et les solutions solides associées qui constituent une sous-famille des perovskites. Nous nous intéresserons aux composés $Sr_2Ta_2O_7$ et $La_2Ti_2O_7$ qui composent le cœur de notre travail ; les résultats de la littérature seront exposés. Nous présenterons ensuite les composés perovskites oxynitrures qui proviennent d'une substitution partielle de l'oxygène par l'azote ; leurs structures et propriétés originales seront détaillées. Enfin, nous établirons les objectifs et étapes de notre travail de thèse portant sur la recherche de nouveaux composés perovskites diélectriques et ferroélectriques.

1 LES MATERIAUX PEROVSKITES

1.1 Structure des composés perovskites

Le terme perovskite¹ a été au départ associé au minéral $CaTiO_3$. Ce composé fut décrit pour la première fois en 1839 par le minéralogiste Gustav Rose à partir d'échantillons provenant de l'Oural ramenés par Lev Alexeïevitch Perovski. Par la suite, ce terme générique fut étendu à un nombre extrêmement important de composés possédant une structure cristalline similaire.

Comme l'illustre la Figure I-1, les perovskites peuvent s'écrire en respectant un formalisme ABX_3 dans lequel A et B désignent des cations et X un anion ou une combinaison d'anions.

La maille perovskite de plus haute symétrie est cubique. Les cations B, de coordinence 6, forment, avec les anions X, des octaèdres BX_6 (schématisés en bleu dans la Figure I-1) ; ceux-ci se touchent en leurs sommets formant un réseau tridimensionnel d'octaèdres. Les

cations A sont situés dans les volumes vacants formés par les octaèdres et ont une coordination de 12.

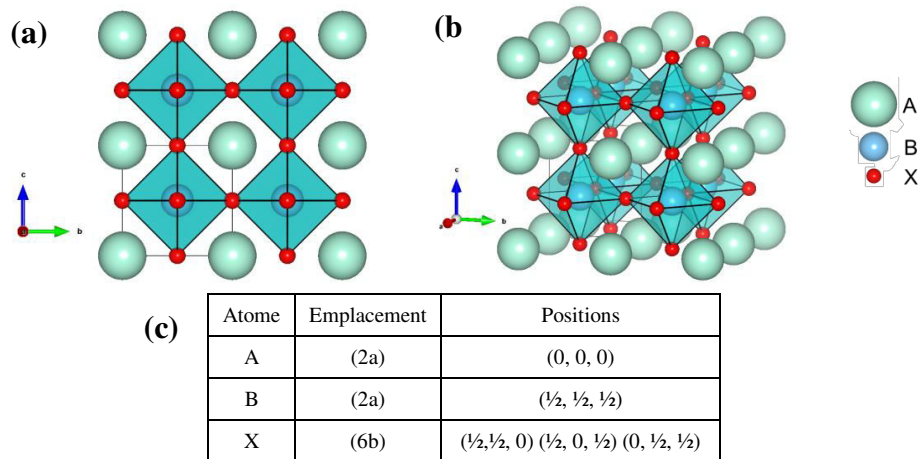


Figure I-1 : Structure perovskite cubique $Pm\bar{3}m$ représentée par 8 mailles (a) vue de côté, (b) vue de biais, (c) positions atomiques² (les rayons ioniques ne sont pas à l'échelle pour plus de lisibilité)

L'étendue des compositions accessibles, en jouant sur la nature, la charge, la multiplicité et la combinaison des éléments impliqués, voire la présence de lacunes, au sein des sous-réseaux cationiques comme anioniques rend cette famille particulièrement attractive. En effet, ces modulations de compositions impactent, en cascade, la structure cristallographique (paramètres de maille, distorsions, ordres cationiques amenant à définir des perovskites doubles³ ou en couches⁴), la nature des liaisons chimiques et des échanges électroniques et, en conséquence, les propriétés physico-chimiques (optiques⁵, électroniques⁶, photocatalytiques⁷ ou chimiques⁸). A titre d'exemple, prenons la simple substitution isovalente permettant de passer de $BaTiO_3$ à $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST) ou à $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ⁹. La différence de rayon ionique (coordination 12 : $R(Ba^{2+}) = 1,38 \text{ \AA}$; $R(Sr^{2+}) = 1,18 \text{ \AA}$; $R(Ca^{2+}) = 1,00 \text{ \AA}$) et d'électronégativité ($\chi_{Ba} = 0,89$; $\chi_{Sr} = 0,95$; $\chi_{Ca} = 1,00$) entre ces alcalino-terreux occupant le sous-réseau A induit donc une déformation de la maille aux conséquences structurales multiples (modification notamment du volume de l'octaèdre TiO_6 et de la distance Ti-O) induisant une modification significative de leurs performances ferroélectriques⁹.

Le Tableau I-1, loin d'être exhaustif, permet de visualiser en partie l'étendue des compositions accessibles dans la famille perovskite en tenant compte des combinaisons possibles à l'image d'un composé comme $(Sr,W)_{1-x}(Ba,Ta)_x(O,N)_3$ illustrant une triple substitution¹⁰ sur les sous réseaux A, B et X de la structure parentale ABX_3 .

Position occupée	Eléments	Composé type	Ref
A	A ⁺ : Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Ag ⁺ , CH ₃ NH ₃ ⁺ ...	KNbO ₃	[K-I. Kakimoto] ¹¹
	A ²⁺ : Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Mg ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Fe ²⁺ , Pd ²⁺ ...	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	[W-J. Yin] ¹²
		BaTiO ₃	[VK. Dwivedi] ¹³
		Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃	[J. Wang] ¹⁴
		CaPd ₃ B ₄ O ₁₂	[M. Umer] ¹⁵
	A ³⁺ : Ce ³⁺ , Dy ³⁺ , Er ³⁺ , Gd ³⁺ , Ho ³⁺ , La ³⁺ , Lu ³⁺ , Nd ³⁺ , Tb ³⁺ , Yb ³⁺ ...	LaNiO ₃	[M. Retuerto] ¹⁶
A ⁴⁺ : Th ⁴⁺	ThTaN ₃	[M-C Jung] ¹⁷	
B	B ⁺ : Na ⁺	Cs ₂ NaSbCl ₆	[E. Oomen] ¹⁸
	B ²⁺ : Ge ²⁺ , Pb ²⁺ , Ca ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺	CH ₃ NH ₃ GeCl ₃	[Y-Q. Zhao] ¹⁹
		KMnF ₃ , KCaF ₃	[Q. Tang] ²⁰
	B ³⁺ : Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Ga ³⁺ , In ³⁺ , Sc ³⁺	LaCrO ₃	[M. Coşkun] ²¹
	B ⁴⁺ : Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , B ⁴⁺ , Hf ⁴⁺ , Sn ⁴⁺ , Mn ⁴⁺ , Si ⁴⁺ , Bi ⁴⁺ ...	CaZrO ₃ , CaHfO ₃	[D.M. Hoat] ²²
		BaBiO ₃	[C. Ferreyra] ²³
B ⁵⁺ : Nb ⁵⁺ , Ta ⁵⁺ , Sb ⁵⁺	AgSbO ₃	[A. W. Sleight] ²⁴	
X	H ⁻	MgFeH ₃ , MgCoH ₃	[A. Candan] ²⁵
	N ³⁻	SrTaO ₂ N	[A. Ziani] ²⁶
	F ⁻	KCoF ₃ , KNiF ₃	[A. Oleaga] ²⁷
	O ²⁻	LaTiO ₂ N	[D. Fasquelle] ²⁸
	S ²⁻	BaZrS ₃	[J. Bennett] ²⁹
	Se ²⁻	CaZrSe ₃	[Y-Y. Sun] ³⁰
	I, Br ⁻ , Cl ⁻	NH(CH ₃) ₃ SnCl ₃	[Y. Dang] ³¹

Tableau I-1 : Liste de composés appartenant à la famille ABX₃

Suivant l'encombrement stérique des cations A et B et de l'anion X, la symétrie de la maille perovskite peut être abaissée. Elle peut être prédite à partir du facteur de tolérance t (ou facteur de Goldschmidt³²), selon la relation :

$$R_A + R_X = t\sqrt{2} (R_B + R_X) \quad (\text{I.1})$$

où R_A , R_B et R_X sont les rayons respectifs de A, B et X.

Le facteur de tolérance pour les perovskites ABX₃ est compris entre 0,75 et 1,06³³ (Tableau I-2) : quand $0,99 < t < 1,06$, la structure est cubique, quand $0,96 < t < 0,99$, la structure est rhomboédrique et lorsque $0,75 < t < 0,96$, la structure est orthorhombique. Certaines exceptions à cette règle existent cependant.

Une autre description pour l'existence d'une structure perovskite est proposée par J. B. Goodenough et al.³⁴ : il est nécessaire que B ait un rayon ionique supérieur à 0,51 Å pour pouvoir garder une coordinence 6 et A doit avoir un rayon ionique supérieur à 0,9 Å pour garder sa coordinence de 12.

t < 0,75 Ilménite	Structure perovskite			t > 1,06 Hexagonale
	0,75 < t < 0,96	0,96 < t < 0,99	0,99 < t < 1,06	
	Orthorhombique	Rhomboédrique	Cubique	

Tableau I-2 Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance t ^{33,35}

1.1.1 Les perovskites doubles

La structure de la « double perovskite » est nommée ainsi car le paramètre unitaire est deux fois celui de la perovskite. La structure³⁶ est de formule générale $A_2(BB')O_6$, où A représente typiquement un métal alcalino-terreux et B, B' sont des métaux de transition. Le composé type est Sr_2FeMoO_6 ^{37,38} (Figure I-2). L'architecture fondamentale de la cellule perovskite reste identique : les sites A (Sr^{2+}) sont de coordinence 12 et les sites B (Fe^{3+}, Mo^{5+}) sont de coordinence 6. Sr_2FeMoO_6 , composé ferrimagnétique et semi-métallique, est considéré actuellement comme l'un des matériaux magnétorésistants les plus prometteurs, compte tenu de sa magnétorésistance élevée en champ faible. D'autres composés sont également étudiés tels que $Cs_2InAgCl_6$ ³⁹, $Cs_2AgBiBr_6$ ⁴⁰, Sr_2FeOsO_6 ⁴¹.

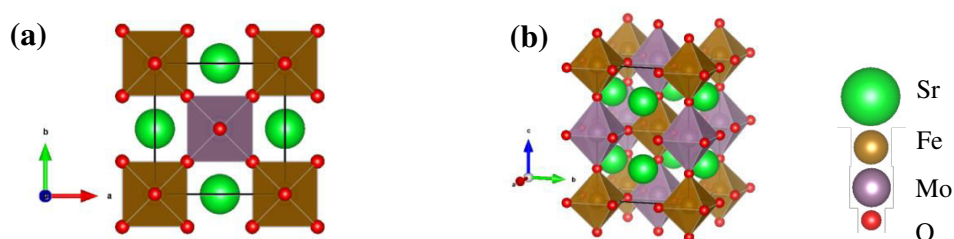


Figure I-2 : Structure perovskite double du composé Sr_2FeMoO_6 , quadratique $I4/mmm$, représentée par 1 maille (a) vue selon le plan (ab), (b) vue de côté

1.1.2 Les perovskites en couches

Les perovskites en couches consistent en un empilement de couches BO_6 séparées par un motif. La formule générale est : $A_{m+1}B_mO_{3m+1}$. Les caractéristiques de différenciation pour les perovskites en couches sont : le motif séparant les couches et le décalage des motifs par rapport aux couches. Dans cette formule, « m » indique la taille du motif. Pour $m = 1$ cela signifie que le motif a une épaisseur de un feuillet BO_6 ; pour $m = 2$ cela correspond à une épaisseur de deux feuillets BO_6 ; etc... L'insertion du motif est compensé par une translation $(1/2, 1/2, 1/2)$ des octaèdres par rapport au motif précédent⁴². Chaque motif est séparé des couches par des plans de Sr^{2+} . Les exemples les plus clairs sont les phases de Ruddlesden-Popper : Sr_2RuO_4 ⁴³ ($m = 1$, Figure I-3.a) et $Sr_3Ru_2O_7$ ⁴⁴ ($m = 2$, Figure I-3.b).

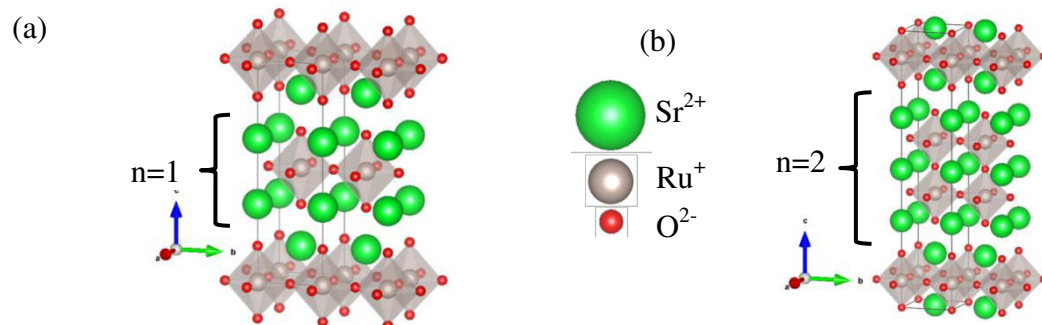
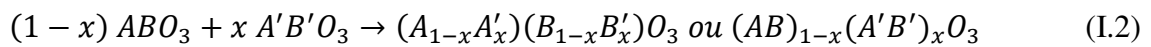


Figure I-3 : Phases Ruddleson-Popper : (a) structure Sr_2RuO_4 ($m = 1$) et (b) structure $Sr_3Ru_2O_7$ ($m = 2$), représentées par 2 mailles

1.2 Solutions solides perovskites

Une solution solide est un mélange idéal d'un composé dans un autre pour former une seule phase. Dans les perovskites, cela est généralement effectué en substituant les différents cations dans les sites cristallographiques A et/ou B. Dans cette opération, l'électroneutralité doit être respectée et A ou B peuvent donc être substitués par des cations A' ou B' isovalents (par exemple Ba^{2+} par Sr^{2+}) ou, si les valences sont différentes, procéder à une substitution couplée sur A et B. On s'assurera également que le facteur de tolérance t est bien compris dans le domaine d'existence d'une structure finale perovskite.

L'équation permettant d'obtenir une solution solide à partir deux espèces oxydes ABO_3 et $A'B'O_3$ peut être notée⁴⁵ :



D'un point de vue pratique, les différentes compositions de la solution solide peuvent être synthétisées en faisant réagir directement les composés parents (ABO_3 et $A'B'O_3$) entre eux ou en faisant réagir les réactifs précurseurs en quantités appropriées pour obtenir la composition finale désirée.

De très nombreuses études ont été menées sur la solution solide basée sur le système $(PbZrO_3)_{1-x}(PbTiO_3)_x$ communément appelée PZT⁴⁶. $PbTiO_3$, ferroélectrique et $PbZrO_3$, antiferroélectrique, sont miscibles quelles que soient les proportions utilisées. La composition $(PbZrO_3)_{0,525}(PbTiO_3)_{0,475}$ permet d'obtenir les permittivités les plus élevées à température ambiante⁴⁷. PZT, considéré actuellement comme le matériau perovskite présentant les meilleures performances piézoélectriques, constitue la base de presque tous les dispositifs de transducteurs commerciaux. Cependant, les matériaux PZT sont, à terme, dangereux pour l'environnement car ils contiennent du plomb. Des alternatives à ces composés sont étudiées telles que les solutions solides $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (KTN⁴⁸) et $K_{1-x}Na_xNbO_3$ (KNN⁴⁹).

1.3 Propriétés diélectriques et ferroélectriques des perovskites

La Figure I-4 montre la répartition de quelques propriétés en fonction des classes cristallines des matériaux. Il est possible de dissocier 32 classes cristallines différentes⁵⁰ ; parmi elles, 21 classes sont non centrosymétriques, dont 20 possèdent des propriétés piézoélectriques. Parmi ces 20 classes, 10 ont des propriétés pyroélectriques. Finalement, il apparaît qu'un composé ferroélectrique doit être non centrosymétrique et possèdera des propriétés piézoélectriques et pyroélectriques. Dans la suite, nous n'allons présenter que les propriétés diélectriques et ferroélectriques des matériaux car elles seules feront l'objet d'une caractérisation dans notre étude.

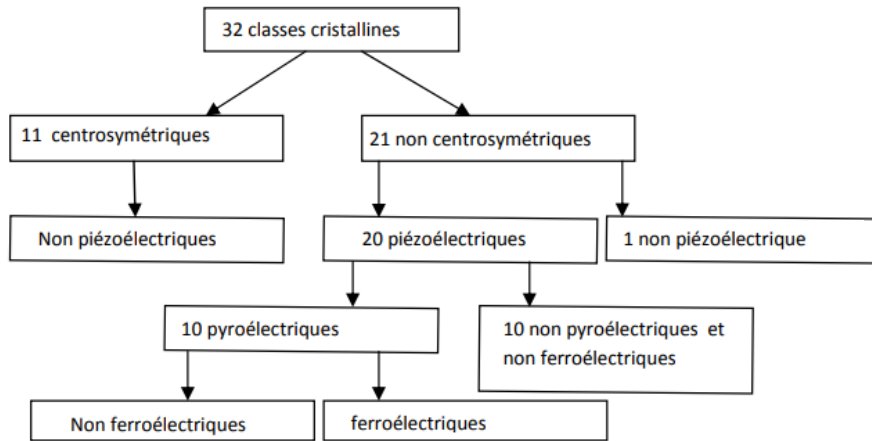


Figure I-4 : Répartition des classes cristallines selon certaines propriétés physiques des matériaux

1.3.1 Matériaux diélectriques

Les matériaux diélectriques sont des isolants électriques, qui peuvent se polariser sous l'action d'un champ électrique mais qui ne contiennent théoriquement pas de charges électriques susceptibles de se déplacer macroscopiquement.

Les matériaux diélectriques sont caractérisés par leur constante diélectrique ϵ (ou permittivité, pouvant également être notée κ), qui décrit la réponse du milieu à un champ électrique appliqué. La constante diélectrique est définie comme le rapport entre le déplacement électrique \vec{D} et le champ électrique \vec{E} appliqué au milieu :

$$\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E} \quad (\text{I.3})$$

Il existe un déphasage δ entre le champ électrique \vec{E} et le déplacement électrique \vec{D} , ce qui amène à l'écriture de ϵ sous forme complexe $\tilde{\epsilon}$, avec une partie réelle ϵ' , appelée constante diélectrique ou permittivité, et une partie imaginaire ϵ'' , liées respectivement aux phénomènes de stockage et à la dissipation d'énergie dans le milieu :

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon' - j \epsilon'' \quad (\text{I.4})$$

Les pertes diélectriques ou tangentes de pertes notées « $\tan \delta$ », correspondent au quotient de la partie imaginaire (ϵ'') par la partie réelle (ϵ') de la constante diélectrique :

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

La constante diélectrique relative (ϵ'_r) est sans unité et est définie par :

$$\epsilon'_r = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} \quad (\text{I.6})$$

avec ϵ_0 : permittivité du vide = $8,854 \cdot 10^{-12} \text{F} \cdot \text{m}^{-1}$

ϵ' : permittivité du milieu

La partie réelle de la constante diélectrique relative est la caractéristique que nous cherchons à déterminer par nos mesures ; dans la suite du manuscrit, elle sera décrite par la notation « permittivité ϵ' ».

La permittivité relative (parties réelle et imaginaire) d'un milieu varie en fonction de la fréquence. Les différents mécanismes mis en jeu apportent chacun leur contribution dans la réponse globale du milieu, comme on peut le voir en Figure I-5⁵¹. Lorsque la fréquence augmente, les mécanismes les plus lents ne peuvent suivre le signal et ne contribuent alors plus au stockage diélectrique, la constante diélectrique est abaissée. Ceci s'accompagne d'un pic de la partie imaginaire de la constante diélectrique. Dans le domaine 1 Hz – 100 kHz, la constante diélectrique dépendra des charges d'espace et de la polarisation des dipôles existants, mais également des déplacements ioniques et électroniques. Aux fréquences de l'ordre du THz, la permittivité est uniquement due aux contributions électroniques.

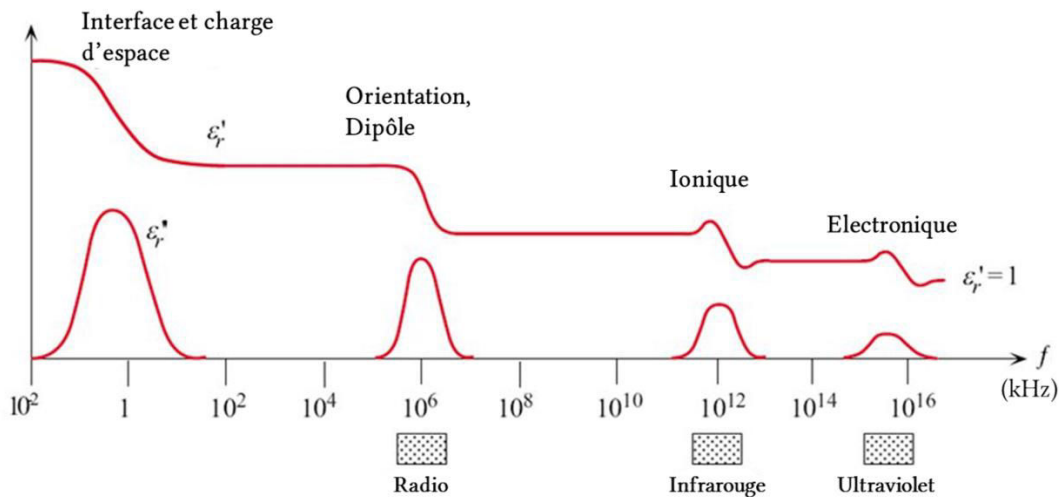


Figure I-5: Variation de la permittivité réelle (ϵ_r') et de la permittivité imaginaire (ϵ_r'') avec la fréquence. Mise en jeu des mécanismes d'interface, d'orientation, ionique et polarisation électronique. « Adaptée de la Ref⁵¹ »

En fonction de l'application visée (découplage, filtrage, stockage d'énergie,...), de nombreuses recherches ont été menées ces dernières années pour synthétiser de nouveaux matériaux diélectriques ayant, soit des valeurs de permittivité élevées afin d'atteindre des valeurs de capacité élevées et ainsi pouvoir stocker un maximum d'énergie électrostatique par unité de volume, soit (car malheureusement ces deux comportements sont rarement compatibles) des valeurs de permittivité stables en température et en fréquence. Parallèlement, les pertes diélectriques les plus faibles possibles sont recherchées car elles sont, entre autres, la cause d'une baisse du rendement du dispositif. Quelques exemples de matériaux perovskites à forte permittivité sont donnés Tableau I-3.

Composé	Permittivité		tanδ	
	1 kHz	10 kHz	1 kHz	10 kHz
Fréquence de mesure	1 kHz	10 kHz	1 kHz	10 kHz
(*) Ba _{0,95} La _{0,05} TiO _{3-x} ⁵²	1 000 000	1 000 000	<0,5	<0,5
(*) BTO-NZF ⁵³ (0,8)	150 000	40 000	0,5	1,25
CdCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ ⁵⁴	60 000		0,056	
(*) BZT-BCT ⁵⁵ (0,325)	20 000		0,015	
CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ ⁵⁶		20 000		0,1
(*) Ba _{0,8} Sr _{0,2} TiO ₃ ⁵⁷	10 000	10 000	0,04	0,04
(*) BTBMNI ⁵⁸	4 800	4 500	0,02	0,05

BTO-NZF : (BaTiO₃)_{0,2}-(Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄)_{0,8}
 BZT-BCT : (BaZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃)_x-(Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO₃)_{1-x}
 BTBMNI : (BaTiO₃)_{0,95}-(BiMg_{2/3}Nb_{1/3}O₃)_{0,05}
 (*) : Possèdent également un caractère ferroélectrique

Tableau I-3 : Exemples de composés perovskites possédant une forte permittivité.

1.3.2 Matériaux ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques possèdent une phase dite ferroélectrique à une température inférieure à une température caractéristique dite température de Curie (notée T_C), et une phase paraélectrique à T > T_C. La phase ferroélectrique présente une polarisation électrique spontanée permanente pouvant être renversée ou réorientée à l'aide d'un champ électrique externe⁵⁹. D'un point de vue général, la polarisation \vec{P} induite par un champ électrique \vec{E} est définie au travers de la susceptibilité électrique du milieu (χ) selon :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad (I.7)$$

avec
$$\epsilon_r = 1 + \chi \quad (I.8)$$

Dans le cas d'une perovskite AX₃ de symétrie orthorhombique ou quadratique, la polarisation provient du déplacement inverse des ions positifs par rapport aux ions négatifs (Figure I-6.a) ; ces systèmes possèdent alors deux états équivalents séparés par une barrière d'énergie U₀ (Figure I-6.b)⁶⁰. Chaque état est caractérisé par une polarisation rémanente (P_r)⁶⁰. Dans ce cas, on parle de ferroélectrique de type displacif.

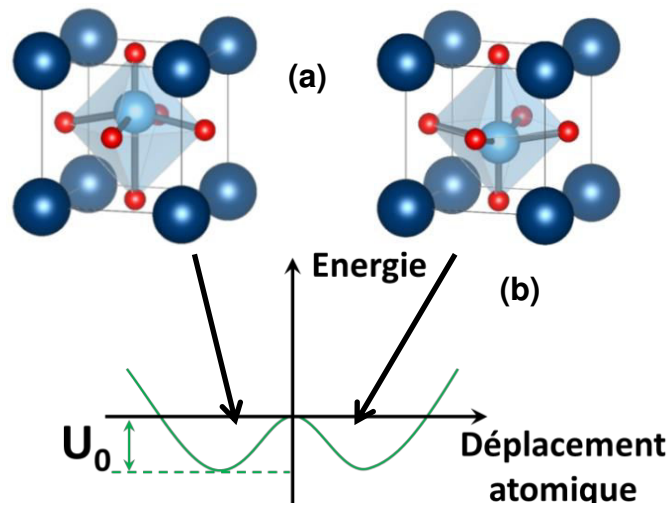


Figure I-6 : (a) Schéma d'une maille perovskite ferroélectrique dans deux états de polarisation, (b) barrière de potentiel entre les deux états. « Adaptée de la Ref⁶⁰ »

Un cristal ferroélectrique est constitué de différentes régions, appelées domaines, séparées par des parois de domaine. Chaque domaine possède sa propre polarisation comme représenté en Figure I-7.

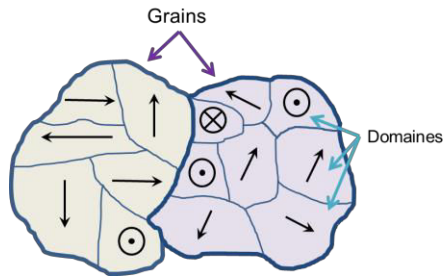


Figure I-7 : Schéma des vecteurs Polarisation dans les domaines ferroélectriques (parois de domaine en bleu fin) d'une céramique ferroélectrique polycristalline (joints de grain en bleu gras). « Adaptée de la ref⁵⁹ »

La polarisation macroscopique mesurée sur un cristal est la somme de tous les vecteurs polarisation constituant les différents domaines. La variation de polarisation sous l'action d'un champ E est étudiée par mesure P - E . La présence d'un cycle d'hystérésis (Figure I-8.a) est caractéristique d'un matériau ferroélectrique et indique la présence de deux états de polarisation rémanente différents (P_r^+ et P_r^-) en fonction de l'historique de tension qui lui a été appliqué. Pour inverser la polarisation du matériau, un champ coercitif non nul ($-E_c$ ou $+E_c$) doit être appliqué. L'hystérésis en P - E s'exprime en cycle C - E (capacité en fonction d'un champ électrique) ou en $\epsilon' = f(E)$ également par l'ouverture d'un cycle en « forme papillon » (Figure I-8.b)⁶¹.

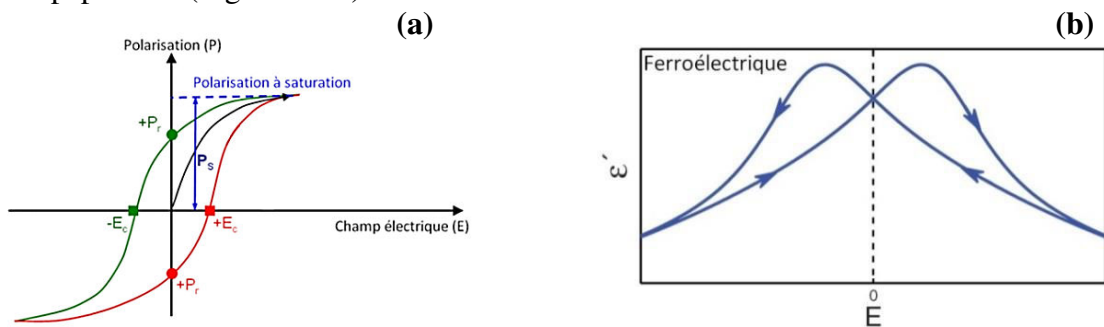


Figure I-8 : (a) Cycle d'hystérésis de polarisation P - E et (b) courbe de la permittivité ϵ' - E en fonction du champ électrique pour un matériau ferroélectrique dans sa phase ferroélectrique ($T < T_c$)

La phase paraélectrique ne possède pas de polarisation spontanée sans champ électrique (Figure I-9.a)⁶², il n'existe pas de champ coercitif et le cycle C - E ne présente pas d'ouverture (Figure I-9.b)⁶¹.

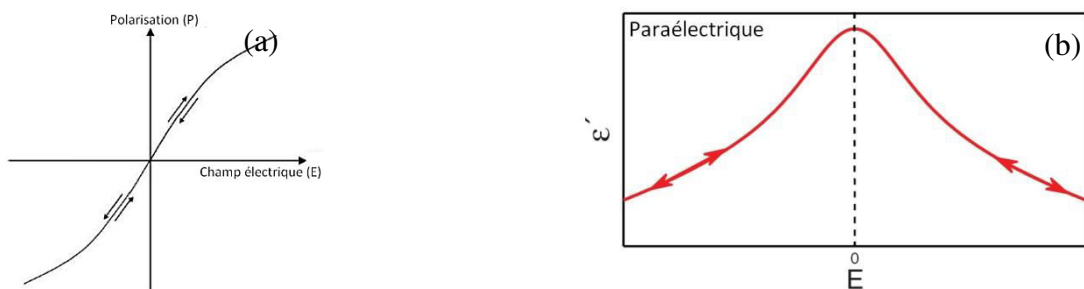


Figure I-9: (a) Cycle de polarisation P - E et (b) courbe de la permittivité ϵ' - E en fonction du champ électrique pour un matériau ferroélectrique dans sa phase paraélectrique ($T > T_c$)

Dans un ferroélectrique, la polarisation rémanente induite par l'orientation des dipôles n'est stable qu'à une température inférieure à la température de Curie T_C . A T_C , il se produit une transition entre l'état ferroélectrique et l'état paraélectrique, qui correspond à une transition de phase du composé. La zone de transition de phase est caractérisée par une augmentation de la permittivité ; dans le cas de plusieurs transitions de phase, chaque transition de phase donne lieu à une discontinuité se traduisant par une valeur maximale de ϵ' (Figure I-10).

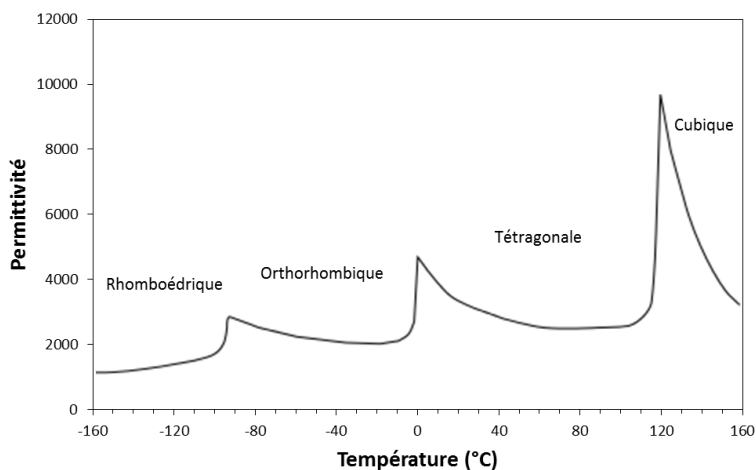


Figure I-10 : Evolution de la permittivité de $BaTiO_3$ en fonction de la température. « Adaptée de la Ref⁶³ »

Les matériaux ferroélectriques de type displacifs présentent une polarisation spontanée liée à un ordre polaire à longue distance se caractérisant par une évolution de la permittivité réelle indépendante de la fréquence de mesure (Figure I-11).

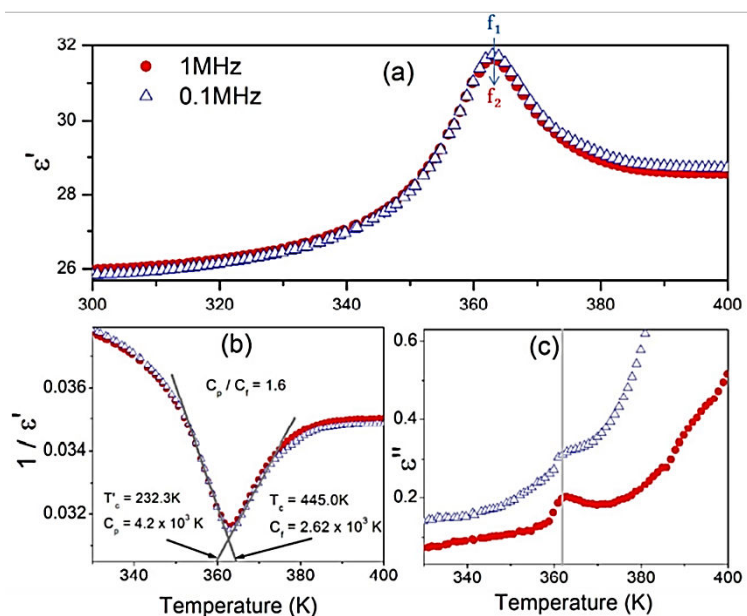


Figure I-11. (a) Dépendance de la permittivité réelle de $EtANaFe$ à 0.1MHz et 1MHz, (b) Affinement Curie-Weiss de la permittivité réelle au-dessus et en dessous de la température de transition à 0,1MHz et (c) la permittivité imaginaire en fonction de la température. « Adaptée de la Ref⁶⁴ »

Il existe un autre type de ferroélectrique appelé relaxeur. Dans ce cas, l'évolution de la permittivité réelle en fonction de la température présente un pic qui s'étale sur une gamme de température importante (Figure I-12). Cette évolution est dépendante de la fréquence de mesure : elle se traduit par un déplacement en température de la valeur maximale de la permittivité avec la fréquence. L'observation de cette anomalie diélectrique dans les ferroélectriques relaxeurs est généralement attribuée à la dynamique collective de régions polaires de taille nanométrique⁶⁵.

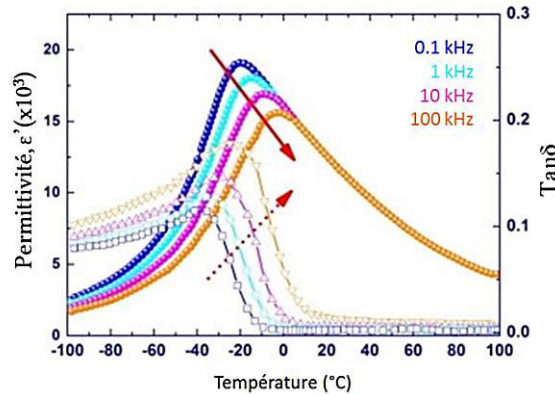


Figure I-12: Dépendance de la permittivité et des tangentes de pertes en fonction de la température pour différentes fréquences pour un ferroélectrique relaxeur $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. « Adaptée des Ref^{66,67} »

Pour finir, que ce soit pour un matériau diélectrique ou ferroélectrique, on peut définir, à partir des mesures diélectriques capacitives C-E, l'accordabilité d'un matériau : c'est la variation de sa permittivité sous l'action d'un champ électrique externe statique. Elle peut être calculée par la relation :

$$\text{Accordabilité (\%)} = \frac{\varepsilon'(E_{\text{bias}} = 0) - \varepsilon'(E_{\text{bias}})}{\varepsilon'(E_{\text{bias}} = 0)} \quad (\text{I.9})$$

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

$\varepsilon'(E_{\text{bias}})$: constante diélectrique à champ statique appliqué (E_{bias})

1.3.3 Applications générales des propriétés électroniques des perovskites

Sur la base de leurs seules propriétés ferroélectriques, diélectriques, pyroélectriques ou piézoélectriques, les composés perovskites sont intégrés dans de nombreuses applications (Tableau I-4).

Actuellement, une de leurs utilisations majeures est liée à leurs propriétés piézoélectriques qui permettent de réaliser des actionneurs, des capteurs, des transducteurs⁶⁸, ou des convertisseurs de signaux électriques (MEMS⁶⁹) que l'on retrouve dans des imprimantes jet d'encre, microphones, etc.... Citons brièvement que l'effet piézoélectrique direct est la formation d'un courant électrique dans le matériau par actionnement mécanique, tandis que l'effet piézoélectrique inverse consiste à appliquer un champ électrique externe

afin de produire une modification dimensionnelle du matériau⁷⁰. De nombreux matériaux perovskites (BaTiO_3 , SrTiO_3 , LiTaO_3 ...) sont piézoélectriques, mais au vu de ses performances, le composé $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) reste largement utilisé bien que la présence de plomb nocif oriente cependant les chercheurs vers des composés⁷¹ (*lead-free*) tels que KNN ou KTN⁷².

Certains oxydes perovskites peuvent également posséder des propriétés pyroélectriques : ces composés génèrent une tension lorsqu'ils sont soumis à une variation de température (laquelle pouvant résulter d'une absorption de lumière IR). Ces composés peuvent être donc utilisés comme détecteurs infrarouge⁷³, de mouvements⁷⁴ mais aussi comme détecteur de gaz (H_2)⁷⁵.

L'effet électro-optique linéaire correspond à la modification des indices de réfraction η par l'application d'un champ électrique extérieur. Pour un système non centrosymétrique, la variation de $1/\eta^2$ en fonction du champ E est linéaire. L'apparition d'une biréfringence sous l'effet du champ est l'effet Pockels. Cet effet est largement utilisé pour moduler l'intensité ou la phase d'un faisceau lumineux et utilise les matériaux BaTiO_3 ⁷⁶, KNbO_3 ⁷⁷, LiNbO_3 ⁷⁷.

Propriétés	Matériaux	Applications
Diélectriques	BaTiO_3 SrTiO_3 $\text{Pb}(\text{Mg},\text{Nb})\text{O}_3$ $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$	Condensateur ^{78,79} , capteur, dispositif de stockage d'énergie, mémoire
Pyroélectriques	PbTiO_3 $\text{K}(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_3$ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$	Détecteur pyroélectrique ⁸⁰ , générateur d'énergie ⁸¹
Piézoélectriques	LiNbO_3 PbTiO_3 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ $\text{Pb}(\text{Mg},\text{Nb})\text{O}_3$	Transducteur ⁸² , micro-actionneur, horloge, récupérateur d'énergie ⁸³ , accéléromètre ⁸⁴ , microphone, injecteur, dispositif à ondes acoustiques de surface
Electro-optiques	BaTiO_3 Mn-YAlO_3 LiNbO_3 $\text{K}(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_3$ $(\text{LiNbO}_3/\text{Ti})$ $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$	Mémoires holographique ⁸⁵ , dispositif de guide d'onde, modulateur optique, micro miroir déformable (MOEMS)
Ferroélectriques	$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$	DRAMs ⁸⁶ , FeRAM ^{87,88} , dispositif accordable ⁸⁹

Tableau I-4 : Propriétés et applications de quelques composés perovskites⁹⁰

2 LES MATERIAUX PEROVSKITES ETUDIÉS

Cette thèse s'est focalisée sur une famille de composés perovskites : les perovskites en feuillets, de formule générale $A_nB_nO_{3n+2}$. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux composés $Sr_2Ta_2O_7$ et $La_2Ti_2O_7$, aux combinaisons oxydes entre ces deux composés, ainsi qu'aux perovskites oxynitrides associées.

2.1 Les composés perovskites oxydes en feuillets

2.1.1 Généralités

Les structures perovskites en feuillets de formule $A_nB_nO_{3n+2}$ ont été mises en évidence par M. Nanot⁹¹ et complétées par F. Lichtenberg dans les années 2000⁹². Les structures consistent en un empilement de n feuillets d'octaèdres BO_6 selon l'axe cristallographique $\langle 001 \rangle$, séparés par des inter-plans contenant les cations A. Une représentation schématisée de ces structures en fonction de n est donnée Figure I-13.

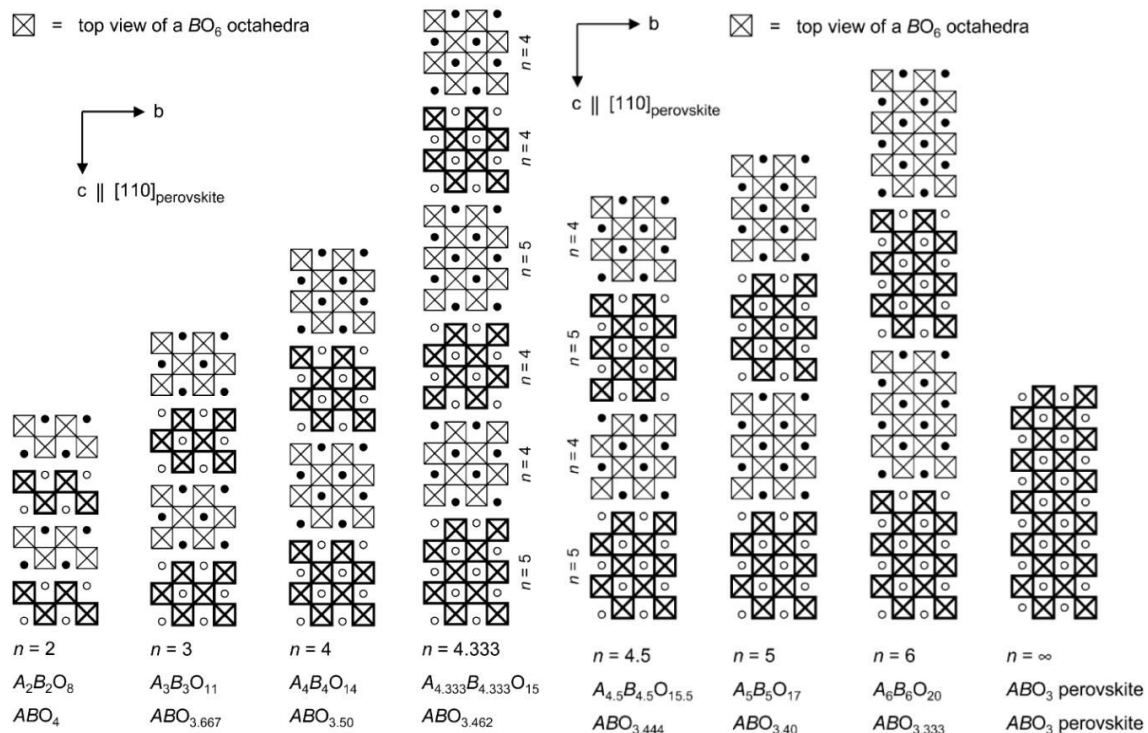


Figure I-13 : Structures perovskites en feuillets pour $n = 2 ; 3 ; 4 ; 4,333 ; 4,5 ; 5 ; 6$ et ∞ ⁹²

Lorsque $n = 4$, la formule $A_nB_nO_{3n+2}$ donne $A_4B_4O_{14}$ (Figure I-13) ou $A_2B_2O_7$ ou encore $ABO_{3,5}$, comprenant, par exemple, les composés $Sr_2Ta_2O_7$, $La_2Ti_2O_7$, $Pr_2Ti_2O_7$, $Sr_2Nb_2O_7$, $Ca_2Nb_2O_7$ et $Nd_2Ti_2O_7$. Ces composés sont pour la plupart des ferroélectriques avec des températures de Curie soit très faibles, soit très élevées (Tableau I-5). Ils possèdent

également de hautes permittivités et des pertes relativement faibles. Nous nous sommes intéressés aux composés $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ et $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Composé	Température de Curie (°C)	Permittivité ϵ' (T° ambiante)	$\tan\delta$ (T° ambiante)
$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	-107 ⁹³	80 ⁹⁴	0,05 ⁹⁵
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1461 ⁹⁶	32 ⁹⁷	0,02 ⁹⁷
$\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	> 1560 ⁹⁸	13 ⁹⁹	0,03 ⁹⁹
$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	1342 ¹⁰⁰	38 ¹⁰¹	< 0,01 ¹⁰¹
$\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	1327 ¹⁰¹	29 ¹⁰¹	0,002 ¹⁰¹
$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1481 ^{96,102}	24 ⁹⁷	0,02 ⁹⁷

Tableau I-5 : Composés $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ et leurs caractéristiques ferroélectriques et diélectriques mesurées à 10 kHz et à température ambiante

2.1.2 Le Titanate de Lanthane ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, n = 4)

Les propriétés ferroélectriques de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ont été caractérisées pour la première fois par M. Kimura et S. Nanamatsu dans les années 70¹⁰³. A température ambiante, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ possède une structure monoclinique (Figure I-14) [(a, b, c, β) = (7,80 Å ; 25,952 Å ; 5,607 Å ; 90°)] avec comme groupe d'espace P2_1 ¹⁰³. La fiche JCPDS utilisée pour notre étude est la JCPDS 70-1690¹⁰⁴ (Annexe 1.a).

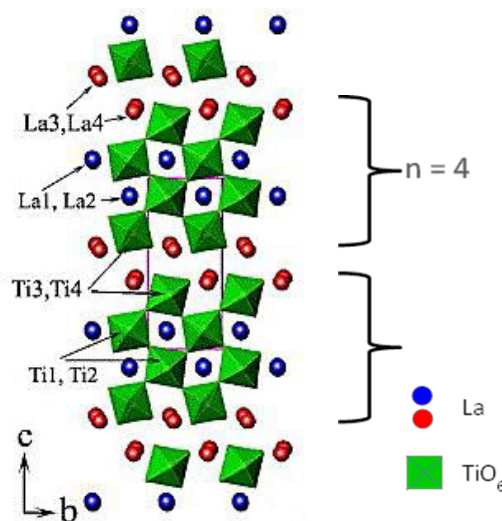


Figure I-14 : Structure cristalline de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ monoclinique représentée par des plans d'octaèdres TiO_6 reliés par leurs coins. « Adaptée de la Ref¹⁰⁵ »

A $T_C = 1461^\circ\text{C}$, la structure devient paraélectrique avec comme groupe d'espace Cmcm ^{93,96}. Aux alentours de T_C , on observe une variation importante de la constante diélectrique et des tangentes de perte en fonction de la température (Figure I-15). A température ambiante, la permittivité d'une céramique $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a été mesurée entre 45 et 50 par Yan et al.⁹⁶, et à 57 par D. Fasquelle et notre équipe¹⁰⁶ avec $f \in [100 \text{ Hz} - 100 \text{ MHz}]$.

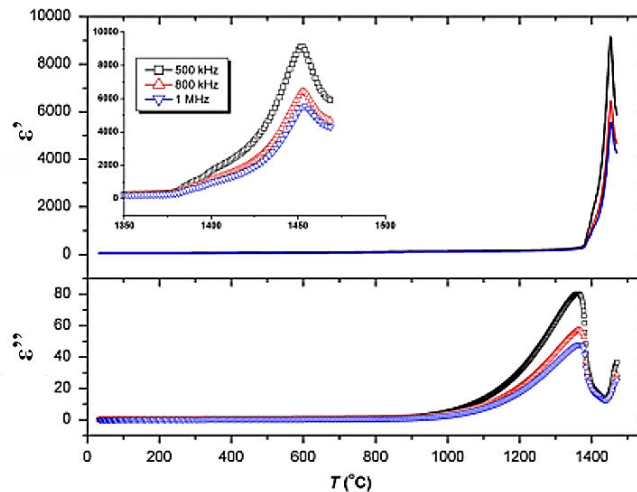


Figure I-15 : Partie réelle (haut) et imaginaire (bas) de la permittivité d'une céramique de $La_2Ti_2O_7$ en fonction de la température à 500 kHz, 800 kHz et 1 MHz. « Adaptée de la Ref⁹⁶ »

2.1.3 Le Tantalate de Strontium ($Sr_2Ta_2O_7$, $n = 4$)

A température ambiante, la maille de $Sr_2Ta_2O_7$ est orthorhombique¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ (Figure I-16) [(a, b, c) = (3,937 Å ; 27,198 Å ; 5,692 Å)] avec comme groupe d'espace Cmc_m. La fiche JCPDS utilisée pour notre étude est la JCPDS 70-0248¹⁰⁸ (Annexe 1.b).

$Sr_2Ta_2O_7$ possède une température de Curie de -107°C et est donc dans son état paraélectrique à température ambiante. A cette température, la permittivité d'une céramique $Sr_2Ta_2O_7$ a été mesurée à 80 par Hushur et al.⁹⁴.

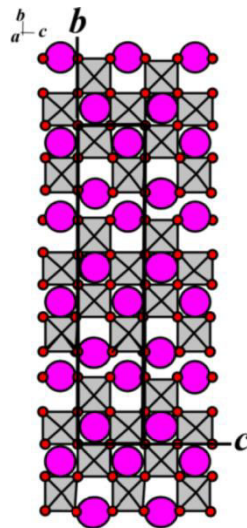


Figure I-16 : Structure $Sr_2Ta_2O_7$, orthorhombique C_{mc_m} selon le plan (bc)

2.2 Les composés perovskites oxynitrures

La chimie des composés (oxy)nitrures est extrêmement riche puisque l'azote peut être combiné à la plupart des éléments pour donner des composés stables à température ambiante. Cependant, la grande stabilité de la molécule de diazote N_2 (possédant une enthalpie de dissociation de 226 kcal.mol⁻¹) implique d'utiliser des molécules azotées plus réactives, telles

que l'ammoniac NH_3 , pour effectuer la synthèse des composés massifs par nitruration, ou de travailler dans des conditions très énergétiques, comme dans la pulvérisation cathodique réactive sous argon et N_2 , pour le dépôt de couches minces nitrures et oxynitrures.

Les composés perovskites oxynitrures présentent des propriétés originales par rapport à leurs parents oxydes. En effet, en raison de la différence de charge, de rayon et d'électronégativité entre les ions oxygène O^{2-} et nitrure N^{3-} , cette substitution anionique s'accompagne d'une modification des liaisons métal-anion¹¹⁰, influant, parfois fortement, sur les propriétés du matériau.

2.2.1 Substitution et structure des perovskites oxynitrures

Nous nous sommes intéressés aux perovskites oxynitrures de type ABO_2N (ou $\text{AB}(\text{O},\text{N})_3$), étudiés pour la première fois à l'Université de Rennes par R. Marchand et F. Pors¹¹¹. Cette famille de matériaux est obtenue par l'introduction d'azote dans le sous-réseau anionique d'une perovskite de type $\text{A}'\text{B}'\text{O}_3$. Pour compenser l'augmentation consécutive des charges sur le sous-réseau anionique (N^{3-} remplace O^{2-}), il est nécessaire de réaliser une substitution couplée sur le sous-réseau cationique : l'oxyde BaTiO_3 conduit ainsi, par exemple, à l'oxynitride LaTiO_2N en substituant totalement le baryum Ba (+II) par le lanthane La (+III). Dans un autre cas, l'oxyde SrTiO_3 génère l'oxynitride SrTaO_2N , en remplaçant le titane Ti (+IV) par le tantale Ta (+V).

Les perovskites ABO_2N sont des membres $n = \infty$ de la série homologue de Lichenberg⁹², c'est-à-dire qu'ils correspondent, comme les oxydes ABO_3 , à l'empilement à l'infini d'octaèdres $\text{B}(\text{O},\text{N})_6$. Ce ne sont donc pas des perovskites en feuillets.

Les oxynitrures perovskites cristallisent en grande majorité dans des structures orthorhombiques (Figure I-18 pour SrTaO_2N). Ce sont des composés centrosymétriques.

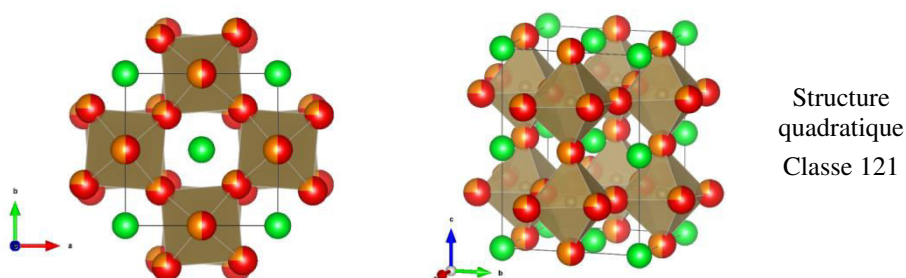


Figure I-17: Structure SrTaO_2N , quadratique, (a) vue selon le plan (ab) et (b) vue de côté

La substitution partielle de l'oxygène par l'azote est réalisable du fait de leurs rayons ioniques proches ($r_{\text{N}^{3-}} = 1,46 \text{ \AA}$, $r_{\text{O}^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$) ; ils ont néanmoins des électronégativités légèrement différentes ($\chi_{\text{N}} = 3,04$, $\chi_{\text{O}} = 3,44$) ce qui entraîne des liaisons B-N avec un caractère covalent plus important que dans le cas des liaisons B-O. Cette différence de

covalence conduit à des déformations structurales importantes engendrant de nouvelles propriétés.

Ainsi les travaux de C. M. Fang et al.¹¹², menés par Calculs de Densité Fonctionnelle (DFC) sur BaTaO₂N, ont montré l'existence de configurations énergétiquement plus stables en fonction de l'emplacement de N dans l'octaèdre B(O,N)₆. Des études par diffraction des neutrons ont pu confirmer l'existence d'un ordre à courte distance pour les composés BaTaO₂N^{113,114} et SrTaO₂N¹¹⁵. Ces substitutions peuvent théoriquement mener à deux types de configuration ordonnée : soit les deux azotes occupent des positions adjacentes (cis-configuration, Figure I-18.b), soit ils occupent des positions opposées (trans-configuration, Figure I-18.c)¹¹⁶⁻¹¹⁸. Ces configurations, alliées à des rotations et basculements d'octaèdres, peuvent entraîner des distorsions localisées engendrant une modification des propriétés diélectriques comme nous le détaillerons par la suite.

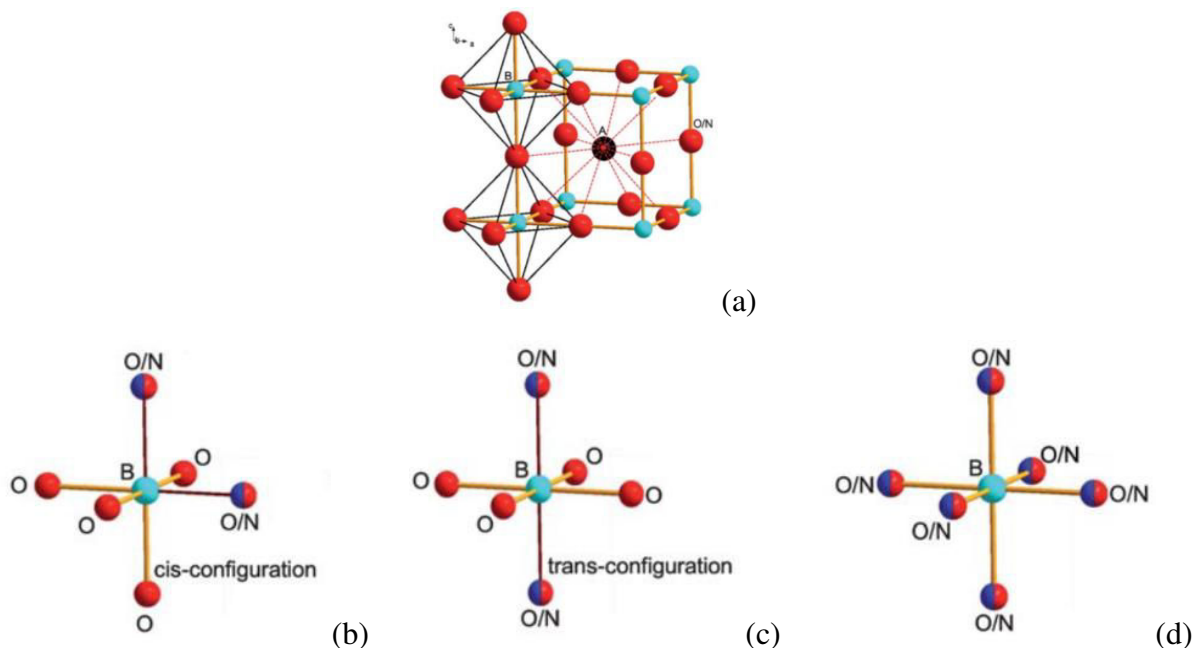


Figure I-18 (a) Perovskite de structure AB(O,N)₃ non déformée, (b) configuration ordonnée cis-, (c) configuration ordonnée trans- et (d) configuration aléatoire. « Adaptée de la Ref¹¹⁷ »

2.3 Propriétés optiques des perovskites oxynitrures

La substitution de l'oxygène par l'azote dans les composés oxynitrures a un impact sur la structure cristallographique mais aussi sur la structure électronique, et, par conséquent, sur les propriétés optiques.

Les oxydes et oxynitrures perovskites peuvent être vus comme des semi-conducteurs de bande. Pour le composé oxyde Sr₂Ta₂O₇, par exemple, la bande de valence est constituée majoritairement des orbitales 2p de l'oxygène ; la bande de conduction est quant à elle constituée des orbitales 5d du tantale¹¹⁹. L'oxynitrure SrTaO₂N possède une bande de valence

constituée des orbitales 2p de l'azote et de l'oxygène et une bande de conduction constituée des orbitales 5d du tantale¹²⁰. Dans la bande de valence, les orbitales atomiques O 2p et N 2p se superposent, O 2p se positionnant dans la partie inférieure de la BV et N 2p dans la partie supérieure du fait de leur différence d'électronégativité¹¹². Ceci a pour effet la réduction du band gap E_g (correspondant à la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction) (Figure I-19) avec une valeur passant de $E_g = 4,6 \text{ eV}$ ¹²¹ pour $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ à $E_g = 2,1 \text{ eV}$ ¹²² pour SrTaO_2N .

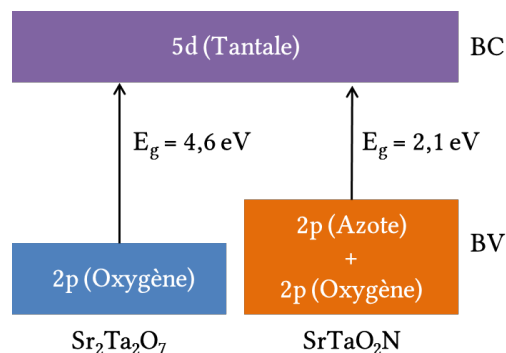


Figure I-19 : Schéma de principe de la réduction du band gap du composé oxyde $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ vers l'oxynitride SrTaO_2N

Cette diminution du band gap permet au matériau oxynitride d'absorber les photons d'énergie supérieure à 2,1 eV ce qui correspond aux longueurs d'onde inférieures à 590 nm, d'après la relation de Planck (I.10) :

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (\text{I.10})$$

E : énergie du photon (en Joules)

h : constante de Planck = $6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

ν : fréquence de l'onde (en Hertz)

c : célérité de la lumière = $2,9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

Les composés perovskites oxynitrides absorbent donc une partie du spectre visible des ondes électromagnétiques. La lumière renvoyée par le matériau vers notre œil sera amputée des longueurs d'onde absorbées, la couleur perçue sera complémentaire à celle absorbée par le matériau. Le composé SrTaO_2N , par exemple, a une coloration marron-orange alors que $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ est transparent en film mince (blanc dans le cas d'une poudre polycristalline).

L'absorbance, ainsi que les valeurs de band-gap, de quelques oxynitrides perovskites sont données Figure I-20.

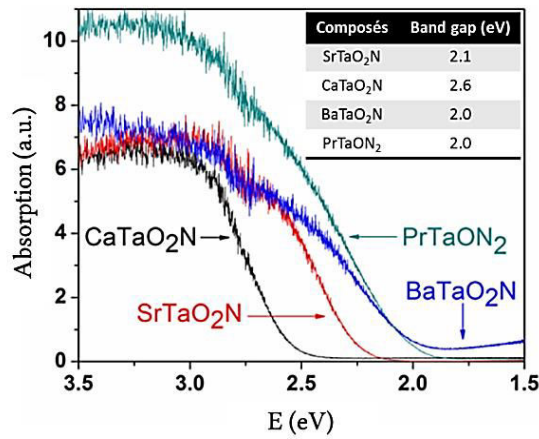


Figure I-20 : Spectres UV-Visible de SrTaO₂N, CaTaO₂N, BaTaO₂N et PrTaON₂ avec leurs bandes gap associées. « Adaptée de la Ref¹²² »

Cette capacité à absorber les photons émis par le soleil permet d'envisager une application des perovskites oxynitrides comme pigments^{123,124} et comme photocatalyseurs dans le domaine du visible. Ils semblent particulièrement adaptés à la photocatalyse de l'eau ("water-splitting"), qui consiste à dissocier les molécules d'eau en hydrogène et en oxygène sous l'effet de la lumière visible pour convertir l'énergie des photons en énergie chimique stockable sous forme de H₂^{125,126}. Nous reviendrons sur cet aspect dans le Chapitre IV.

2.4 Propriétés diélectriques des perovskites oxynitrides

2.4.1 Littérature

Plusieurs études ont mis en évidence les propriétés diélectriques originales des perovskites oxynitrides, avec l'existence de permittivités élevées.

Ainsi, en 2004, Y-I. Kim et al.¹²⁷ reportent des valeurs très élevées de permittivité entre 3000 et 5000 pour des céramiques BaTaO₂N et SrTaO₂N, de densités apparentes faibles, aux alentours de 45 %. Leurs pertes diélectriques sont proches de 0,2 à 1 MHz (TA), et rejoignent celles de F. Oehler et al.¹²⁸ sur SrNbO₂N. Ces derniers constatent que les permittivités élevées des oxynitrides perovskites sont toujours associées à des pertes diélectriques d'un (ou plusieurs) ordre de grandeur supérieur à celles des parents oxydes.

Les travaux de Y-R. Zhang et al.¹²⁹ sur SrTaO₂N ont montré des permittivités élevées ($\epsilon' = 10000$, avec $\tan\delta = 0,04$, @1MHz) sur des céramiques densifiées ($d_{app} = 90\%$) par addition d'ajout de frittage (oxyde de lanthane La₂O₃ ou carbonate de strontium SrCO₃) et recuites sous NH₃. Plus récemment, cette équipe¹³⁰ a reporté des permittivités modérées sur des céramiques SrTaO₂N denses à 71 % : $\epsilon' \sim 100$ avec $\tan\delta < 0,1$ (@ 10kHz, TA). Ces valeurs sont similaires à celles reportées par F. Oehler et al.¹²⁸ sur CaTaO₂N.

Les études sur couches minces perovskites oxynitrures sont rares. Y-I. Kim¹³¹ a publié en 2007 une étude sur des couches minces BaTaO₂N déposées par ablation laser sous une atmosphère N₂/O₂ à partir d'une cible BaTaO₂N. La permittivité des films est presque constante en fréquence avec $\epsilon' \in [200 - 240]$ sur la gamme de fréquence [1 - 100 kHz] ; les pertes $\tan\delta$ augmentent parallèlement de 0,01 à 0,2. Y-I. Kim¹³¹ note que les permittivités des couches BaTaO₂N sont largement inférieures à celles des poudres compactées qu'il avait lui-même mesurées. Dernièrement, Oka et al.¹¹⁸ ont déposé des couches SrTaO₂N par ablation laser assistée par plasma de diazote. Il est reporté une permittivité $\epsilon' \sim 2000$ (@1kHz, TA) pour le film SrTaO₂N avec un comportement ferroélectrique local mis en évidence par Microscopie à Force Atomique (PFM) en mode piezoréponse.

Ce comportement local a également été mis en évidence par S. Kikkawa et al.¹³² sur une céramique oxynitride SrTaO₂N dense à 95 %. Ses travaux montrent une hystérèse du cycle P-E et l'existence de domaines ferroélectriques réversibles. La permittivité associée est $\epsilon' = 750$ avec $\tan\delta = 0,2$ (@ 10kHz, TA).

Le Tableau I-6 résume les différentes valeurs obtenues pour les composés perovskites oxynitrures sous la forme céramique ou film mince.

Composés	Mise en forme	Fréquence (kHz)	Permittivité	Tangentes de pertes
SrTaO ₂ N	Film 288 nm ¹¹⁸	1	>1 800	<0,05
	Film 700 nm ¹³³	10	90	0,1
	Céramique ¹³⁰	10	750	0,2
	Céramique ¹²⁹	1	1 000	0,8
LaTiO ₂ N	Céramique ⁹⁷	100	115	0,17
	Film 300 nm ¹³⁴	100	375	1
	Film 660 nm ²⁸	10	350	0,3
BaTaO ₂ N	Film 600 nm ¹³¹	100	200	0,2
CaTaO ₂ N	Céramique-28°C ¹²⁸	10	80	0,1
	Céramique-197°C ¹²⁸	10	450	1,2
SrNbO ₂ N	Céramique-28°C ¹²⁸	10	25 000	1,2
	Céramique-206°C ¹²⁸	10	55 000	1,8

Tableau I-6 : Valeurs de permittivité et de tangentes de pertes obtenues sur des composés perovskites oxynitrures sous leur forme céramique ou film mince

De nombreuses études ont été menées pour tenter d'expliquer le caractère ferroélectrique et les caractéristiques diélectriques élevées des perovskites oxynitrures.

Notons tout d'abord que la plupart des mailles cristallines des oxynitrures étudiés sont centrosymétriques, ce qui impliquerait que le caractère ferroélectrique de ces matériaux n'est pas de type displacif pur.

Page et al.¹¹³ propose en 2007 l'existence d'un ordre O/N à courte distance. Ces travaux sont confirmés par Y-R. Zhang et al.¹¹⁵, qui ajoutent que la configuration *cis*, thermodynamiquement plus stable, produirait une rotation des octaèdres les uns par rapport aux autres. L'ordre O/N à courte distance allié à une rotation ou un basculement des octaèdres entraînerait des distorsions locales, la création de moments dipolaires et, au final, des permittivités élevées. Il énonce que ce comportement se rapproche de celui observé pour les ferroélectriques relaxeurs constitués de nano-régions polaires.

L'étude de M. Yang et al.¹¹⁶ en 2011 marque un tournant dans l'étude de la corrélation entre structure et propriétés diélectriques des oxynitrures perovskites. La confrontation simulation vs mesures expérimentales sur SrNbO₂N et SrTaO₂N converge vers un modèle O/N de configurations *cis* et *trans* menant à la formation de chaînes -Nb-N- ou -Ta-N- en zigzag, soit ordonnées dans une structure idéale, soit partiellement ou totalement désordonnées dans la structure réelle. M. Yang suggère alors un couplage entre cet ordre anionique et la rotation des octaèdres, donnant naissance à des arrangements ayant un moment dipolaire non nul et des permittivités élevées.

Par calculs DFT¹³⁵ (density functional theory), Oka et al.¹¹⁸ et Vonrüti¹³⁶ proposent, sur films minces, l'existence de nano-domaines ferroélectriques classiques immergés dans une matrice ferroélectrique relaxeur. La ferroélectricité classique proviendrait d'un ordre O/N de type *trans* stabilisé par la contrainte cristallographique (distorsion quadratique de la maille pseudo-cubique) du film épitaxié sur SrTiO₃. Le caractère ferroélectrique relaxeur correspondrait à un ordre O/N de type *cis*, de plus basse énergie.

2.4.2 Nos études des couches minces oxynitrures perovskites

Notre première étude, publiée en 2004, a porté sur le dépôt et la caractérisation de couches minces LaTiO₂N. Le dépôt s'est effectué par pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron. Par la suite, deux types de cibles ont été utilisés pour déposer des couches oxynitrures : soit une cible oxynitride LaTiO₂N, soit une cible oxyde La₂Ti₂O₇. Elles ont toutes deux été pulvérisées sous Ar + N₂^{137,138}.

A l'instar de ce qui a été démontré par nos collègues, notamment S. Ebbinghaus et al.¹³⁹, nos couches LaTiO₂N polycristallines ayant une teneur en azote proche de la stœchiométrie montrent des permittivités élevées, mais avec des pertes également élevées¹⁴⁰, comme on peut le voir sur la Figure I-21 (♦). Par contre, une couche possédant un taux d'azote modéré (Figure I-21, ▲) voit ses pertes diminuées d'au moins un facteur 10. Cette couche a été déposée dans une configuration particulière du magnétron du bâti de pulvérisation, que nous n'avons jamais retrouvée par la suite.

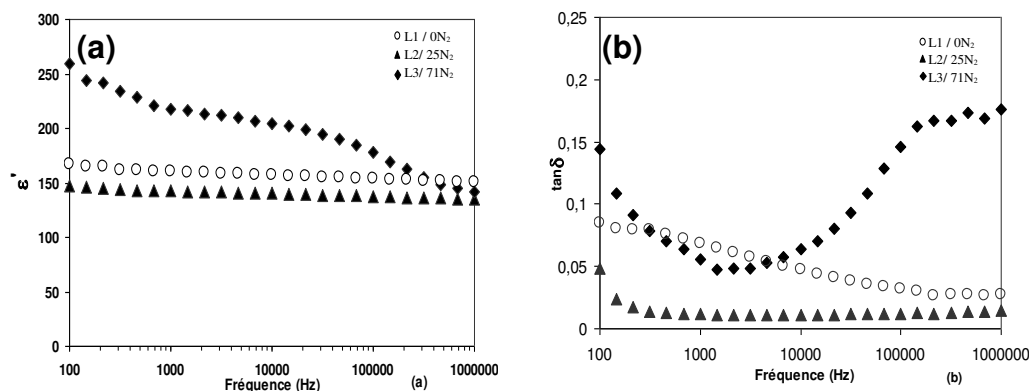


Figure I-21 : Evolution en fonction de la fréquence (a) de la permittivité ϵ' et (b) des tangentes de pertes $\tan\delta$ de couches LaTiO_xN_y déposées sur Nb-SrTiO₃ (001) à partir d'une cible LaTiO₂N¹⁴⁰

L'évolution de la permittivité sous champ d'une couche LaTiO₂N polycristalline a été mesurée²⁸ : elle montre une accordabilité de 57 % du matériau, cependant accompagnée de pertes élevées. Cette accordabilité n'est pas confirmée dans le domaine des hautes fréquences sur un résonateur coplanaire incluant un film oxynitride¹³⁸.

Pour diminuer les pertes diélectriques, des bicouches LaTiO_x/LaTiO₂N ont été déposées¹³⁸ : l'accordabilité en radiofréquences est conservée et les pertes sont diminuées de moitié (Figure I-22).

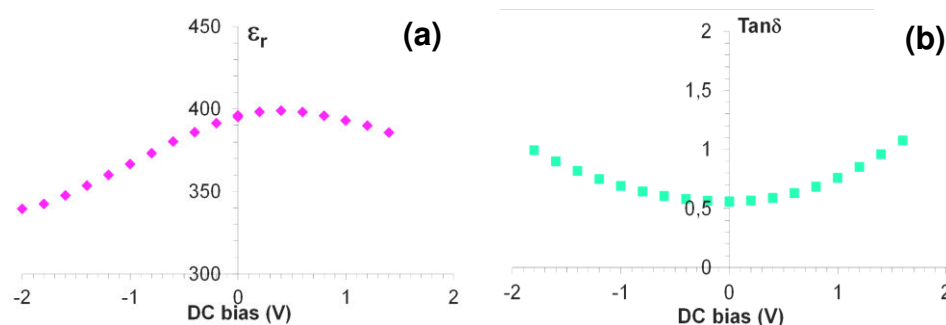


Figure I-22 : Evolution en fonction de la tension continue appliquée (a) de la permittivité ϵ' et (b) des tangentes de pertes $\tan\delta$ de la bicouche LTO-25 déposée sur SrTiO₃:Nb avec la cible La₂Ti₂O₇¹³⁸

En ce qui concerne le composé SrTaO₂N, nous avons mené une étude des propriétés diélectriques en fonction de l'épaisseur des films minces afin de voir si l'état de contrainte d'un film épitaxié pouvait entraîner une ferroélectricité des échantillons, comme Oka et al.¹¹⁸ l'avaient mis en évidence. La Figure I-23 ne montre pas de variation significative de la permittivité en fonction de l'épaisseur ; en particulier, la couche d'épaisseur 30 nm, épitaxiée, ne montre pas de valeur élevée de ϵ' pouvant provenir d'une mise en ordre des atomes d'azote dans la structure perovskite sous l'action de la contrainte induite par l'épitaxie. Un comportement ferroélectrique macroscopique n'a pas non plus été mis en évidence¹³³ (mesures d'accordabilité, Figure I-23.b). A si faible épaisseur, et dans ces conditions de dépôt,

la stabilisation d'une phase oxynitride ABO_2N stœchiométrique (compétition avec la diffusion de l'oxygène du substrat oxyde) n'est pas garantie.

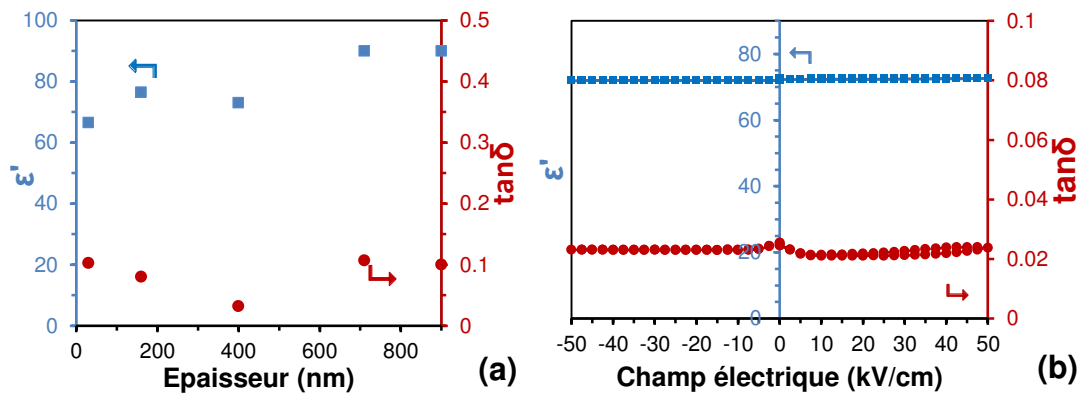


Figure I-23 : (a) Evolution de la permittivité ϵ' et des tangents de pertes $\tan\delta$ en fonction de l'épaisseur des films $SrTaO_2N$ déposés sur substrat $Nb-SrTiO_3(001)$ par pulvérisation cathodique (mesurés @10 kHz, T° ambiante)¹³³

3 PROBLEMATIQUE DE LA THESE

Nous allons maintenant détailler la problématique de la thèse. Tout d'abord, nous exposerons l'application visée à moyen terme, des antennes miniatures et/ou reconfigurables en fréquence. Pour illustrer ce propos, nous donnerons l'exemple de démonstrateurs développés dans l'équipe FunMAT ces dernières années : une antenne miniature à base de films minces diélectriques LTO ($La_2Ti_2O_7$) et une antenne reconfigurable à base de films minces ferroélectriques BST ($Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$). Dans le cadre de ma thèse, je ne développerai pas de démonstrateurs ; seuls les matériaux seront étudiés.

3.1 Application visée à moyen terme : Antennes miniatures et/ou reconfigurables

Les techniques de télécommunications sans fil opèrent dans la gamme fréquentielle des micro-ondes (300 MHz – 300 GHz) (Figure I-24). Ce domaine étant limité, son utilisation est très contrôlée.

Le nombre d'appareils connectés, fixes ou nomades, nécessitant un échange de données via le Cloud est en constante augmentation et on pourrait compter près de 150 milliards d'objets connectés en 2025¹⁴¹. Cet internet des objets (IoT) doit traiter de problématiques très diverses : un simple capteur n'échangera que quelques kbits pour rendre compte de son état alors que d'autres dispositifs devront être associés à des débits d'une autre dimension (flux vidéo). Il faut également tenir compte de la portée d'émission, de la consommation d'énergie, du caractère bidirectionnel ou non de la connectivité

(Cloud ↔ objet) et de la capacité à supporter la mobilité. Pour répondre à ce cahier des charges complexe, de nouvelles technologies (infrastructure réseau et système) se sont développées (WiFi, 4G, LoRa, Sigfox...) en réponse au besoin. Au final, un dispositif complexe utilisera en parallèle différents vecteurs de communication travaillant sur plusieurs bandes de fréquences (Tableau I-7, non exhaustif).

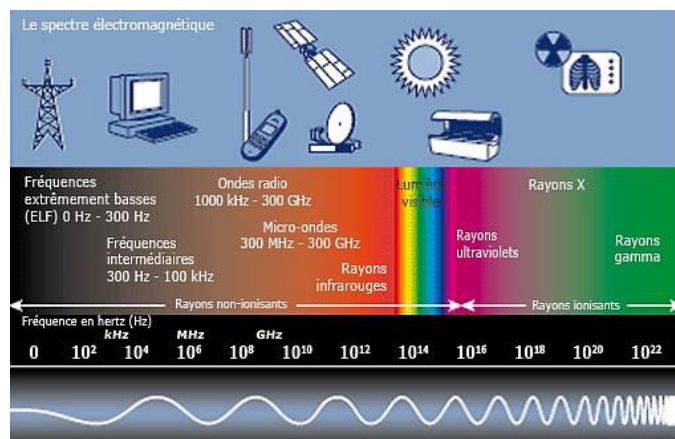


Figure I-24 : Illustration du spectre électromagnétique [Source : bbemg.be]

Technologie	Années	Vitesse	Fréquences	Utilisation
1G	1981	Analogique	850 MHz	Appel analogique
2G GSM	1992	9,05 kbit/s	Bande étroite UL 880-915 MHz DL 921-960 MHz UL 1710-1785 MHz DL 1805-1880 MHz	Echange vocal
WiFi	1997	450 Mbit/s	Large Bande 2400-2446 MHz 5150-5350 MHz 5470-5850 MHz	Données
3G UMTS	2002	384 kbit/s	Large bande 1885-2025 MHz 2110-2200 MHz	Voix + Données
SigFox	2009	100 bps/s	Bande ultra-étroite 868 MHz	Internet des objets
4G lte	2014	3 Gbit/s	Large bande UL 791-821 MHz DL 832-862 MHz UL 2500-2570 MHz DL 2620-2690 MHz	Données
LoRa	2015	50 kbit/s	Bande ultra-étroite 868 MHz	Internet des objets

Tableau I-7 : Réseaux de télécommunication. Les fréquences sont données à titre indicatif et peuvent varier en fonction de la région et du pays. UL : pour l'émission, DL : pour la réception

L'utilisation de diverses bandes de fréquences nécessite couramment l'usage de plusieurs antennes à l'intérieur d'un téléphone, ce qui va à l'encontre de la miniaturisation des systèmes. Deux voies sont alors possibles : soit dédier à chaque fréquence une antenne spécifique et les miniaturiser au mieux, soit en réduire le nombre en utilisant une ou plusieurs antennes reconfigurables en fréquence, c'est-à-dire pouvant fonctionner sur plusieurs bandes de fréquences.

Pour atteindre ce but, il est possible d'intégrer dans la topologie de l'antenne un matériau dont les propriétés mènent à la reconfigurabilité et/ou à la miniaturisation. Dans le premier cas, il est question des matériaux dits agiles dont les propriétés varient par l'application d'une commande extérieure. Il peut s'agir alors de matériaux ferroélectriques puisque leur permittivité varie en fonction d'un champ continu appliqué. Dans le cas de la miniaturisation, des matériaux diélectriques à forte permittivité et à faibles pertes seront recherchés.

D'autres types de matériaux agiles existent pour obtenir une reconfigurabilité. On trouve ainsi des matériaux à transition Isolant-Métal, à l'image du dioxyde de vanadium¹⁴² (VO_2) qui présente une transition de phase réversible entre un état isolant et un état métallique, ou encore des matériaux ferromagnétiques, qui présentent une variation de leur perméabilité en fonction du champ magnétique appliqué. Cependant leur intégration peut s'avérer complexe du fait de l'encombrement du dispositif¹⁴³.

Différentes antennes reconfigurables et/ou miniatures ont été étudiés, tels que les antennes chargées par des capacités discrètes¹⁴⁴, les diodes PIN¹⁴⁵, les MEMS¹⁴⁶⁻¹⁴⁸, cristaux liquides¹⁴⁹⁻¹⁵¹, métamatériaux¹⁵² et ferroélectriques¹⁵³... Dans l'équipe, nous avons réalisé dernièrement des antennes miniatures basées sur des couches minces diélectriques haute permittivité $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ¹⁵⁴ (Figure I-25) et des antennes reconfigurables basées sur des couches minces ferroélectriques $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ¹⁵⁵ (Figure I-26).

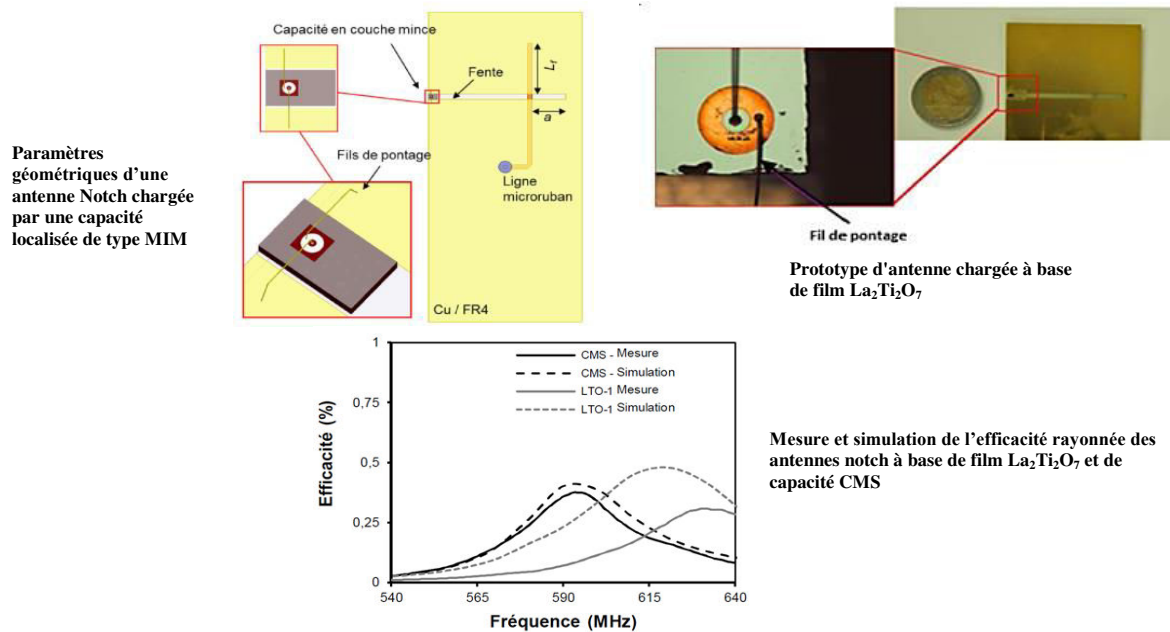


Figure I-25 : Structure d'antenne "notch", Prototype d'antenne, Mesures et simulation de l'efficacité d'antenne chargée par un capacité à base du matériau $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ¹⁵⁴

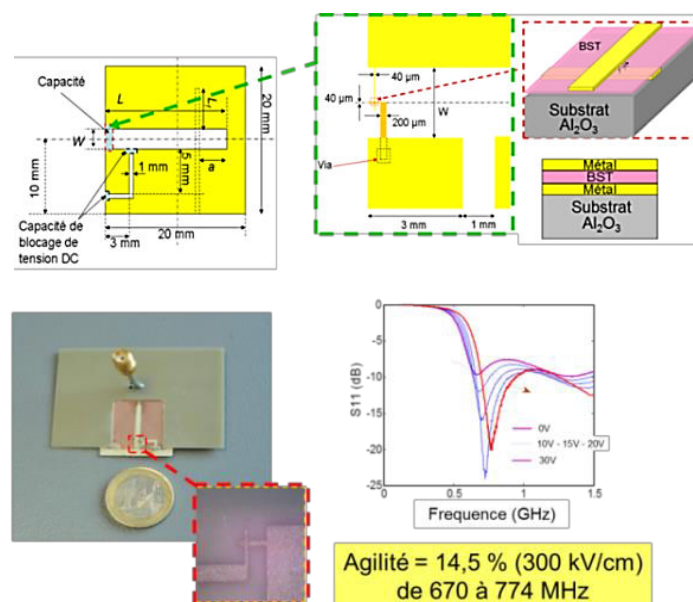


Figure I-26 : Structure d'antenne à capacité localisée, prototype d'antenne et mesures de la fréquence de résonance d'antenne à base du matériau BST¹⁵⁵

3.2 Matériaux étudiés - Objectifs de notre étude

Dans l'équipe FunMAT, notre groupe a initié en 2001 ses travaux de recherche sur les couches minces oxynitrides diélectriques suite aux résultats de la littérature montrant des valeurs de permittivité de plusieurs milliers. Un tel comportement augurait d'un comportement ferroélectrique avec la possibilité de pouvoir faire varier la permittivité sous champ et ouvrirait la voie à la réalisation des dispositifs reconfigurables.

Nos différentes études, exposées rapidement ci-dessus, n'ont pas démontré de comportement ferroélectrique macroscopique des films minces LaTiO_2N et SrTaO_2N . Elles ont malgré tout confirmé leur capacité à absorber les photons visibles et, en collaboration avec l'Université de Tokyo au Japon puis l'Université KAUST en Arabie Saoudite, elles ont donné lieu à des travaux sur leurs performances en tant que photocatalyseur visible pour la décomposition de l'eau^{26,156}.

Notre volonté d'élaborer des matériaux innovants ferroélectriques pour les intégrer dans des dispositifs reconfigurables restant notre principal objectif, la voie Oxyde s'est alors imposée et nous avons travaillé sur des films minces $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ¹³⁴ et $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. Cependant, les couches ne présentaient aucune accordabilité de leur permittivité à température ambiante.

Se basant sur les travaux de Nanamatsu et al.⁹³, datant de plus de 40 ans, nous avons entrepris d'étudier les mélanges $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (STO) - $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LTO). Ces deux composés sont ferroélectriques et présentent des températures de Curie diamétralement opposées avec des valeurs $T_C(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7) = -107^\circ\text{C}$ ⁹³ et $T_C(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7) = 1461^\circ\text{C}$ ⁹⁶. Nanamatsu et al.⁹³ ont démontré la variation de T_C pour la solution solide $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ dont la

composition chimique x était comprise entre 0 et 100 (Figure I-27). Le comportement ferroélectrique des deux parents STO et LTO a été prouvé par mesures P-E, mais aucune donnée n'était reportée pour les autres compositions de la solution solide. A notre connaissance, aucune autre étude n'a été publiée depuis sur cette famille perovskite ; des travaux ont été reportés sur d'autres systèmes perovskites en feuillets tels $(\text{Sr,Ca})_2(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_7$ ¹⁵⁷ et $\text{Sr}_2(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_7$ ¹⁵⁸ en monocristaux, céramiques et films minces.

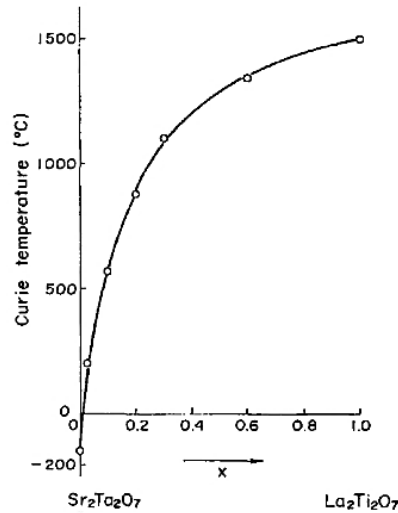


Figure I-27 : Température de Curie en fonction de la composition de la solution solide $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{1-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ ⁹³

Le but de la présente thèse est de réexaminer le système $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$, en synthétisant les matériaux sous forme de céramiques et en procédant à leur caractérisation diélectrique et ferroélectrique complète dans la gamme des radiofréquences et hyperfréquences, en incluant pour la première fois des mesures ϵ'' -E pour examiner l'accordabilité des matériaux. Nous traiterons des composés ayant une composition x allant de 0 à 5 ; notre but est de déterminer quelle(s) composition(s) condui(en)t à une valeur de T_C proche de la température ambiante afin de bénéficier d'une accordabilité maximale.

Notre étude s'étendra alors à la synthèse de ces matériaux sous forme de couches minces afin de pouvoir procéder plus facilement à une intégration dans des dispositifs miniatures et nomades.

Fort de notre expérience du dépôt de couches minces LaTiO_2N (LTON) et SrTaO_2N (STON), nous procéderons également au dépôt de couches minces oxynitrures STLTON pour déterminer si ces composés sont ferroélectriques. Nous verrons par la suite que cette voie de synthèse associée à des recuits sous air peut être une alternative au dépôt direct des couches oxydes sous atmosphère $\text{Ar} + \text{O}_2$. Nous examinerons également des films STON pour une application en photocatalyse sous lumière visible.

Ces parties vont maintenant être détaillées dans les Chapitres II, III et IV.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Jemli, K. Synthèse et auto-assemblage de molécules de pérovskite pour la photonique et le marquage. phdthesis, Université Paris-Saclay, 2016.
- (2) Green, M. A.; Ho-Baillie, A.; Snaith, H. J. The Emergence of Perovskite Solar Cells. *Nature Photonics* **2014**, 8 (7), 506–514.
- (3) Kobayashi, K.-I.; Kimura, T.; Sawada, H.; Terakura, K.; Tokura, Y. Room-Temperature Magnetoresistance in an Oxide Material with an Ordered Double-Perovskite Structure. *Nature* **1998**, 395 (6703), 677–680.
- (4) Moritomo, Y.; Asamitsu, A.; Kuwahara, H.; Tokura, Y. Giant Magnetoresistance of Manganese Oxides with a Layered Perovskite Structure. *Nature* **1996**, 380 (6570), 141–144.
- (5) Akkerman, Q. A.; D’Innocenzo, V.; Accornero, S.; Scarpellini, A.; Petrozza, A.; Prato, M.; Manna, L. Tuning the Optical Properties of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals by Anion Exchange Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (32), 10276–10281.
- (6) Shukla, R.; Patwe, S. J.; Deshpande, S. K.; Achary, S. N.; Krishna, P. S. R.; Shinde, A. B.; Gopalakrishnan, J.; Tyagi, A. K. Structural Manipulation and Tailoring of Dielectric Properties in $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_x\text{O}_3$ Perovskites: Design of New Lead Free Relaxors. *Scientific Reports* **2016**, 6, 23400.
- (7) Wang, W.; Tadé, M. O.; Shao, Z. Research Progress of Perovskite Materials in Photocatalysis- and Photovoltaics-Related Energy Conversion and Environmental Treatment. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44 (15), 5371–5408.
- (8) Imanieh, M. H.; Rad, M. H.; Nadarajah, A.; González-Platas, J.; Rivera-López, F.; Martín, I. R. Novel Perovskite Ceramics for Chemical Looping Combustion Application. *Journal of CO₂ Utilization* **2016**, 13, 95–104.
- (9) Dawson, J. A.; Sinclair, D. C.; Harding, J. H.; Freeman, C. L. A-Site Strain and Displacement in $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ and $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ and the Consequences for the Curie Temperature. *Chem. Mater.* **2014**, 26 (21), 6104–6112.
- (10) Kawashima, K.; Hojamberdiev, M.; Stabler, C.; Vrankovic, D.; Yubuta, K.; Riedel, R.; Domen, K.; Teshima, K. Perovskite $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{W}_{1-y}\text{Ta}_y(\text{O},\text{N})_3$: Synthesis by Thermal Ammonolysis and Photocatalytic Oxygen Evolution under Visible Light. *Mater Renew Sustain Energy* **2017**, 6 (2), 10.
- (11) Kakimoto, K.; Masuda, I.; Ohsato, H. Lead-Free KNbO_3 Piezoceramics Synthesized by Pressure-Less Sintering. *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, 25 (12), 2719–2722.
- (12) Yin, W.-J.; Shi, T.; Yan, Y. Unusual Defect Physics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cell Absorber. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, 104 (6), 063903.
- (13) Dwivedi, V. K. Fabrication and Ferroelectric Properties of BaTiO_3 Thin Films Deposited on Silicon Substrate Using PLD. *Materials Today: Proceedings* **2018**, 5 (3, Part 1), 9132–9137.
- (14) Wang, J.; Zhang, T.; Xiang, J.; Zhang, B. High-Tunability and Low-Leakage Current of the Polycrystalline Compositionally Graded $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ Thin Films Derived by a Sol–Gel Process. *Materials Chemistry and Physics* **2008**, 108 (2), 445–448.
- (15) Umer, M.; Irfan, A.; Mahboob, M.; Ali, S.; Rani, M.; Azam, S.; Khan, S.; Irfan, M.; Kityk, I. V. Specific Thermoelectric Features of Novel $\text{CaPd}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ (B = Ti, V) Perovskites Following DFT Calculations. *Physica B: Condensed Matter* **2018**.
- (16) Retuerto, M.; Pereira, A. G.; Pérez-Alonso, F. J.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G.; Alonso, J. A.; Fernández-Díaz, M. T.; Pascual, L.; Rojas, S. Structural Effects of

- LaNiO₃ as Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *203*, 363–371.
- (17) Jung, M.-C.; Lee, K.-W.; Pickett, W. E. Perovskite ThTaN₃: A Large-Thermopower Topological Crystalline Insulator. *Phys. Rev. B* **2018**, *97* (12), 121104.
- (18) Oomen, E. W. J. L.; Smit, W. M. A.; Blasse, G. The Luminescence of Cs₂NaSbCl₆ AND Cs₂NaSbBr₆: A Transition from a Localized to a Delocalized Excited State. *Chemical Physics Letters* **1987**.
- (19) Zhao, Y.-Q.; Wu, L.-J.; Liu, B.; Wang, L.-Z.; He, P.-B.; Cai, M.-Q. Tuning Superior Solar Cell Performance of Carrier Mobility and Absorption in Perovskite CH₃NH₃GeCl₃: A Density Functional Calculations. *Journal of Power Sources* **2016**, *313*, 96–103.
- (20) Tang, Q.; Shen, J.; Zhou, W.; Liu, J.; Liu, Z.; Qian, Y. Fabrication, Structure and Magnetic Properties of Fluoroperovskite KMnF₃ Nanostructures. *Inorganic Chemistry Communications* **2004**, *7* (2), 283–285.
- (21) Coşkun, M.; Polat, Ö.; Coşkun, F. M.; Durmuş, Z.; Çağlar, M.; Türüt, A. Frequency and Temperature Dependent Electrical and Dielectric Properties of LaCrO₃ and Ir Doped LaCrO₃ Perovskite Compounds. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, *740*, 1012–1023.
- (22) Hoat, D. M.; Silva, J. F. R.; Blas, A. M. First Principles Study of Structural, Electronic and Optical Properties of Perovskites CaZrO₃ and CaHfO₃ in Cubic Phase. *Solid State Communications* **2018**, *275*, 29–34.
- (23) Ferreyra, C.; Guller, F.; Marchini, F.; Lüders, U.; Albornoz, C.; Leyva, A. G.; Williams, F. J.; Llois, A. M.; Vildosola, V.; Rubi, D. Tuning the Electronic Properties at the Surface of BaBiO₃ Thin Films. *AIP Advances* **2016**, *6* (6), 065310.
- (24) Sleight, A. W. AgSbO₃: Chemical Characterization and Structural Considerations. *Materials Research Bulletin* **1969**, *4* (6), 377–380.
- (25) Candan, A.; Kurban, M. Electronic Structure, Elastic and Phonon Properties of Perovskite-Type Hydrides MgXH₃ (X = Fe, Co) for Hydrogen Storage. *Solid State Communications* **2018**, *281*, 38–43.
- (26) Ziani, A.; Le Paven, C.; Le Gendre, L.; Marlec, F.; Benzerga, R.; Tessier, F.; Cheviré, F.; Hedhili, M. N.; Garcia-Esparza, A. T.; Melissen, S.; et al. Photophysical Properties of SrTaO₂N Thin Films and Influence of Anion Ordering: A Joint Theoretical and Experimental Investigation. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (9), 3989–3998.
- (27) Oleaga, A.; Salazar, A.; Skrzypek, D. Critical Behaviour of Magnetic Transitions in KCoF₃ and KNiF₃ Perovskites. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *629*, 178–183.
- (28) Fasquelle, D.; Ziani, A.; Le Paven-Thivet, C.; Le Gendre, L.; Carru, J. C. High Electric Tunability on Oxynitride Perovskite LaTiO₂N Thin Films. *Materials Letters* **2011**, *65* (19), 3102–3104.
- (29) Bennett, J. W.; Grinberg, I.; Rappe, A. M. Effect of Substituting of S for O: The Sulfide Perovskite BaZrS₃ Investigated with Density Functional Theory. *Phys. Rev. B* **2009**, *79* (23), 235115.
- (30) Sun, Y.-Y.; Agiorgousis, M. L.; Zhang, P.; Zhang, S. Chalcogenide Perovskites for Photovoltaics. *Nano Lett.* **2015**, *15* (1), 581–585.
- (31) Dang, Y.; Zhong, C.; Zhang, G.; Ju, D.; Wang, L.; Xia, S.; Xia, H.; Tao, X. Crystallographic Investigations into Properties of Acentric Hybrid Perovskite Single Crystals NH(CH₃)₃SnX₃ (X = Cl, Br). *Chem. Mater.* **2016**, *28* (19), 6968–6974.
- (32) Goldschmidt, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* **1926**, *14* (21), 477–485.
- (33) Philipp, J. B.; Majewski, P.; Alff, L.; Erb, A.; Gross, R.; Graf, T.; Brandt, M. S.; Simon, J.; Walther, T.; Mader, W.; et al. Structural and Doping Effects in the Half-

- Metallic Double Perovskite A_2CrWO_6 ($A = Sr, Ba, \text{ and } Ca$). *Phys. Rev. B* **2003**, *68* (14), 144431.
- (34) Goodenough, J. B.; Gräper, W.; Holtzberg, F.; Huber, D. L.; Lefever, R. A.; Longo, J. M.; McGuire, T. R.; Methfessel, S. *Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds*; Condensed Matter; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1970.
- (35) Jurca, C. B. Synthèse et caractérisation de pérovskites doubles magnétorésistives dérivées de Sr_2FeMoO_6 . phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2004.
- (36) Retuerto, M.; Martínez-Lope, M. J.; García-Hernández, M.; Alonso, J. A. High-Pressure Synthesis of the Double Perovskite Sr_2FeMoO_6 : Increment of the Cationic Ordering and Enhanced Magnetic Properties. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21* (18), 186003.
- (37) Tomioka, Y.; Okuda, T.; Okimoto, Y.; Kumai, R.; Kobayashi, K.-I.; Tokura, Y. Magnetic and Electronic Properties of a Single Crystal of Ordered Double Perovskite Sr_2FeMoO_6 . *Phys. Rev. B* **2000**, *61* (1), 422–427.
- (38) Retuerto, M.; Jiménez-Villacorta, F.; Martínez-Lope, M. J.; Huttel, Y.; Roman, E.; Fernández-Díaz, M. T.; Alonso, J. A. Study of the Valence State and Electronic Structure in Sr_2FeMO_6 ($M = W, Mo, Re \text{ and } Sb$) Double Perovskites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (41), 13616–13625.
- (39) Volonakis, G.; Haghighirad, A. A.; Milot, R. L.; Sio, W. H.; Filip, M. R.; Wenger, B.; Johnston, M. B.; Herz, L. M.; Snaith, H. J.; Giustino, F. $Cs_2InAgCl_6$: A New Lead-Free Halide Double Perovskite with Direct Band Gap. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (4), 772–778.
- (40) Slavney, A. H.; Hu, T.; Lindenberg, A. M.; Karunadasa, H. I. A Bismuth-Halide Double Perovskite with Long Carrier Recombination Lifetime for Photovoltaic Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (7), 2138–2141.
- (41) Paul, A. K.; Reehuis, M.; Ksenofontov, V.; Yan, B.; Hoser, A.; Többens, D. M.; Abdala, P. M.; Adler, P.; Jansen, M.; Felser, C. Lattice Instability and Competing Spin Structures in the Double Perovskite Insulator Sr_2FeOsO_6 . *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111* (16), 167205.
- (42) Castelli, I. E.; García-Lastra, J. M.; Hüser, F.; Thygesen, K. S.; Jacobsen, K. W. Stability and Bandgaps of Layered Perovskites for One- and Two-Photon Water Splitting. *New J. Phys.* **2013**, *15* (10), 105026.
- (43) Lichtenberg, F. The Story of Sr_2RuO_4 . *Progress in Solid State Chemistry* **2002**, *30* (3), 103–131.
- (44) Grigera, S. A.; Perry, R. S.; Schofield, A. J.; Chiao, M.; Julian, S. R.; Lonzarich, G. G.; Ikeda, S. I.; Maeno, Y.; Millis, A. J.; Mackenzie, A. P. Magnetic Field-Tuned Quantum Criticality in the Metallic Ruthenate $Sr_3Ru_2O_7$. *Science* **2001**, *294* (5541), 329–332.
- (45) Tailor, H. N. Synthesis and Characterization of Complex Perovskite Solid Solutions. Thesis, Department of Chemistry - Simon Fraser University, 2010.
- (46) Boucher, E. *Elaboration et Caractérisation de Céramiques PZT Bi-Substituées et Modélisation Non-Linéaire de Leur Comportement En Contrainte et En Champ Électrique*; Lyon, INSA, 2002.
- (47) Yamamoto, T. Ferroelectric Properties of the $PbZrO_3$ – $PbTiO_3$ System. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *35* (9S), 5104.
- (48) Chen, G.; Wang, X.; Lin, J.; Yang, W.; Li, D.; Ding, W.; Li, H. Improvement of Dielectric Performance and Temperature-Dependent Behavior of Polyvinylidene Fluoride Composite with $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3@Ag$ Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (28), 15028–15035.
- (49) Yang, H.; Lin, Y.; Zhu, J.; Wang, F. An Efficient Approach for Direct Synthesis of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Powders. *Powder Technology* **2009**, *196* (2), 233–236.

- (50) Voigt, W. *Lehrbuch der kristallphysik (mit ausschluss der kristalloptik)*; Leipzig, Berlin, B.G. Teubner, 1910.
- (51) Badr, A. M.; Elshaikh, H. A.; Ashraf, I. M. Impacts of Temperature and Frequency on the Dielectric Properties for Insight into the Nature of the Charge Transports in the Tl_2S Layered Single Crystals. *Journal of Modern Physics* **2011**, 2011.
- (52) Valdez-Nava, Z.; Guillemet-Fritsch, S.; Tenailleau, C.; Lebey, T.; Durand, B.; Chane-Ching, J. Y. Colossal Dielectric Permittivity of $BaTiO_3$ -Based Nanocrystalline Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering. *J Electroceram* **2009**, 22 (1–3), 238–244.
- (53) Zhang, R.-F.; Deng, C.-Y.; Ren, L.; Li, Z.; Zhou, J.-P. The Giant Dielectric Constant and High Initial Permeability of $BaTiO_3$ - $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ Composite Ceramics. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2013**, 2 (9), N165–N168.
- (54) Peng, Z.; Liang, P.; Wang, X.; Peng, H.; Chen, X.; Yang, Z.; Chao, X. Fabrication and Characterization of $CdCu_3Ti_4O_{12}$ Ceramics with Colossal Permittivity and Low Dielectric Loss. *Materials Letters* **2018**, 210, 301–304.
- (55) Gao, J.; Hu, X.; Wang, Y.; Liu, Y.; Zhang, L.; Ke, X.; Zhong, L.; Zhao, H.; Ren, X. Understanding the Mechanism of Large Dielectric Response in Pb-Free $(1-x)Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3-x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ Ferroelectric Ceramics. *Acta Materialia* **2017**, 125, 177–186.
- (56) Guillemet-Fritsch, S.; Lebey, T.; Boulos, M.; Durand, B. Dielectric Properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ Based Multiphased Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **2006**, 26 (7), 1245–1257.
- (57) Pontes, F. M.; Leite, E. R.; Pontes, D. S. L.; Longo, E.; Santos, E. M. S.; Mergulhão, S.; Pizani, P. S.; Jr, F. L.; Boschi, T. M.; Varela, J. A. Ferroelectric and Optical Properties of $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ Thin Film. *Journal of Applied Physics* **2002**, 91 (9), 5972.
- (58) Wang Tong; Jin Li; Li Chunchun; Hu Qingyuan; Wei Xiaoyong; Lupascu D. Relaxor Ferroelectric $BaTiO_3$ - $Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ Ceramics for Energy Storage Application. *Journal of the American Ceramic Society* **2014**, 98 (2), 559–566.
- (59) Borderon, C. *Développement et Étude Des Matériaux Ferroélectriques Accordables En Vue d'une Application Pour Les Antennes Intelligentes*; Nantes, 2008.
- (60) Tybell, T.; Paruch, P.; Giamarchi, T.; Triscone, J.-M. Domain Wall Creep in Epitaxial Ferroelectric $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ Thin Films. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89 (9), 097601.
- (61) Placeres-Jiménez, R.; Rino, J. P.; Eiras, J. A. Modeling Ferroelectric Permittivity Dependence on Electric Field and Estimation of the Intrinsic and Extrinsic Contributions. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2015**, 48 (3), 035304.
- (62) Varault, S. *Modélisation et Études Expérimentales de Structures à Bande Interdite Électromagnétique Reconfigurables Intégrant Des Capillaires Plasmas Pour Applications Micro-Ondes*; Toulouse 3, 2011.
- (63) Pan, M. J.; Randall, C. A. A Brief Introduction to Ceramic Capacitors. *IEEE Electrical Insulation Magazine* **2010**, 26 (3), 44–50.
- (64) Ptak, M.; Mączka, M.; Gaḡor, A.; Sieradzki, A.; Stroppa, A.; Sante, D. D.; Perez-Mato, J. M.; Macalik, L. Experimental and Theoretical Studies of Structural Phase Transition in a Novel Polar Perovskite-like $[C_2H_5NH_3][Na_{0.5}Fe_{0.5}(HCOO)_3]$ Formate. *Dalton Trans.* **2016**, 45 (6), 2574–2583.
- (65) Laulhé, C. Structure locale dans un ferroélectrique relaxeur : $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$. phdthesis, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2007.
- (66) Lee, S.-G.; Monteiro, R. G.; Feigelson, R. S.; Lee, H. S.; Lee, M.; Park, S.-E. Growth and Electrostrictive Properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Crystals. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74 (7), 1030–1032.
- (67) Sun, E.; Cao, W. Relaxor-Based Ferroelectric Single Crystals: Growth, Domain Engineering, Characterization and Applications. *Progress in Materials Science* **2014**, 65, 124–210.

- (68) Rouffaud, R.; Granger, C.; Hladky-Hennion, A.-C.; Thi, M. P.; Levassort, F. Tonpiliz Underwater Acoustic Transducer Integrating Lead-Free Piezoelectric Material. *Physics Procedia* **2015**, *70*, 997–1001.
- (69) Trolrier-McKinstry, S.; Muralt, P. Thin Film Piezoelectrics for MEMS. *Journal of Electroceramics* **2004**, *12* (1–2), 7–17.
- (70) PAPET, P. Matériaux piézoélectriques : les céramiques oxydes à base de métaux de transition. **2012**, 34.
- (71) Saito, Y.; Takao, H.; Tani, T.; Nonoyama, T.; Takatori, K.; Homma, T.; Nagaya, T.; Nakamura, M. Lead-Free Piezoceramics. *Nature* **2004**, *432* (7013), 84–87.
- (72) Cissé, F.; Castel, X.; Sauleau, R.; Benzerga, R.; Députier, S.; Bouquet, V.; Guilloux-Viry, M. A Twofold Approach in Loss Reduction of $\text{KTA}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ Ferroelectric Layers for Low Loss Tunable Devices at Microwaves. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* **2018**, *PP* (99), 1–1.
- (73) Hadni, A.; Henninger, Y.; Thomas, R.; Vergnat, P.; Wyncke, B. Sur Les Propriétés Pyroélectriques de Quelques Matériaux et Leur Application à La Détection de l'infrarouge. *Journal de Physique* **1965**, *26* (6), 345–360.
- (74) Yun, J.; Song, M. H. Detecting Direction of Movement Using Pyroelectric Infrared Sensors. *IEEE Sensors Journal* **2014**, *14* (5), 1482–1489.
- (75) Schreiter, M.; Gabl, R.; Lerchner, J.; Hohlfeld, C.; Delan, A.; Wolf, G.; Blüher, A.; Katzschner, B.; Mertig, M.; Pompe, W. Functionalized Pyroelectric Sensors for Gas Detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2006**, *119* (1), 255–261.
- (76) Leroy, F.; Rousseau, A.; Payan, S.; Dogheche, E.; Jenkins, D.; Decoster, D.; Maglione, M. Guided-Wave Electro-Optic Characterization of BaTiO_3 Thin Films Using the Prism Coupling Technique. *Opt. Lett., OL* **2013**, *38* (7), 1037–1039.
- (77) Meng, X. Y.; Wang, Z. Z.; Zhu, Y.; Chen, C. T. Mechanism of the Electro-Optic Effect in the Perovskite-Type Ferroelectric KNbO_3 and LiNbO_3 . *Journal of Applied Physics* **2007**, *101*, 103506–103506–6.
- (78) Dimos, D.; Mueller, C. H. Perovskite Thin Films for High-Frequency Capacitor Applications. *Annual Review of Materials Science* **1998**, *28* (1), 397–419.
- (79) Funakubo, H.; Okamoto, S.; Yokoyama, S.; Okamoto, S.; Kimura, J.; Uchida, H. Orientation and Film Thickness Dependencies of (100)- and (111)-Oriented Epitaxial $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Films Grown by Metal Organic Chemical Vapor Deposition. *Journal of Materiomics* **2015**, *1* (3), 188–195.
- (80) Shi, C.; Meidong, L.; Churong, L.; Yike, Z.; Da Costa, J. Investigation of Crystallographic and Pyroelectric Properties of Lead-Based Perovskite-Type Structure Ferroelectric Thin Films. *Thin Solid Films* **2000**, *375* (1), 288–291.
- (81) Bai, Y.; Siponkoski, T.; Peräntie, J.; Jantunen, H.; Juuti, J. Ferroelectric, Pyroelectric, and Piezoelectric Properties of a Photovoltaic Perovskite Oxide. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *110* (6), 063903.
- (82) Uchino, K.; Nomura, S.; Cross, L. E.; Newnham, R. E.; Jang, S. J. Electrostrictive Effect in Perovskites and Its Transducer Applications. *J Mater Sci* **1981**, *16* (3), 569–578.
- (83) Shenck, N. S.; Paradiso, J. A. Energy Scavenging with Shoe-Mounted Piezoelectrics. *IEEE Micro* **2001**, *21* (3), 30–42.
- (84) Wang, L.-P.; Wolf, R. A.; Wang, Y.; Deng, K. K.; Zou, L.; Davis, R. J.; Trolrier-McKinstry, S. Design, Fabrication, and Measurement of High-Sensitivity Piezoelectric Microelectromechanical Systems Accelerometers. *Journal of Microelectromechanical Systems* **2003**, *12* (4), 433–439.
- (85) Noginov, M. A.; Noginova, N.; Curley, M.; Kukhtarev, N.; Caulfield, H. J.; Venkateswarlu, P.; Loutts, G. B. Optical Characterization of Mn:YAlO_3 : Material for Holographic Recording and Data Storage. *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB* **1998**, *15* (5), 1463–1468.

- (86) Kingon, A. I.; Streiffer, S. K.; Basceri, C.; Summerfelt, S. R. High-Permittivity Perovskite Thin Films for Dynamic Random-Access Memories. *MRS Bulletin* **1996**, 21 (7), 46–52.
- (87) Yeh, C.-P.; Lisker, M.; Kalkofen, B.; Burte, E. P. Fabrication and Investigation of Three-Dimensional Ferroelectric Capacitors for the Application of FeRAM. *AIP Advances* **2016**, 6 (3), 035128.
- (88) Qazi, M.; Amerasekera, A.; Chandrakasan, A. P. A 3.4-PJ FeRAM-Enabled D Flip-Flop in 0.13- “MU” CMOS for Nonvolatile Processing in Digital Systems. *IEEE Journal of Solid-State Circuits* **2014**, 49 (1), 202–211.
- (89) Tagantsev, A. K.; Sherman, V. O.; Astafiev, K. F.; Venkatesh, J.; Setter, N. Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications. *Journal of Electroceramics* **11** (1–2), 5–66.
- (90) Mao, Y.; Zhou, H.; Wong, S. S. Synthesis, Properties, and Applications of Perovskite-Phase Metal Oxide Nanostructures. 8.
- (91) Nanot, M.; Queyroux, F.; Gilles, J.-C.; Portier, R. Phases $A_nB_nO_{3n+2}$ Des Systèmes $La_2Ti_2O_7$ - $CaTiO_3$, $Nd_2Ti_2O_7$ - $CaTiO_3$ et $Ca_2Nb_2O_7$ - $CaTiO_3$. II. Nouvelles Caractéristiques Cristallographiques et Interprétation Du Maillage Révélé Par Microscopie Électronique. *Journal of Solid State Chemistry* **1981**, 38 (1), 74–81.
- (92) Lichtenberg, F.; Herrnberger, A.; Wiedenmann, K.; Mannhart, J. Synthesis of Perovskite-Related Layered $A_nB_nO_{3n+2}$ = ABOX Type Niobates and Titanates and Study of Their Structural, Electric and Magnetic Properties. *Progress in Solid State Chemistry* **2001**, 29 (1–2), 1–70.
- (93) Nanamatsu, S.; Kimura, M.; Doi, K.; Matsushita, S.; Yamada, N. A New Ferroelectric: $La_2Ti_2O_7$. *Ferroelectrics* **1974**, 8 (1), 511–513.
- (94) Hushur, A.; Shabbir, G.; Ko, J.-H.; Kojima, S. The Phase Transitions of Ferroelectric $Sr_2Ta_2O_7$ Crystals by MDSC, Brillouin and Dielectric Spectroscopy. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2004**, 37 (7), 1127.
- (95) Ito, K.; Toya, T.; Ohi, K. Dielectric and Piezoelectric Anomalies around Ferroelectric Transition in $Sr_2Ta_2O_7$. *Ferroelectrics* **1995**, 168 (1), 161–167.
- (96) Yan, H.; Ning, H.; Kan, Y.; Wang, P.; Reece, M. J. Piezoelectric Ceramics with Super-High Curie Points. *Journal of the American Ceramic Society* **2009**, 92 (10), 2270–2275.
- (97) Ahchawarattaworn, J.; Thompson, D. P.; Azough, F.; Freer, R. Synthesis and Dielectric Properties of Thin-Layered (La,Nd)TiO₂N Perovskites. *Journal of Ceramic Science and Technology* **2016**, 7 (1), 39–46.
- (98) Gao, Z. P.; Yan, H. X.; Ning, H. P.; Reece, M. J. Ferroelectricity of $Pr_2Ti_2O_7$ Ceramics with Super High Curie Point. *Advances in Applied Ceramics* **2013**, 112 (2), 69–74.
- (99) Patwe, S. J.; Katari, V.; Salke, N. P.; Deshpande, S. K.; Rao, R.; Gupta, M. K.; Mittal, R.; Achary, S. N.; Tyagi, A. K. Structural and Electrical Properties of Layered Perovskite Type $Pr_2Ti_2O_7$: Experimental and Theoretical Investigations. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3 (17), 4570–4584.
- (100) Akishige, Y.; Shigematsu, H.; Tojo, T.; Kawaji, H.; Atake, T. Specific Heat on $Sr_2Nb_2O_7$ and $Sr_2Ta_2O_7$. *J Therm Anal Calorim* **2005**, 81 (3), 537–540.
- (101) Ning, H.; Yan, H.; Reece, M. J. Piezoelectric Strontium Niobate and Calcium Niobate Ceramics with Super-High Curie Points. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, 93 (5), 1409–1413.
- (102) Gao, Z.; Lu, C.; Wang, Y.; Yang, S.; Yu, Y.; He, H. Super Stable Ferroelectrics with High Curie Point. *Sci Rep* **2016**, 6.
- (103) Kimura, M.; Nanamatsu, S.; Doi, K.; Matsushita, S.; Takahashi, M. Electrooptic and Piezoelectric Properties of $La_2Ti_2O_7$ Single Crystal. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1972**, 11 (6), 904.

- (104) Scheunemann, K.; Müller-Buschbaum, H. K. Zur Kristallstruktur von $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1975**, *37* (9), 1879–1881.
- (105) Zhang, F. X.; Lian, J.; Becker, U.; Ewing, R. C.; Wang, L. M.; Hu, J.; Saxena, S. K. Structural Change of Layered Perovskite $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ at High Pressures. *Journal of Solid State Chemistry* **2007**, *180* (2), 571–576.
- (106) Fasquelle, D.; Carru, J. C.; Le Gendre, L.; Le Paven, C.; Pinel, J.; Cheviré, F.; Tessier, F.; Marchand, R. Lanthanum Titanate Ceramics: Electrical Characterizations in Large Temperature and Frequency Ranges. *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, *25* (12), 2085–2088.
- (107) Ohsato, H. Microwave Dielectrics with Perovskite-Type Structure. *Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications* **2016**.
- (108) Ishizawa, N.; Marumo, F.; Iwai, S. Compounds with Perovskite-Type Slabs. IV. Ferroelectric Phase Transitions in $\text{Sr}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ ($x \approx 0.12$) and $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. *Acta Cryst B, Acta Cryst Sect B, Acta Crystallogr B, Acta Crystallogr Sect B, Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem, Acta Crystallogr Sect B Struct Crystallogr Cryst Chem* **1981**, *37* (1), 26–31.
- (109) Ishizawa, N.; Marumo, F.; Kawamura, T.; Kimura, M. Compounds with Perovskite-Type Slabs. II. The Crystal Structure of $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. *Acta Crystallographica Section B* **1976**, *32* (9), 2564–2566.
- (110) Ebbinghaus, S. G.; Aguiar, R.; Weidenkaff, A.; Gsell, S.; Reller, A. Topotactical Growth of Thick Perovskite Oxynitride Layers by Nitridation of Single Crystalline Oxides. *Solid State Sciences* **2008**, *10* (6), 709–716.
- (111) Marchand, R.; Pors, F.; Laurent, Y.; Regreny, O.; Lostec, J.; Haussonne, J. M. Perovskites Oxynitridées Utilisées En Tant Que Matériaux Diélectriques. *Le Journal de Physique Colloques* **1986**, *47* (C1), C1-901-C1-905.
- (112) Fang, C. M.; de Wijs, G. A.; Orhan, E.; de With, G.; de Groot, R. A.; Hintzen, H. T.; Marchand, R. Local Structure and Electronic Properties of BaTaO_2N with Perovskite-Type Structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2003**, *64* (2), 281–286.
- (113) Page, K.; Stoltzfus, M. W.; Kim, Y.-I.; Proffen, T.; Woodward, P. M.; Cheetham, A. K.; Seshadri, R. Local Atomic Ordering in BaTaO_2N Studied by Neutron Pair Distribution Function Analysis and Density Functional Theory. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (16), 4037–4042.
- (114) Wolff, H.; Dronskowski, R. First-Principles and Molecular-Dynamics Study of Structure and Bonding in Perovskite-Type Oxynitrides ABO_2N (A = Ca, Sr, Ba; B = Ta, Nb). *J Comput Chem* **2008**, *29* (13), 2260–2267.
- (115) Zhang, Y.-R.; Motohashi, T.; Masubuchi, Y.; Kikkawa, S. Local Anionic Ordering and Anisotropic Displacement in Dielectric Perovskite SrTaO_2N . *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2011**, *119* (1391), 581–586.
- (116) Yang, M.; Oró-Solé, J.; Rodgers, J. A.; Jorge, A. B.; Fuertes, A.; Attfield, J. P. Anion Order in Perovskite Oxynitrides. *Nat Chem* **2011**, *3* (1), 47–52.
- (117) Li, W.; Ionescu, E.; Riedel, R.; Gurlo, A. Can We Predict the Formability of Perovskite Oxynitrides from Tolerance and Octahedral Factors? *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (39), 12239–12245.
- (118) Oka, D.; Hirose, Y.; Kamisaka, H.; Fukumura, T.; Sasa, K.; Ishii, S.; Matsuzaki, H.; Sato, Y.; Ikuhara, Y.; Hasegawa, T. Possible Ferroelectricity in Perovskite Oxynitride SrTaO_2N Epitaxial Thin Films. *Scientific Reports* **2014**, *4*, 4987.
- (119) Liu, P.; Nisar, J.; Ahuja, R.; Pathak, B. Layered Perovskite $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ for Visible Light Photocatalysis: A First Principles Study. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (10), 5043–5050.
- (120) Wang, X.; Huang, H.; Zhao, M.; Hao, W.; Li, Z.; Zou, Z. Oxygen-Impurity-Induced Direct–Indirect Band Gap in Perovskite SrTaO_2N . *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (12), 6864–6867.

- (121) Kudo, A.; Kato, H.; Nakagawa, S. Water Splitting into H₂ and O₂ on New Sr₂M₂O₇ (M = Nb and Ta) Photocatalysts with Layered Perovskite Structures: Factors Affecting the Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (3), 571–575.
- (122) Balaz, S.; Porter, S. H.; Woodward, P. M.; Brillson, L. J. Electronic Structure of Tantalum Oxynitride Perovskite Photocatalysts. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (16), 3337–3343.
- (123) Jansen, M.; Letschert, H. P. Inorganic Yellow-Red Pigments without Toxic Metals. *Nature* **2000**, *404* (6781), 980–982.
- (124) Aguiar, R.; Logvinovich, D.; Weidenkaff, A.; Rachel, A.; Reller, A.; Ebbinghaus, S. G. The Vast Colour Spectrum of Ternary Metal Oxynitride Pigments. *Dyes and Pigments* **2008**, *76* (1), 70–75.
- (125) Kasahara, A.; Nukumizu, K.; Hitoki, G.; Takata, T.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Kobayashi, H.; Domen, K. Photoreactions on LaTiO₂N under Visible Light Irradiation. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106* (29), 6750–6753.
- (126) Higashi, M.; Abe, R.; Takata, T.; Domen, K. Photocatalytic Overall Water Splitting under Visible Light Using ATaO₂N (A = Ca, Sr, Ba) and WO₃ in a IO₃⁻/I⁻ Shuttle Redox Mediated System. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (8), 1543–1549.
- (127) Kim, Y.-I.; Woodward, P. M.; Baba-Kishi, K. Z.; Tai, C. W. Characterization of the Structural, Optical, and Dielectric Properties of Oxynitride Perovskites AMO₂N (A = Ba, Sr, Ca; M = Ta, Nb). *Chem. Mater.* **2004**, *16* (7), 1267–1276.
- (128) Oehler, F.; Langhammer, H. T.; Ebbinghaus, S. G. Preparation and Dielectric Properties of CaTaO₂N and SrNbO₂N Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **2017**, *37* (5), 2129–2136.
- (129) Zhang, Y.-R.; Motohashi, T.; Masubuchi, Y.; Kikkawa, S. Sintering and Dielectric Properties of Perovskite SrTaO₂N Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **2012**, *32* (6), 1269–1274.
- (130) Masubuchi, Y.; Kawamura, F.; Taniguchi, T.; Kikkawa, S. High Pressure Densification and Dielectric Properties of Perovskite-Type Oxynitride SrTaO₂N. *Journal of the European Ceramic Society* **2015**, *35* (4), 1191–1197.
- (131) Kim, Y.-I.; Si, W.; Woodward, P. M.; Sutter, E.; Park, S.; Vogt, T. Epitaxial Thin-Film Deposition and Dielectric Properties of the Perovskite Oxynitride BaTaO₂N. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (3), 618–623.
- (132) Kikkawa, S.; Sun, S.; Masubuchi, Y.; Nagamine, Y.; Shibahara, T. Ferroelectric Response Induced in Cis-Type Anion Ordered SrTaO₂N Oxynitride Perovskite. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (5), 1312–1317.
- (133) Marlec, F.; Le Paven, C.; Le Gendre, L.; Benzerga, R.; Chevire, F.; Tessier, F.; Gam, F.; Sharaiha, A. Deposition and Dielectric Study as Function of Thickness of Perovskite Oxynitride SrTaO₂N Thin Films Elaborated by Reactive Sputtering. *Surface and Coatings Technology*.
- (134) Lu, Y.; Le Paven, C.; Nguyen, H. V.; Benzerga, R.; Le Gendre, L.; Rioual, S.; Tessier, F.; Chevire, F.; Sharaiha, A.; Delaveaud, C.; et al. Reactive Sputtering Deposition of Perovskite Oxide and Oxynitride Lanthanum Titanium Films: Structural and Dielectric Characterization. *Crystal Growth & Design* **2013**, *13* (11), 4852–4858.
- (135) Wei, S.; Xu, X. Boosting Photocatalytic Water Oxidation Reactions over Strontium Tantalum Oxynitride by Structural Laminations. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, *228*, 10–18.
- (136) Vonrüti, N.; Aschauer, U. Anion Order and Spontaneous Polarization in LaTiO₂N Oxynitride Thin Films. *Phys. Rev. Lett.* **2018**, *120* (4), 046001.
- (137) Ziani, A. Etude de nouveaux matériaux : Films minces perovskites oxynitrides, de la photocatalyse à la microélectronique. phdthesis, Université Rennes 1, 2009.

- (138) Lu, Y. Nouveaux matériaux pour antennes miniatures agiles en fréquence : synthèse et caractérisation diélectriques de films minces oxynitrures. phdthesis, Université Rennes 1, 2012.
- (139) Ebbinghaus, S. G.; Abicht, H.-P.; Dronskowski, R.; Müller, T.; Reller, A.; Weidenkaff, A. Perovskite-Related Oxynitrides – Recent Developments in Synthesis, Characterisation and Investigations of Physical Properties. *Progress in Solid State Chemistry* **2009**, *37* (2), 173–205.
- (140) Lu, Y.; Ziani, A.; Le Paven-Thivet, C.; Benzerga, R.; Le Gendre, L.; Fasquelle, D.; Kassem, H.; Tessier, F.; Vigneras, V.; Carru, J.-C.; et al. Perovskite Oxynitride LaTiO_xN_y Thin Films: Dielectric Characterization in Low and High Frequencies. *Thin Solid Films* **2011**, *520* (2), 778–783.
- (141) Helbing, D.; Pournaras, E. Society: Build Digital Democracy. *Nature News* **2015**, 527 (7576), 33.
- (142) Huitema, L.; Crunteanu, A.; Wong, H.; Arnaud, E. Highly Integrated VO_2 -Based Tunable Antenna for Millimeter-Wave Applications. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *110* (20), 203501.
- (143) Ghaffar, F. A.; Shamim, A. A Self-Biased 3D Tunable Helical Antenna in Ferrite LTCC Substrate. In *2015 IEEE International Symposium on Antennas and Propagation USNC/URSI National Radio Science Meeting*; 2015; pp 2291–2292.
- (144) Scardelletti, M. C.; Ponchak, G. E.; Merritt, S.; Minor, J. S.; Zorman, C. A. Electrically Small Folded Slot Antenna Utilizing Capacitive Loaded Slot Lines. In *2008 IEEE Radio and Wireless Symposium*; 2008; pp 731–734.
- (145) Laheurte, J. M. Switchable CPW-Fed Slot Antenna for Multifrequency Operation. *Electronics Letters* **2001**, *37* (25), 1498–1500.
- (146) Liu, Z.; Boyle, K.; Krogerus, J.; Jongh, M. de; Reimann, K.; Kaunisto, R.; Ollikainen, J. MEMS-Switched, Frequency-Tunable Hybrid Slot/PIFA Antenna. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters* **2009**, *8*, 311–314.
- (147) Chiao, J.-C.; Fu, Y.; Chio, I. M.; DeLisio, M.; Lin, L.-Y. MEMS Reconfigurable Vee Antenna. In *1999 IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest (Cat. No.99CH36282)*; 1999; Vol. 4, pp 1515–1518 vol.4.
- (148) Simons, R. N.; Chun, D.; Katehi, L. P. B. Reconfigurable Array Antenna Using Microelectromechanical Systems (MEMS) Actuators; 2001; Vol. 3, pp 674–677 vol.3.
- (149) Janot, C.; Ilschner, B. *Matériaux émergents*; PPUR presses polytechniques, 2001.
- (150) Missaoui, S.; Gharbi, A.; Kaddour, M. Design and Simulation Reconfigurable Liquid Crystal Patch Antennas on Foam Substrate. *JCEMS* **2011**, *2* (7), 96–102.
- (151) Liu, L.; Langley, R. J. Liquid Crystal Tunable Microstrip Patch Antenna. *Electronics Letters* **2008**, *44* (20), 1179–1180.
- (152) Reynet, O.; Olivier, A. Voltage Controlled Metamaterial. *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 1198.
- (153) Gevorgian, S. *Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems: Physics, Modeling, Fabrication and Measurements*; Springer Science & Business Media, 2009.
- (154) Nguyen, H.; Benzerga, R.; Delaveaud, C.; Le Paven, C.; Lu, Y.; Sharaiha, A.; Le Gendre, L.; Députier, S.; Tessier, F.; Chevirié, F.; et al. Miniaturized Notch Antenna Based on Lanthanum Titanium Perovskite Oxide Thin Films. *Thin Solid Films* **2014**, *563*, 36–39.
- (155) Nguyen, V. H.; Borderon, C.; Benzerga, R.; Delaveaud, C.; Sharaiha, A.; Gundel, H. W. Miniaturized and Reconfigurable Notch Antennas Using a BST Thin Film Varactor. In *Proceedings of the 2012 IEEE International Symposium on Antennas and Propagation*; 2012; pp 1–2.
- (156) Le Paven-Thivet, C.; Ishikawa, A.; Ziani, A.; Le Gendre, L.; Yoshida, M.; Kubota, J.; Tessier, F.; Domen, K. Photoelectrochemical Properties of Crystalline Perovskite

- Lanthanum Titanium Oxynitride Films under Visible Light. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (15), 6156–6162.
- (157) Sakamoto, W.; Yura, Y.; Kawasaki, D.; Yogo, T.; Hirano, S.-I. Chemical Processing and Properties of $(\text{Sr,Ca})_2(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_7$ Thin Films. *Integrated Ferroelectrics* **2002**, *45* (1), 49–57.
- (158) Kim, C. Y.; Koo, C. Y.; Woo, D. C.; Lee, H. Y. Ferroelectric $\text{Sr}_2(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_7$ Thin Films Prepared by Chemical Solution Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2000**, *39* (9S), 5521.

CHAPITRE II

CERAMIQUES STLTO : SYNTHÈSE DES COMPOSÉS ET MESURES DIELECTRIQUES ET FERROELECTRIQUES

II. CHAPITRE II	47
1 SYNTHÈSE PAR VOIE-SOLIDE DES COMPOSÉS STLTO	51
1.1 MÉTHODE DE SYNTHÈSE PAR VOIE SOLIDE HAUTE TEMPÉRATURE.....	51
1.2 SYNTHÈSE DES POUDRES $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$	52
1.3 IDENTIFICATION DES COMPOSÉS SYNTHÉTISÉS	53
2 MISE EN ŒUVRE DES CÉRAMIQUES STLTO	56
2.1 ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DES CÉRAMIQUES STLTO	56
2.2 ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES CÉRAMIQUES	59
2.3 DÉTERMINATION DE LA DENSITÉ RELATIVE DES CÉRAMIQUES	60
2.3.1 Lot 1 : mesures dimensionnelles.....	63
2.3.2 Lot 2 : mesures par pycnomètre à hélium.....	64
2.4 TAILLE DES GRAINS DES CÉRAMIQUES STLTO.....	64
3 PROPRIÉTÉS DIELECTRIQUES DANS LE DOMAINE DES BASSES FRÉQUENCES DES CÉRAMIQUES STLTO	67
3.1 MESURES DIELECTRIQUES EN BASSES FRÉQUENCES	67
3.2 ÉVOLUTION DE LA PERMITTIVITÉ DES CÉRAMIQUES STLTO EN FONCTION DE LA FRÉQUENCE..	68
3.3 ÉVOLUTION DE LA PERMITTIVITÉ DE CÉRAMIQUES STLTO EN FONCTION DE LA COMPOSITION	69
3.4 ÉVOLUTION DE LA PERMITTIVITÉ DE CÉRAMIQUES STLTO EN FONCTION D'UN CHAMP ELECTRIQUE	69
3.5 ÉVOLUTION DE LA PERMITTIVITÉ DE CÉRAMIQUES STLTO EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE	72
4 PROPRIÉTÉS FERROELECTRIQUES DES CÉRAMIQUES STLTO	76
5 MESURES DIELECTRIQUES HAUTES FRÉQUENCES DES CÉRAMIQUES STLTO	79
5.1 MESURES PAR LIGNE COPLANAIRE	79
5.2 MESURES PAR SONDE COAXIALE	81
5.3 MESURES PAR CAVITÉ RÉSONANTE.....	83
5.3.1 Principe	83
5.3.2 Dispositif expérimental.....	85
5.3.3 Résultats	86
5.4 SYNTHÈSE DES RÉSULTATS DES MESURES DIELECTRIQUES EN HAUTES FRÉQUENCES	89
6 DISCUSSION	89
7 CONCLUSION	94
BIBLIOGRAPHIE.....	97

Ce chapitre II va présenter nos résultats expérimentaux concernant l'élaboration des nouvelles compositions $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$. Après la synthèse des poudres STLTO, nous exposerons notre procédé pour obtenir des matériaux massifs denses à partir des différentes compositions précédemment obtenues. La caractérisation structurale, microstructurale et chimique des céramiques sera alors présentée. Dans un second temps, nous détaillerons les mesures diélectriques et ferroélectriques entreprises pour, finalement, discuter des résultats obtenus en relation avec la littérature et avec la structure des perovskites étudiées.

1 SYNTHÈSE PAR VOIE-SOLIDE DES COMPOSÉS STLTO

Nous rappelons que les différents composés $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ ont été synthétisés dans le but d'obtenir une solution solide avec une température de Curie T_C proche de la température ambiante. Au long de ce chapitre, la notation « x » correspondra à la composition x associée à la formulation $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$.

1.1 Méthode de synthèse par voie solide haute température

La synthèse de poudres par voie solide est un procédé relativement simple à mettre en œuvre et, de fait, largement utilisé en laboratoire comme en industrie. Cette méthode consiste à faire réagir à haute température un mélange réactionnel constitué des différents solides précurseurs pulvérulents (éventuellement sous atmosphère réactive). En dépit d'une utilisation très répandue, certains paramètres sont à prendre en compte car ils peuvent limiter l'efficacité ou la pertinence de l'utilisation de cette voie. En premier lieu, elle met en jeu des températures généralement supérieures à 1000°C et, en plus d'une grande consommation d'énergie, les matériels (tubes réactionnels, parois de four, nacelles) doivent tenir cette contrainte sur la durée. En effet, le paramètre cinétique est le point de vigilance majeur. La réaction solide-solide, à l'interface des réactifs, se fait par diffusion des espèces réactionnelles. Bien que les matériaux de départ soient finement broyés et compactés pour maximiser les surfaces réactionnelles et bien que la température de synthèse soit élevée pour promouvoir les mécanismes de diffusion, l'avancement de la réaction conduit à la présence du produit final en surface de chacun des grains. Ceci rend la diffusion des espèces réactives vers le cœur des grains d'autant plus difficile et longue. Il peut être alors nécessaire d'entreprendre de broyages successifs l'étape de synthèse pour renouveler les surfaces actives. Néanmoins, les temps de

réactions conventionnellement constatés sont de plusieurs heures voire de plusieurs dizaines d'heures¹. La texture des précurseurs, la voie de cobroyage et ses ajouts organiques éventuels ou les paramètres de la phase de pré-compaction à froid impacteront le choix du couple température / temps de synthèse. Notons également qu'à de telles durées et à plus de 1000°C, la stabilité des produits formés et la diffusion d'espèces chimiques à l'interface avec les éléments supports (creusets, nacelles, plaques) doivent être examinées.

1.2 Synthèse des poudres $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$

La synthèse des matériaux est multi-étapes ; l'organigramme des manipulations est donné Figure II-1, avec des valeurs déterminées lors d'une étude précédente². Ces travaux ont été effectués au laboratoire de l'équipe Verres et Céramiques de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, en collaboration avec le Dr. F. Cheviré et le Dr. F. Tessier.

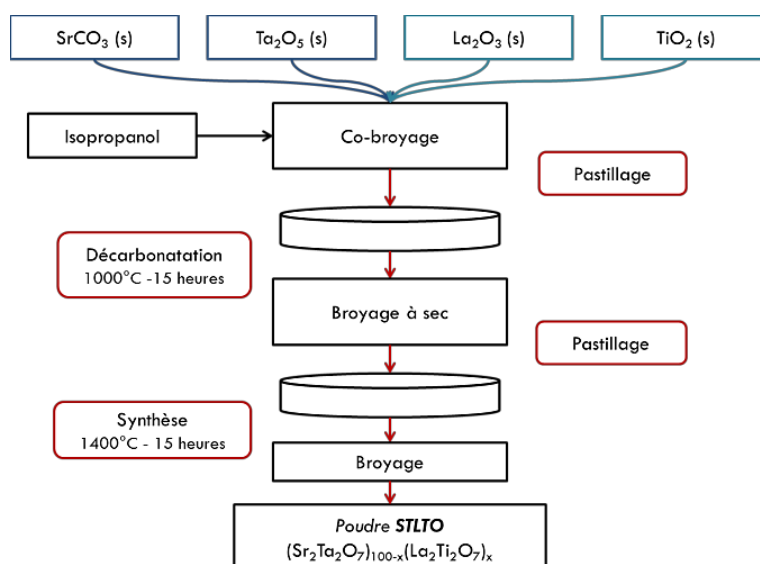


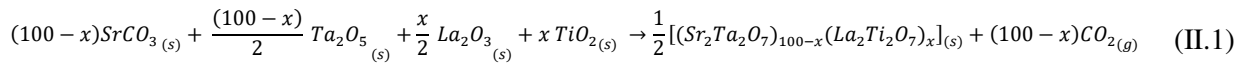
Figure II-1 : Schéma synthétique de la synthèse des poudres $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ (STLTO)

La première étape du processus consiste à mélanger les différents précurseurs SrCO_3 (Alfa, 99%), Ta_2O_5 (Treibacher), TiO_2 (Aldrich, 99,9%) et La_2O_3 (Rhône-Poulenc, 99,9%) dans les quantités stœchiométriques du composé souhaité. De l'isopropanol est ajouté au mélange afin d'améliorer son homogénéité. Après avoir obtenu un mélange parfaitement homogène, l'isopropanol est évaporé à l'étuve à 80°C pendant 1h.

Lors de la deuxième étape, le mélange est compacté à froid à l'aide d'une pastilleuse de diamètre 13 mm sous une pression de 3 tonnes. La pastille obtenue est portée à 1000°C pendant 15 heures sous air. Ce premier chauffage a pour but d'éliminer le CO_2 présent dans SrCO_3 . Après ce chauffage, la pastille est délamainée et très poreuse ; elle est récupérée et broyée.

La troisième étape consiste en la synthèse du composé. Afin d'avoir une bonne cohésion entre les grains et ainsi améliorer la réaction entre les précurseurs, le mélange pulvérulent est repastillé dans les mêmes conditions qu'auparavant et chauffé à 1400°C pendant 15 heures. La pastille obtenue est broyée afin d'obtenir une poudre et pouvoir procéder aux différentes analyses.

La réaction-bilan de synthèse d'un composé $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ est donnée par la relation suivante :



Lors de cette étude, douze poudres, de composition $x = 0 ; 0,5 ; 1,0 ; 1,5 ; 1,65 ; 1,75 ; 1,85 ; 2,0 ; 2,25 ; 2,50 ; 3,0$ et $5,0$ ont été synthétisées.

1.3 Identification des composés synthétisés

La première analyse effectuée sur chaque lot de poudre est la diffraction des rayons X (Annexes 2, 3) ; elle a pour but d'identifier la ou les phases en présence.

Un diffractomètre PANalytical X'Pert Powder a été utilisé (Equipe Verres et Céramiques, ISCR, Université de Rennes) ; il est équipé d'un système goniométrique à deux cercles en géométrie Bragg-Brentano θ - θ et est muni d'un détecteur PIXcel 1D. La radiation émise correspond à un mélange des raies $K\alpha_1$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) et $K\alpha_2$ ($\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$) du cuivre dans un ratio d'intensité $K\alpha_2/K\alpha_1 = 0,5$ ($K\bar{\alpha}$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Le tube au cuivre, générateur des rayons X, est alimenté par une tension de 40 kV et un courant de 40 mA. Les différents diffractogrammes ont été enregistrés avec un pas de $0,026^\circ$ et un temps de comptage de 400 secondes par pas ; ils sont présentés à la Figure II-2.

Les diagrammes peuvent tous être indexés selon la fiche JCPDS-70-0248 [Annexe 1.b] correspondant au composé $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ orthorhombique dans sa phase paraélectrique. Les diagrammes auraient également pu être indexés selon la fiche JCPDS-72-0921 [Annexe 1.c] de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ orthorhombique ferroélectrique en raison d'un très faible écart angulaire entre les deux phases ; cet aspect sera repris dans la Discussion de ce chapitre. L'indexation selon $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ montre que l'ajout de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ n'a pas eu d'influence sur la nature de la maille de cristallisation ; il a cependant engendré une variation angulaire des pics de diffraction, qui s'explique par une évolution des paramètres de maille. Le pic à $\approx 29,5^\circ$ pourrait être attribué à une phase déficitaire en strontium (par exemple, $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$, Annexe 1.d) ; sa très faible intensité indique qu'elle serait en quantité infime dans les échantillons.

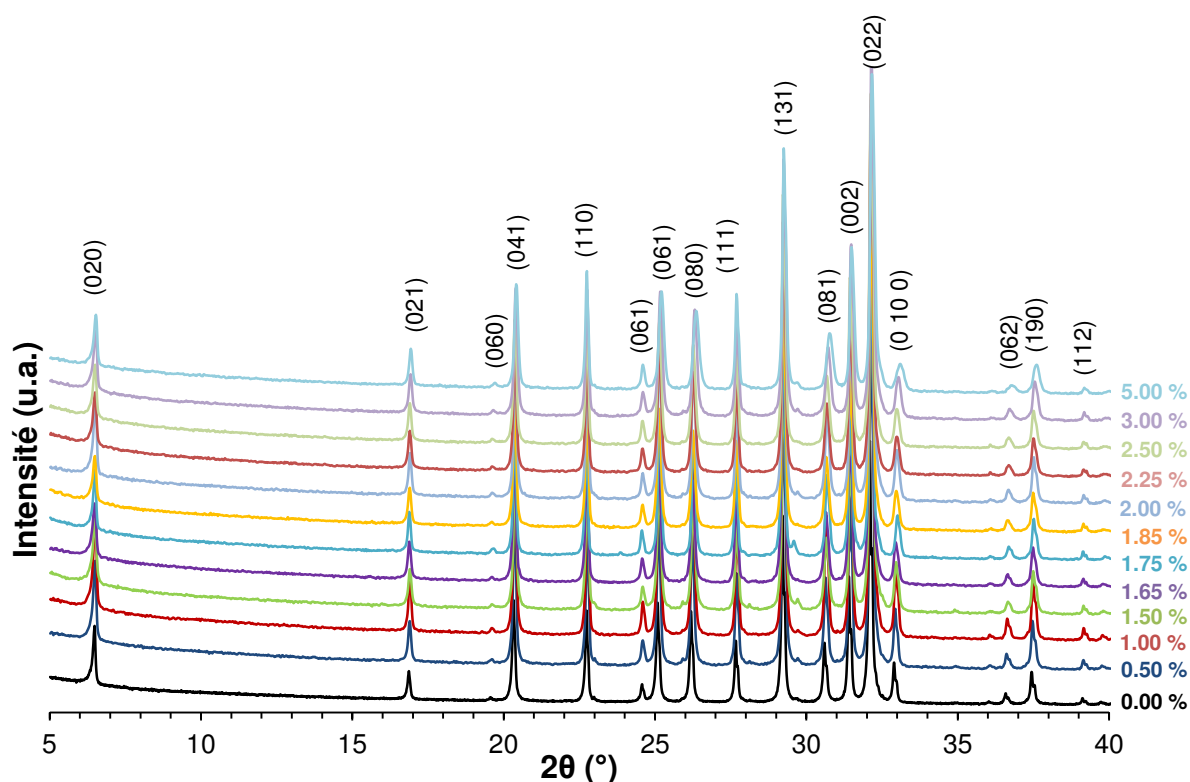


Figure II-2 : Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ avec $x = 0,5 ; 1,0 ; 1,5 ; 1,65 ; 1,85 ; 2,0 ; 2,25 ; 2,50 ; 3,0$ et $5,0$. Les diagrammes sont indexés selon la phase $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (Fiche JCPDS-70-0248)

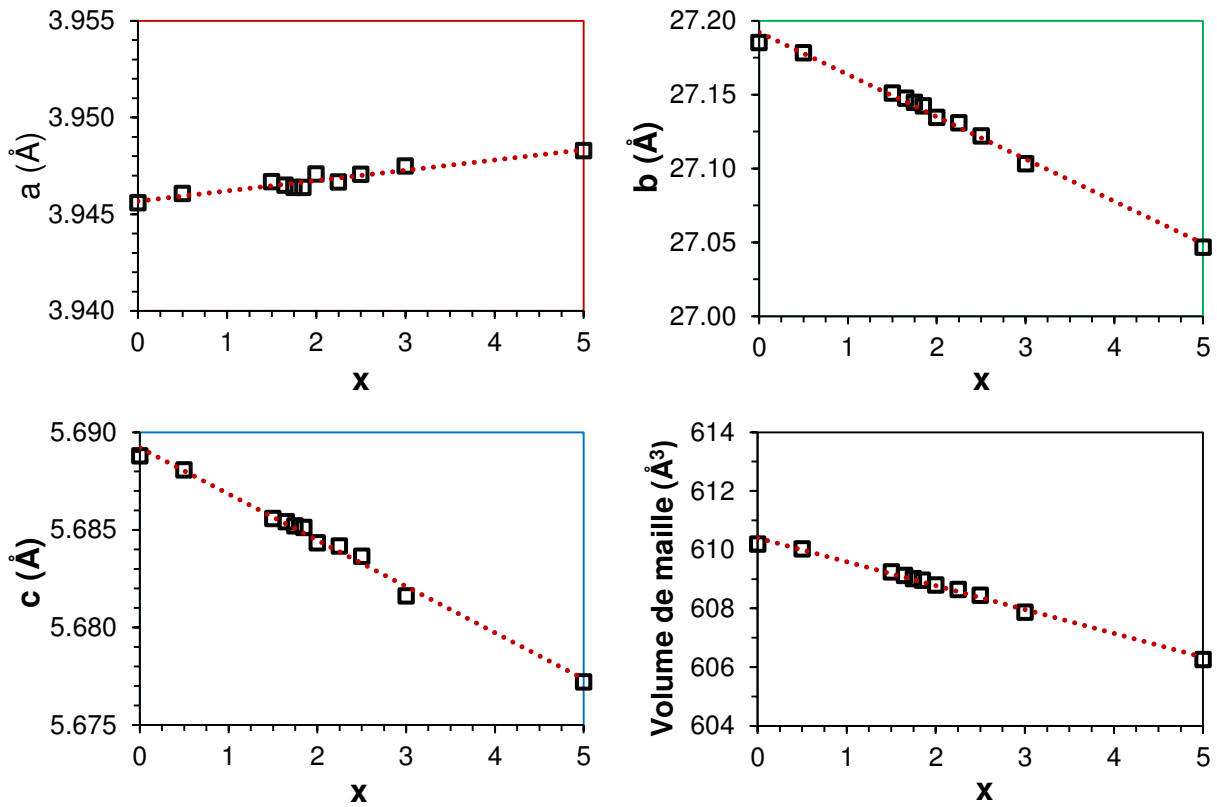
Les affinements structuraux, afin de déterminer les paramètres de maille, ont été effectués par un affinement de type Rietveld à l'aide du logiciel FullProf Suite. Une fonction pseudo-Voigt (Annexe 4) a été utilisée, définie comme une combinaison linéaire d'une fonction Lorentzienne (L) et d'une fonction Gaussienne (G) de même largeur à mi-hauteur.

L'affinement des différents diagrammes a permis d'extraire les paramètres de maille a , b et c de la maille orthorhombique, ainsi que le volume de la maille. Leur évolution en fonction de la composition x est présentée Figure II-3.

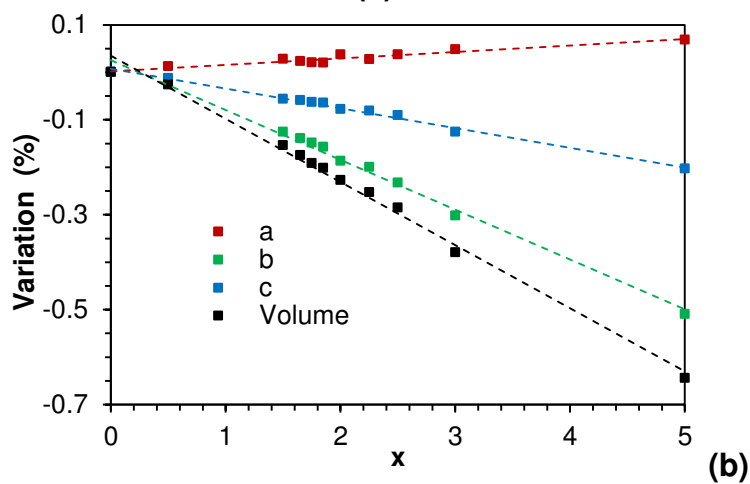
On observe tout d'abord que les paramètres et le volume de maille varient linéairement en fonction de la composition. Ce type d'évolution démontre la formation d'une solution solide $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ pour $x \in [0 ; 5]$ respectant la loi de Vegard³. La double substitution cationique, Sr^{2+} par La^{3+} et Ta^{5+} par Ti^{4+} , s'effectue donc, dans le domaine de composition étudié, dans une même maille, de symétrie orthorhombique. Les différents points de mesure correspondent bien à la droite de variation, ce qui confirme la justesse et la précision de chaque composition synthétisée.

La substitution du Ta^{5+} ($R = 0,64 \text{ \AA}$; $\chi = 1,50$) par le Ti^{4+} ($R = 0,61 \text{ \AA}$; $\chi = 1,54$) n'impacte que très peu le volume de l'octaèdre MO_6 qui fixe le paramètre a , restant ainsi

quasiment inchangé (Figure II-3.a). La réduction plus conséquente du rayon ionique moyen sur le sous-réseau A, induite par la substitution du Sr^{2+} ($R = 1,44 \text{ \AA}$; $\chi = 0,95$) par le La^{3+} ($R = 1,36 \text{ \AA}$; $\chi = 1,10$), entraîne une réduction logique des paramètres b et c , proportionnelle au taux de substitution.



(a)



(b)

Figure II-3 : Evolution en fonction de la composition (x) des paramètres de maille a , b , c et du volume de maille (V) des poudres $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ synthétisées par voie solide : (a) variations absolues et (b) variations relatives. L'incertitude sur les valeurs est inférieure à la hauteur du marqueur utilisé dans chaque graphe

2 MISE EN ŒUVRE DES CERAMIQUES STLTO

Les poudres n'étant pas adaptées à la réalisation de mesures diélectriques, il est nécessaire de réaliser des céramiques pour caractériser les propriétés diélectriques et ferroélectriques des composés STLTO. On cherche à réaliser des céramiques ayant un fort taux de densification τ , car, s'il existe une certaine porosité (i.e. volume d'air), celle-ci diminuera la permittivité mesurée puisque la permittivité de l'air est très faible ($\epsilon' \sim 1$). Les poudres ont été broyées dans un mortier en ajoutant 3 gouttes d'une solution de rhodoviol à 5 % massique, jouant le rôle de liant pour la mise en forme. Cette méthode conventionnelle permet d'atteindre des taux de compacité supérieurs à 96 %^{4,5}.

Suite à un pré-séchage à 80°C pendant 30 minutes, la poudre a été compactée à froid à l'aide d'une pastilleuse de diamètre 13 mm sous une pression de 5 tonnes (226 MPa). La pastille crue est alors déliantée puis frittée suivant un profil thermique défini en Figure II-4. Les deux premiers paliers (400°C / 1 heure puis 650°C / 2 heures) permettent l'élimination progressive de l'ajout organique tandis que le dernier palier (1500°C / 2 heures) permet la densification de la céramique.

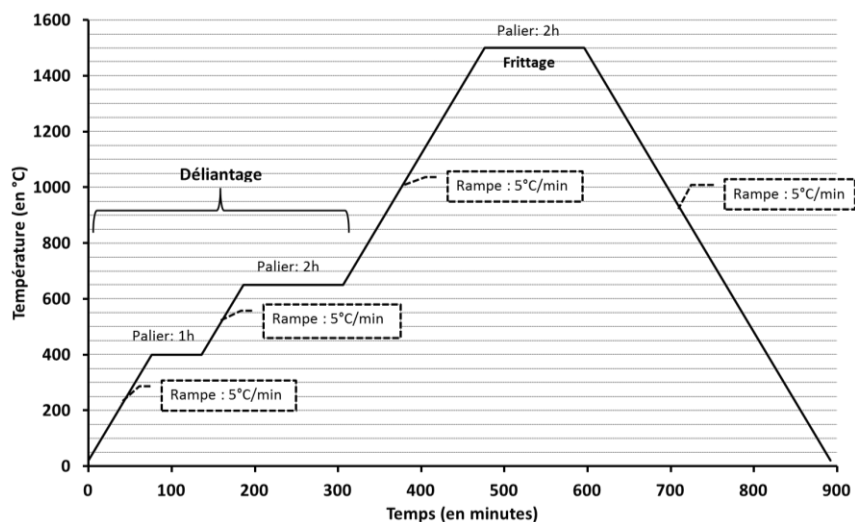


Figure II-4 : Profil thermique utilisée pour le frittage des céramiques STLTO

2.1 Analyse par Diffraction des Rayons X des céramiques STLTO

Les mesures DRX ont été menées sur un diffractomètre Rigaku-SmartLab de type anode tournante en utilisant la raie $K\alpha$, avec une tension de 45 kV et un courant de 200 mA, et des pas de $0,01^\circ$ et des vitesses de comptage de $1^\circ/\text{min}$. Les analyses ont été effectuées post frittage, sur les deux faces des pastilles obtenues montrent que ces surfaces ont des compositions différentes (Figure II-5). La face en contact avec la plaque d'alumine (face inférieure) présente une phase majoritaire analogue à $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$, déficitaire en strontium par

rapport à la phase souhaitée. La face en contact avec l'air (face supérieure) est quant à elle monophasée de composition analogue à $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$.

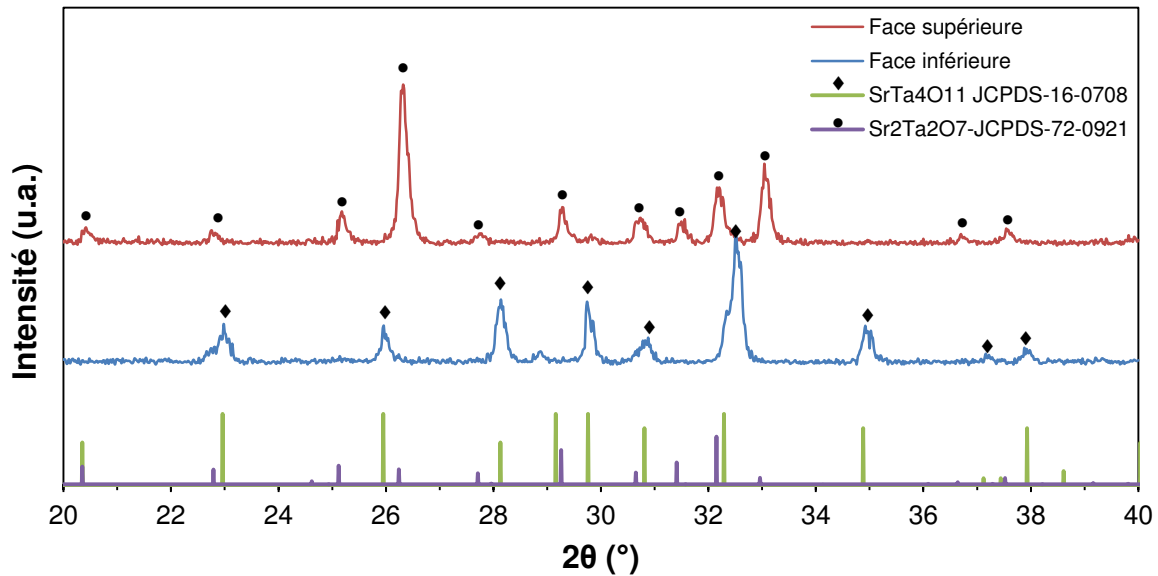


Figure II-5 : Diagrammes de diffraction des rayons X θ - 2θ d'une pastille obtenue par méthode sans « bogue » : face supérieure $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (en rouge) et face inférieure $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$ (en bleu)

La présence d'une phase déficitaire en strontium à la surface de la face inférieure peut être expliquée par la diffusion du strontium vers la plaque en alumine la supportant. Cette diffusion du strontium⁶ à l'interface solide/solide est un phénomène couramment rencontré dans cette gamme de température. Ainsi, dans des structures de piles à combustibles (SOFC), ce problème de diffusion du Sr^{2+} à l'interface anode/électrolyte a été clairement identifié⁷. La diffusion de Sr^{2+} depuis l'anode (oxyde perovskite contenant du strontium / $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3+\delta}$) vers l'électrolyte (zircone stabilisée, $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$, YSZ) conduit notamment à la formation de phases parasites, pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ou perovskite SrZrO_3 . Un tel mécanisme de diffusion des Sr^{2+} peut être envisagé dans notre cas depuis la face inférieure de la céramique vers la plaque d'alumine.

Vu que la pénétration des rayons X à la surface de notre matériau est de l'ordre de $5\ \mu\text{m}$, il est envisagé que seule une fine couche de la céramique est déficitaire en strontium. La pastille incriminée a donc été broyée et analysée en DRX (Figure II-6). L'analyse démontre que la phase déficitaire n'est que superficielle car la phase $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$ n'est plus visible dans le l'échantillon broyé, la phase déficitaire $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$ ayant été "diluée" dans l'ensemble de la poudre $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ de la pastille.

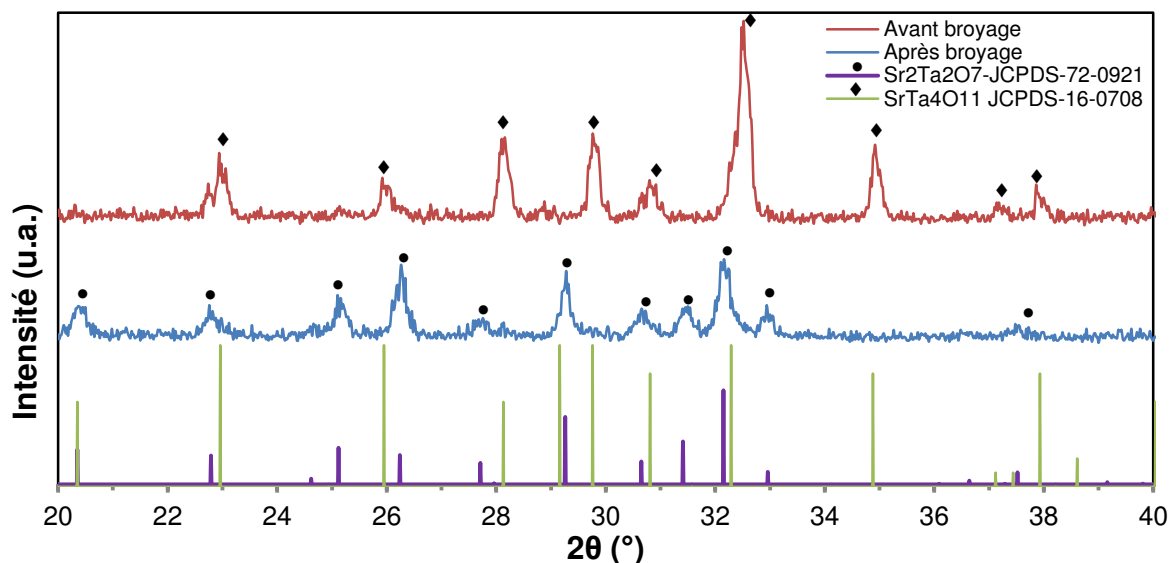


Figure II-6 : Diagrammes de diffraction des rayons X $\theta-2\theta$ d'une pastille obtenue par méthode sans « bogue », avant (en rouge) et après broyage (en bleu)

Afin d'empêcher la formation de la phase déficitaire, un essai a été mené en enfouissant la pastille dans une « bogue », c'est-à-dire dans de la poudre de composition de type Sr₂Ta₂O₇ afin de supprimer l'interface pastille / support en alumine. L'analyse DRX (Figure II-7) montre qu'avec cette nouvelle méthode les deux faces de la pastille sont de la composition souhaitée Sr₂Ta₂O₇.

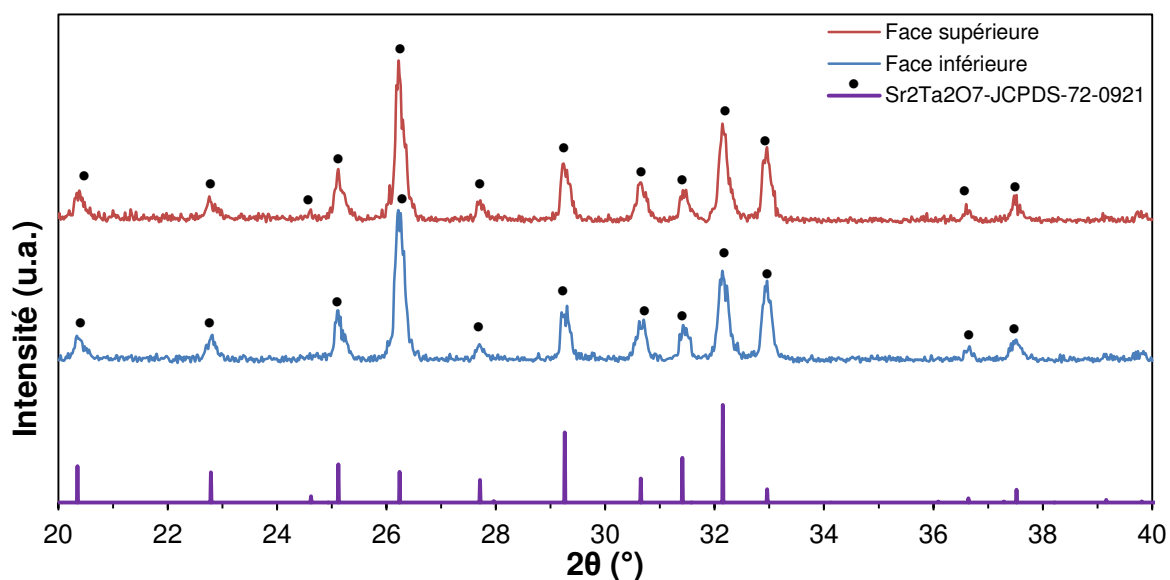


Figure II-7 : Diagrammes de diffraction des rayons X $\theta-2\theta$ d'une pastille obtenue par méthode bogue, face supérieure (en rouge) et face inférieure (en bleu)

Par la suite, toutes les poudres STLTO synthétisées ont été densifiées par la "méthode bogue".

2.2 Analyse de la composition chimique des céramiques

Les mesures élémentaires sur les différentes pastilles ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB, JSM-IT100, Annexe 5) équipé d'une spectrométrie dispersive d'énergie (EDS, Oxford AZTEK, Annexe 6).

L'analyse des céramiques par EDS a permis de mettre en évidence la présence des éléments souhaités (Sr, Ta, O, La, Ti) (Figure II-8 pour l'échantillon $x = 1,00$). Mais, déterminer avec précision le pourcentage atomique de chaque élément s'est avéré plus complexe. Les premières quantifications ont été effectuées en utilisant les références préenregistrées de l'appareil, mais le changement de tension vient affecter le pourcentage atomique calculé, comme on peut le voir dans le Tableau II-1. L'analyse à 20 kV mène à une sur-stœchiométrie en strontium par rapport au tantale, alors qu'à 10 kV, c'est une sous-stœchiométrie qui est observée. Afin de vérifier ces résultats, la céramique a été analysée par WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry) à l'Ifremer de Brest par J. Langlade, Ing. Rech, de l'équipe Microsonde Ouest. Les résultats obtenus, enregistrés à 10 kV (Tableau II-1), sont cohérents avec ceux obtenus par EDS mais présentent toujours un écart avec les valeurs théoriques. Dans les deux analyses (EDS et WDS), les éléments lanthane et titane sont bien visibles (Figure II-8), mais au vu de la faible proportion de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dans $\text{Sr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ des composés étudiés, les teneurs en La et Ti sont très faibles, inférieures à 1 % (Tableau II-1). Par la suite, nous ne quantifierons pas ces deux éléments ; en accord avec les résultats de DRX, nous considérerons la composition de nos matériaux relativement au composé $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$.

Nous avons alors procédé à l'enregistrement de notre pastille $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ($x = 0$) en tant que Référence dans le logiciel de notre équipement EDS (« standardisation »). Nous avons mis en place un protocole de mesure EDS pour tous les échantillons (incluant la préparation de l'échantillon Référence) :

- Etalonnage du faisceau avec un étalon connu (ici le silicium) et la tension utilisée (10 kV) (opération effectuée tous les ans)
- Métallisation à l'or pendant 3 s pour obtenir une épaisseur d'environ 5 nm
- Haute tension de 10 kV : cette valeur permet, d'une part, de quantifier Sr en raie L et Ta en raie M, d'autre part, de limiter la profondeur de pénétration dans l'échantillon qui sera un facteur important dans le cadre de l'analyse des couches minces pour éviter la contribution du substrat MgO ou SrTiO_3

- Courant de sonde de 75 mA, pour obtenir un signal suffisant et un temps mort entre 20 et 30 %.

Chaque analyse se déroule alors comme suit : mesure de la Référence et standardisation, mesure de l'échantillon dans les mêmes conditions de faisceau et quantification en prenant comme standard la Référence tout juste mesurée. Si cette méthode ne nous assure pas d'accéder aux valeurs absolues des pourcentages atomiques, elle nous permet des mesures *relatives* bien utiles dans nos études concernant la synthèse des poudres, céramiques et couches minces STLTO. Notons que nous procéderons de la même façon pour les couches minces STLTON en prenant comme Référence de la poudre SrTaO₂N.

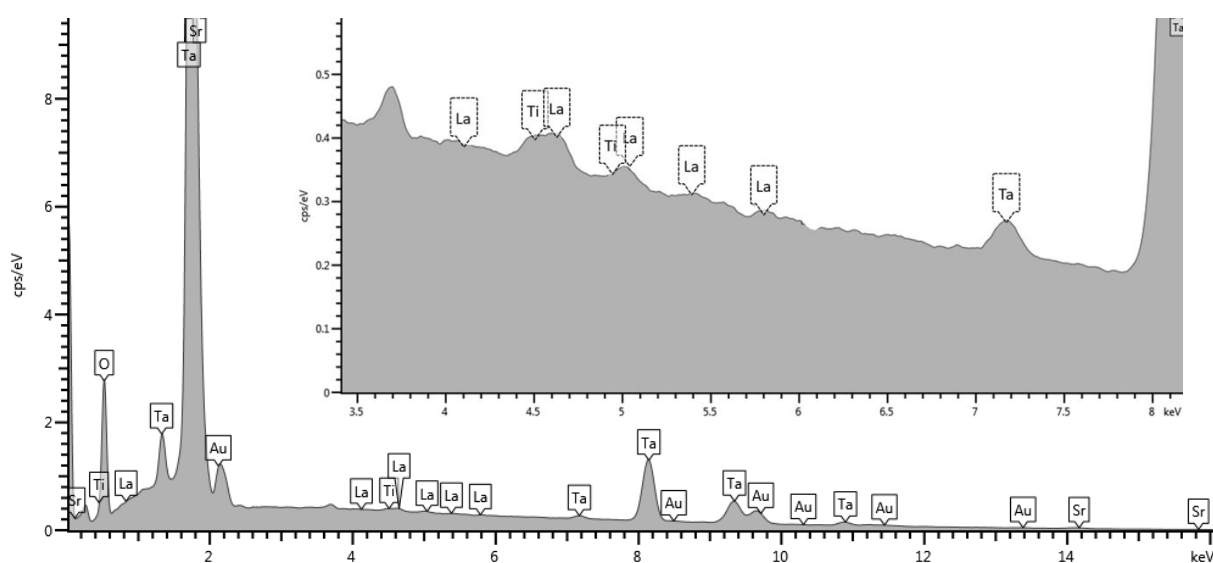


Figure II-8 : Spectre EDS d'une céramique STLTO avec $x = 1,00$, mesurée par EDS avec une tension de 20 kV

Elément	Raie	EDS		WDS	%at th
		%at. 10kV	%at. 20kV	%at. 10kV	
Sr	L	14,7	17,6	20,6	18,00
Ta	M	16,2	14,8	16,8	18,00
O	K	69,1	67,3	62,6	64,64
La	L		0,20		0,18
Ti	K		0,14		0,18

Tableau II-1 Pourcentages atomiques mesurés sur céramique STLTO à $x = 1,00$

2.3 Détermination de la densité relative des céramiques

Le taux de densification d'une céramique (τ), ou densité (relative) apparente, se calcule d'après le ratio entre la masse volumique mesurée ($\rho_{\text{mesurée}}$) et la masse volumique théorique ($\rho_{\text{théorique}}$) :

$$\tau = \frac{\rho_{mesurée}}{\rho_{théorique}} = \frac{d_{mesurée}}{d_{théorique}} \quad (\text{II.2})$$

$\rho_{mesurée}$: masse volumique mesurée (kg/m^3)

$\rho_{théorique}$: masse volumique théorique (kg/m^3)

d : densité = $\rho_{composé}/\rho_{eau}$

τ : sans unité

La masse volumique théorique des composés STLTO a été calculée d'après la relation (II.3).

$$\rho_{théorique} = \frac{Z \cdot [(100 - x) \cdot M_{Sr_2Ta_2O_7} + x \cdot M(M_{La_2Ti_2O_7})]}{N_A \cdot V_{Maille} \cdot 100} \quad (\text{II.3})$$

Z : nombre de motifs par maille

M_Y : masse molaire du composé Y (kg/m^3)

N_A : nombre d'Avogadro = $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

V : volume d'une maille (m^3)

Les résultats de DRX sur poudres ont montré que, compte tenu de la faible quantité de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, les composés STLTO cristallisent dans une maille orthorhombique analogue à celle du composé $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. Dans la relation (II.3), nous fixons donc le nombre de motifs par maille (Z) à 4. Par ailleurs, les composés $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ et $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ont des masses molaires respectives de 649,13 et 485,54 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les volumes de maille (V_{maille}) utilisés pour les calculs sont ceux obtenus par affinement des diagrammes de diffraction des rayons X des différentes poudres (Figure II-3).

Au final, l'évolution de la densité théorique en fonction de la composition est visible Figure II-9 ; la densité diminue quand la teneur (x) en $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ augmente.

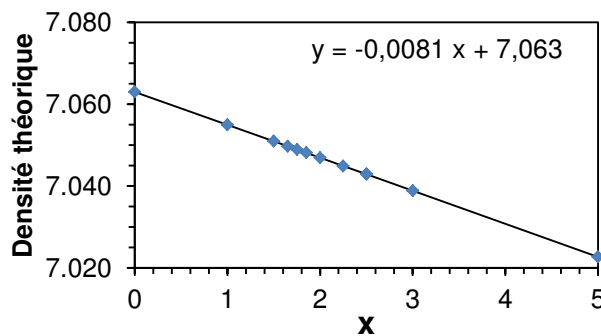


Figure II-9 : Evolution de la densité théorique en fonction de x dans le composé $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$

La masse volumique expérimentale a été calculée par la relation :

$$\rho_{exp} = \frac{m_{pastille}}{V_{pastille}} \quad (\text{II.4})$$

Le volume expérimental a pu être évalué par deux méthodes différentes, soit par analyse dimensionnelle, soit à l'aide d'un pycnomètre à hélium.

Dans l'analyse dimensionnelle, on mesure l'épaisseur et le diamètre de la pastille à l'aide d'un microscope optique, ce qui permet de calculer un volume apparent. La masse volumique est alors :

$$\rho_{exp} = \frac{m_{pastille}}{e \cdot \frac{\Phi^2}{4} \cdot \pi} \quad (\text{II.5})$$

$m_{pastille}$: masse de la pastille (kg)

e : épaisseur de la pastille (m)

Φ : diamètre de la pastille (m)

Dans l'analyse par pycnomètre à hélium, c'est le volume réel (volume composé + volume pores fermés non accessible au fluide) qui est mesuré et qui peut être sensiblement différent du volume apparent en fonction de l'importance des porosités ouvertes, comme schématisé en Figure II-10. Le principe de la mesure est d'injecter un volume d'hélium à une pression donnée dans une cellule de référence (de volume connu), puis de détendre ce gaz dans une seconde enceinte de mesure (calibrée) contenant l'échantillon. En mesurant la nouvelle pression du gaz dans cette enceinte contenant notre pastille, le volume réellement occupé par le solide peut alors être déterminé et conduit au calcul de la masse volumique pycnométrique (la masse de la pastille ayant été préalablement mesurée).

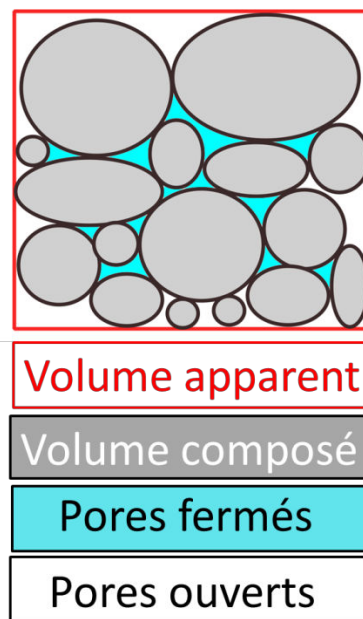


Figure II-10: Schématisation des différents volumes définis pour une céramique

2.3.1 Lot 1 : mesures dimensionnelles

Ce premier lot d'échantillons correspond aux céramiques frittées avec la méthode bogue et selon le cycle thermique présenté en Figure II-4. Le diamètre et l'épaisseur des pastilles (Figure II-11) ont été mesurés à l'aide d'un microscope optique et d'une binoculaire. La détermination de l'épaisseur est réalisée en mesurant plusieurs segments à différents points de la hauteur de la pastille.

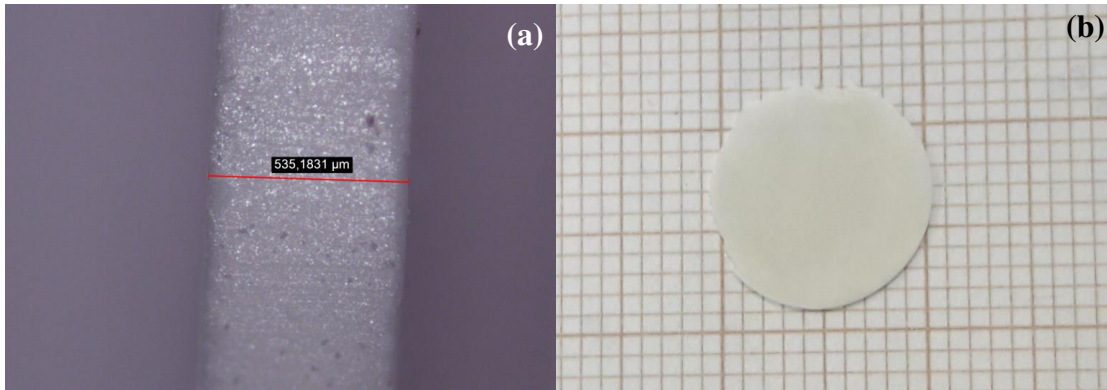


Figure II-11 : (a) Micrographie optique permettant la mesure de l'épaisseur d'une pastille $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$ après frittage et (b) photographie de la pastille

Le diamètre des pastilles après frittage se situe aux alentours de 11,5 mm. Les mesures dimensionnelles en utilisant la relation (II.5) donnent des densités relatives comprises entre 81 et 98 % (Tableau II-2). L'écart entre les différentes pastilles ne semble pas être induit par la composition mais plutôt par l'imprécision des mesures : lors du frittage, les pastilles, très fines, ont tendance à se bomber sous l'effet de la chaleur (Figure II-12) et notre modèle de calcul ne prend pas en compte cette nouvelle géométrie.

Composition x	0	0.5	1	1.5	1.65	1.75	1.85	2	2.25	2.5	3	5
Densités relatives (%)	88	88	82	/	94	87	81	85	/	/	98	/

Tableau II-2 : Densités relatives des céramiques $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$



Figure II-12: Photographie d'une pastille $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$ après frittage de diamètre 11,5 mm et d'épaisseur 0,5 mm (on remarque l'aspect incurvé de l'échantillon)

La densification des pastilles s'accompagne d'un retrait, i.e d'une contraction en diamètre (D), avec $\Delta D/D_0$ compris entre 10 et 15 % ($D_0 = 13$ mm). Différentes épaisseurs de pastilles ont été réalisées allant de 0,3 à 0,6 mm pour l'étude basse fréquences (≤ 100 kHz) et jusqu'à 3,0 mm pour les pastilles dédiées aux fréquences supérieures à 200 MHz.

2.3.2 Lot 2 : mesures par pycnomètre à hélium

Une deuxième série d'échantillons a été réalisée afin d'optimiser les paramètres de frittage des pastilles. Différents paramètres ont été modifiés : la pression de pastillage (2-5 tonnes), la température (1400-1500°C) et la durée du frittage (1-6 heures). Cette étude a confirmé qu'il faut bien travailler à une température de frittage de 1500°C pour obtenir les meilleures densifications, que le pastillage doit être effectué sous une pression de 5 tonnes et l'étude a mis en évidence qu'il faut effectuer des paliers pour éviter le « bombage » des pastilles.

La densité des échantillons de cette étude a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium permettant d'accéder au volume réel et d'écartier les erreurs dues aux mesures dimensionnelles. Ces nouveaux échantillons présentent un taux de densification compris entre 95,7 et 98,8 % (Tableau II-3). Il convient de noter que, comme attendu, les masses volumiques déterminées par pycnomètre (He) sont systématiquement supérieures à celle issues de la mesure dimensionnelles car la porosité ouverte, accessible à l'hélium depuis la surface, conduit à la détermination d'un volume réel (composé + porosités fermées) de l'échantillon plus faible que le volume apparent utilisé dans l'analyse dimensionnelle.

x	Densité théorique	Densité mesurée	Taux de densification
0,00	7,062	6,76	95,7 %
1,00	7,054	6,76	95,8 %
1,50	7,050	6,78	96,2 %
1,65	7,049	6,76	95,9 %
2,00	7,046	6,96	98,8 %
2,50	7,042	6,88	97,8 %
3,00	7,038	6,91	98,1 %

Tableau II-3 : Taux de densification de différentes pastilles $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$ mesurées par un pycnomètre à hélium

2.4 Taille des grains des céramiques STLTO

L'augmentation de la densité pendant le frittage est due à différents mécanismes comprenant la diffusion de surface, le transport sous forme vapeur, la diffusion aux joints de grains et les flux plastiques^{8,9} (Figure II-13). La contraction des pastilles est due aux mécanismes de frittage. Une croissance exagérée de grains n'est pas un mécanisme souhaité pour obtenir une forte densification.

Les différentes pastilles STLTO du Lot 1 ont été observées par microscopie électronique (Figure II-14). Deux sortes de morphologies ont été analysées : en surface et

après fracture des pastilles (notons que nous n'avons pas effectué de polissage pour ces observations).

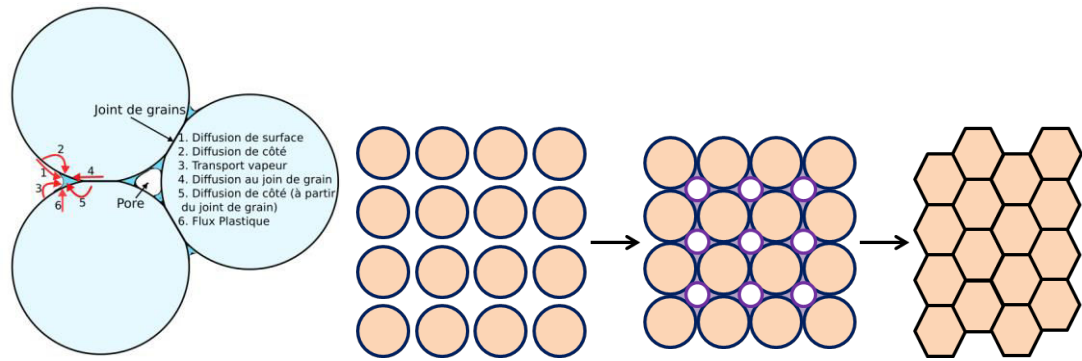


Figure II-13 : Mécanismes permettant la densification pendant le frittage. « Adaptée de la Ref¹⁰ »

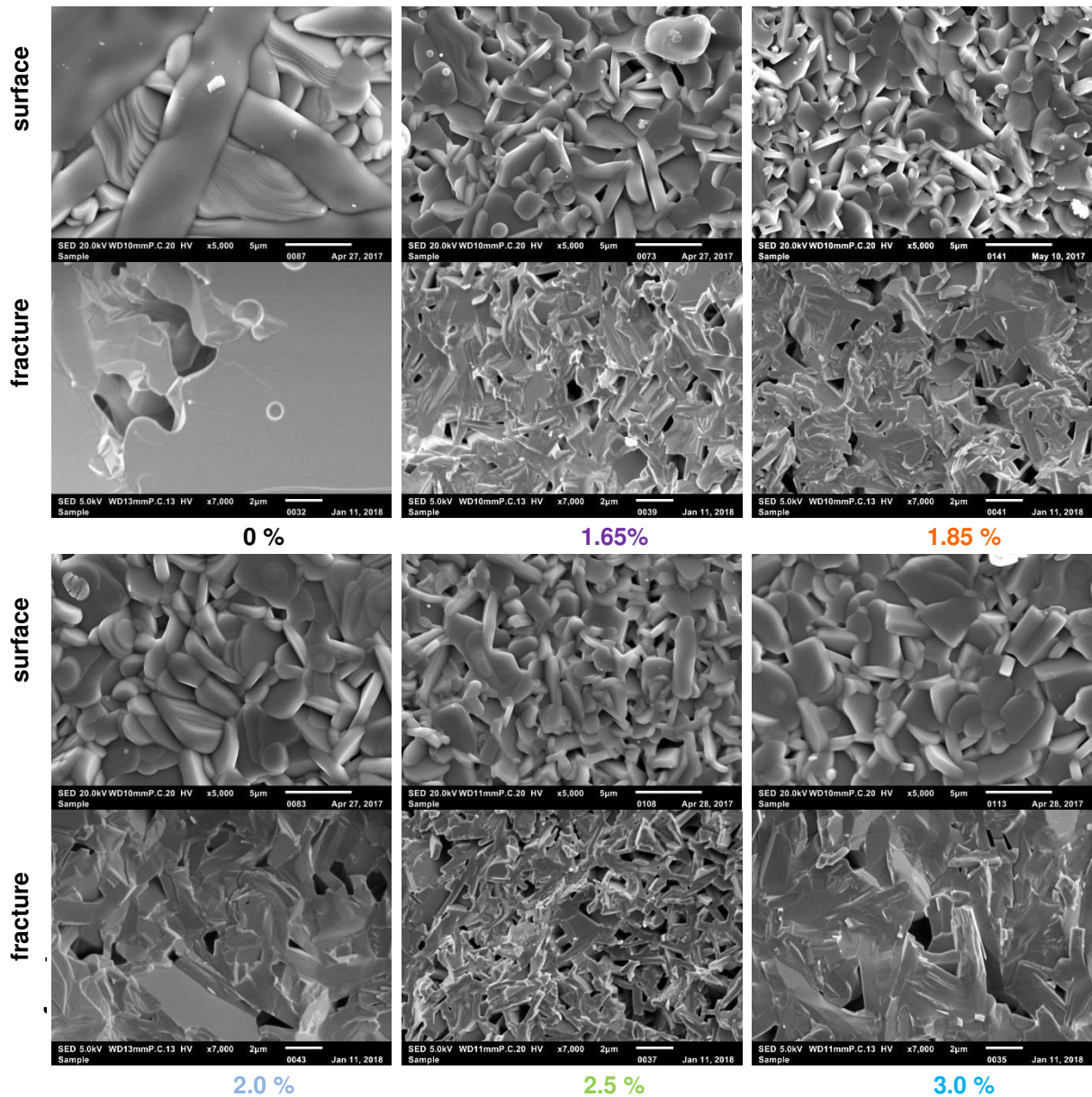


Figure II-14 : Morphologies de surface et en fracture vues par microscope électronique à balayage des différentes pastilles $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$ frittées

Les vues de surface montrent, qu'à l'exception de la pastille de composition $x = 0$, les tailles de grains des différentes pastilles sont similaires, comprises entre 2,0 et 4,0 μm (avec une moyenne $\sim 3,0 \mu\text{m}$) (Figure II-16). La pastille à 0 % montre une très grande dispersion de la taille de ses grains, allant de 3 à 17 μm environ, avec une taille moyenne de 10 μm . L'ajout, même très faible, de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a donc pour effet de limiter la croissance anormale des grains dans les céramiques STLTO.

Les vues en fracture confirment les observations faites en surface, à savoir la présence de grains plats et allongés, l'existence d'une faible porosité fermée et des tailles de grains similaires entre les différentes compositions, à l'exception de $x = 0$.

Afin d'obtenir une pastille de composition $x = 0$ présentant une taille moyenne des grains proche de 3,0 μm , la température de frittage a été abaissée à 1400°C. Une diminution de la taille des grains est bien constatée (Figure II-15.a), mais, comme attendu, associée à une porosité plus importante (Figure II-15.b).

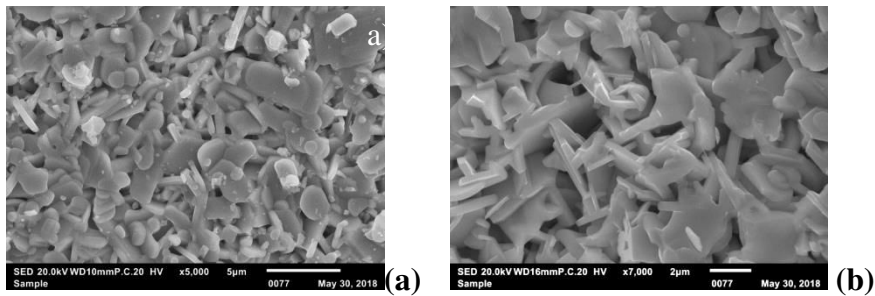


Figure II-15 : Morphologies (a) de surface et (b) en fracture vues par microscope électronique à balayage d'une pastille $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ frittée à 1400°C

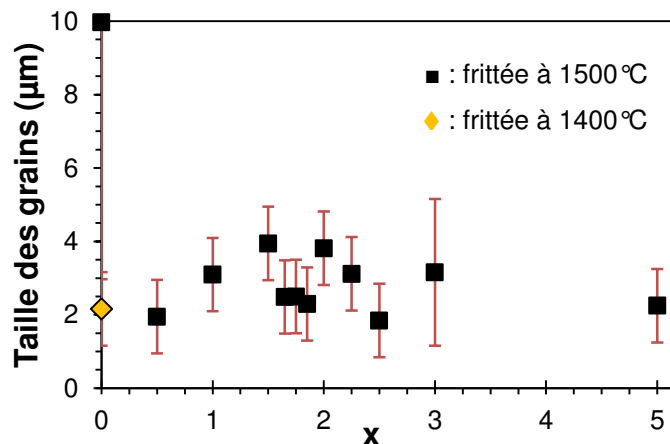


Figure II-16 : Evolution de la taille des grains des pastilles $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ frittées à 1500°C en fonction de la composition x dans l'échantillon

3 PROPRIETES DIELECTRIQUES DANS LE DOMAINE DES BASSES FREQUENCES DES CERAMIQUES STLTO

La première partie de notre étude a montré que nous avons réussi à synthétiser différentes compositions dans le système $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$. Pour les compositions $x \in [0 ; 5]$, les mélanges constituent une solution idéale cristallisant dans une maille orthorhombique. La deuxième partie de notre étude a alors consisté en la caractérisation diélectrique et ferroélectrique des céramiques STLTO avec pour but de mettre en évidence un comportement de type ferroélectrique.

3.1 Mesures diélectriques en basses fréquences

Comme présenté dans le chapitre I, nous cherchons à déterminer la permittivité relative ϵ' et les tangentes de pertes $\tan\delta$ des matériaux STLTO, ainsi que leur accordabilité A (%).

Dans le domaine que nous nommerons « basses fréquences » (fréquences typiquement inférieures ou égales à 1 MHz), la méthode la plus utilisée pour déterminer la permittivité d'un matériau diélectrique reste la mesure de la capacité d'un condensateur Metal/Isolant/Metal (MIM) formé par le matériau diélectrique d'épaisseur e enserré entre deux électrodes conductrices de surface (de recouvrement) S (Figure II-17). La capacité résultante de ce dispositif est alors donnée en Farad et calculée par la relation :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r' S}{e} \quad (\text{II.6})$$

avec C : capacité mesurée (F) e : épaisseur du matériau (m)
 ϵ_0 : permittivité du vide S : Surface de recouvrement des 2 plots (m^2)

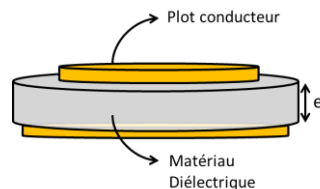


Figure II-17: Dispositif permettant de mesurer la capacité d'une pastille cylindrique

Les céramiques STLTO ont ainsi été métallisées à l'or à l'aide d'un métalliseur par pulvérisation diode-continue afin de déposer une paire d'électrodes inférieure et supérieure. L'électrode inférieure recouvre pratiquement toute la surface inférieure de la pastille tandis que l'électrode supérieure est plus petite afin d'éviter une mauvaise superposition des électrodes et donner une valeur erronée de la surface S du condensateur créé.

Les mesures ont ensuite été effectuées à l'aide d'un pont RLC (Gw Instek LCR Meter-819) à différentes fréquences, températures et valeurs de champ électrique continu.

3.2 Evolution de la permittivité des céramiques STLTO en fonction de la fréquence

Les Figure II-18 et Figure II-19 montrent l'évolution de la permittivité et des tangentes de pertes des différentes céramiques STLTO en fonction de la fréquence de mesure, comprise entre 1 et 100 kHz à température ambiante (échantillons lot 1). Nous observons que la permittivité ϵ' varie très faiblement ; on ne distingue aucune relaxation ou résonance dans la gamme explorée.

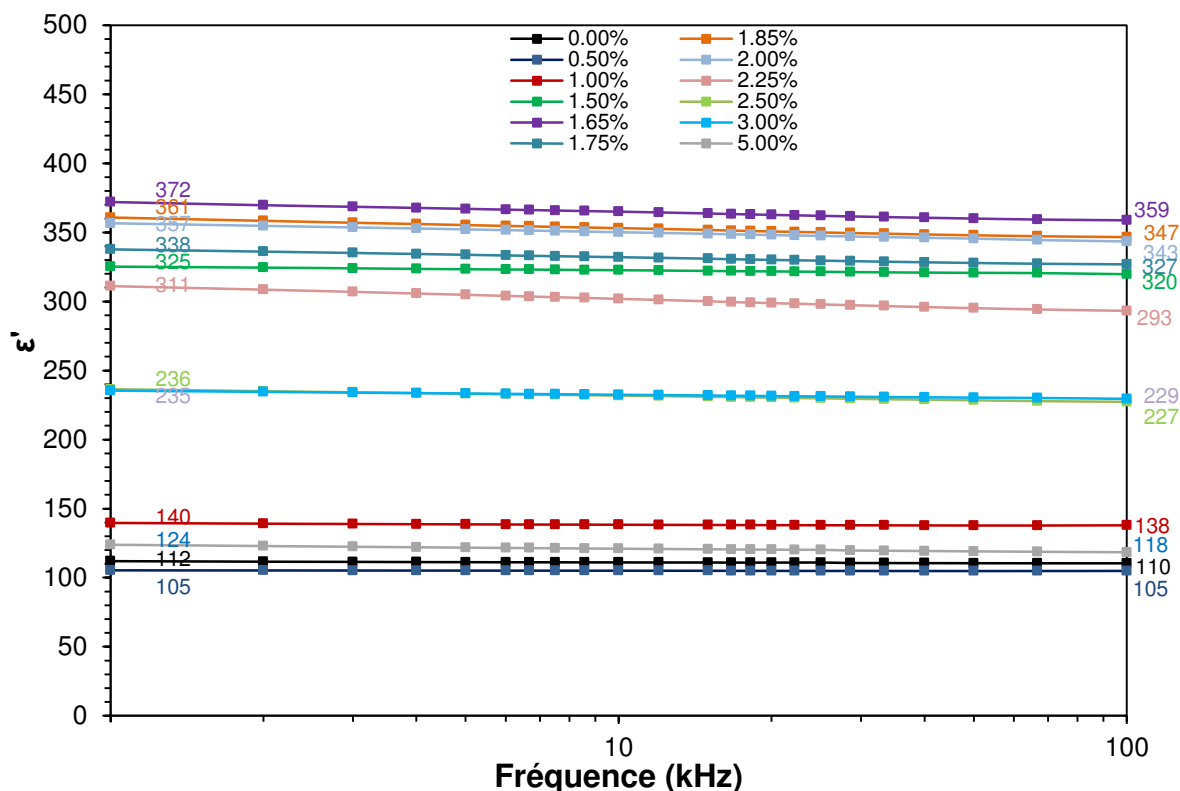


Figure II-18 : Evolution de la permittivité ϵ' pour les céramiques $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$ dans la gamme de fréquence 1-100 kHz à température ambiante

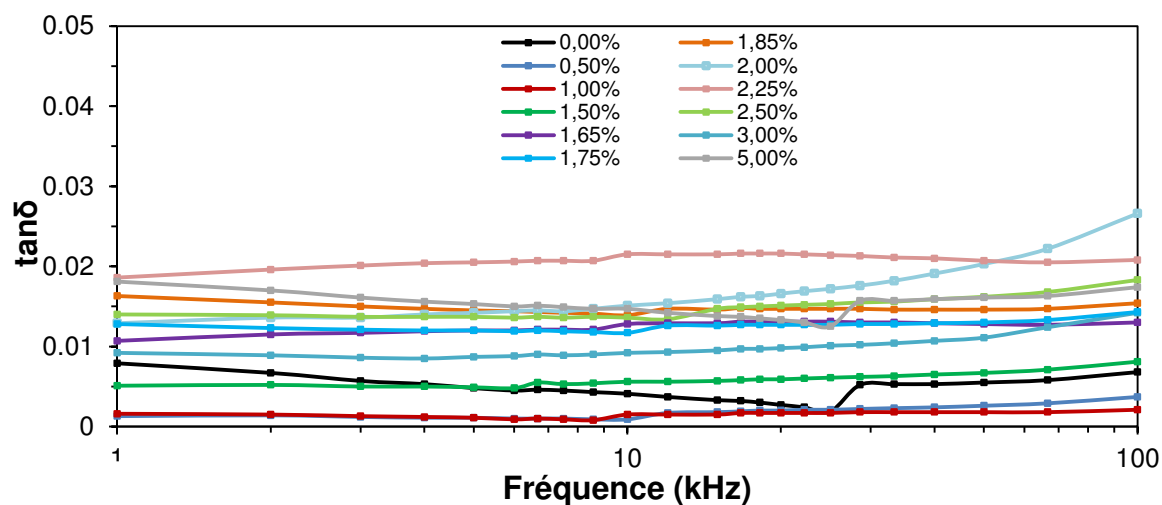


Figure II-19 : Evolution des tangentes de pertes $\tan\delta$ pour les céramiques $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$ dans la gamme de fréquence 1-100 kHz à température ambiante

3.3 Evolution de la permittivité de céramiques STLTO en fonction de la composition

Les valeurs de permittivité et des tangentes de pertes obtenues à 10 kHz sont reportées sur la Figure II-20 afin d'observer plus lisiblement leur évolution en fonction de la composition x . La modification de composition induit dans un premier temps ($0 < x < 1,65$) une augmentation de la permittivité pour atteindre des valeurs maximales pour des valeurs de x comprises entre 1,65 et 2,00. A plus forte substitution ($x > 2$), les valeurs de permittivité décroissent. Le composé présentant la permittivité la plus élevée est celui de composition $x = 1,65$ avec $\epsilon' = 375 @ 10 \text{ kHz}$, TA.

Les valeurs de tangentes de pertes montrent une augmentation lorsque x dépasse les 1,50, cependant ces valeurs restent faibles, inférieures à 0,02, dans toute la gamme étudiée ; la valeur minimale est $1,2 \cdot 10^{-3}$ pour $x = 0,5$.

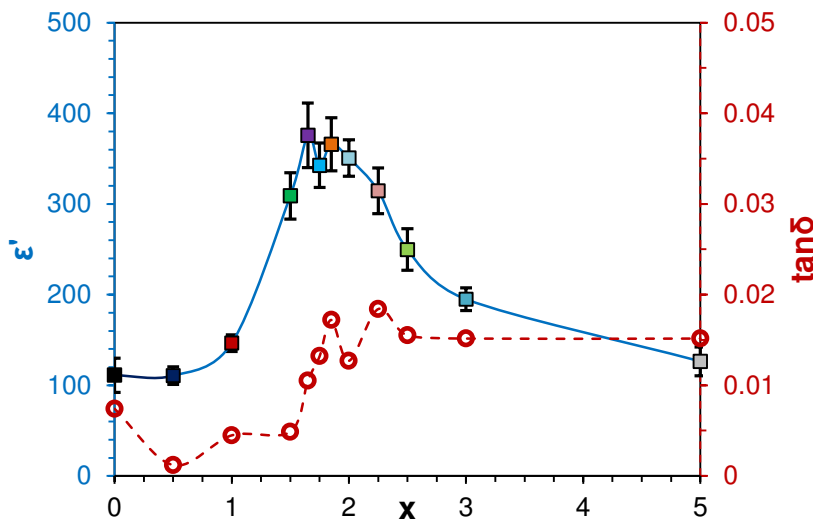


Figure II-20 : Evolution de la permittivité ϵ' et des tangentes de pertes $\tan\delta$ en fonction de x des céramiques $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$. Fréquence de mesure : 10 kHz, température : ambiante

3.4 Evolution de la permittivité de céramiques STLTO en fonction d'un champ électrique

Sur les différentes pastilles métallisées, une tension de 200 V a été appliquée entre les deux électrodes via un pont RLC (Instek LCR-819). Le champ électrique appliqué est limité par la tension max de 200 V que délivre le générateur (Keithley 2400 Series). Un dispositif complémentaire externe (Keysight 16065A) est utilisé pour « débloquer » la limite de 30 V fixée par le pont RLC classique. L'épaisseur (élevée) des pastilles est aussi un facteur limitant pour travailler à fort champ électrique (les échantillons présentés ici ont des épaisseurs de 0,5 ou 1 mm) ; le champ électrique appliqué maximal est donc proche de 0,4 kV/mm. Par ailleurs, les tangentes de pertes ne sont plus mesurables (car trop faibles) avec l'équipement utilisé pour des fréquences supérieures à quelques kHz ; afin de pouvoir quantifier les pertes des

différents échantillons, nous avons procédé aux mesures à 1 kHz. À partir de l'évolution de la permittivité sous champ, il est possible de calculer l'accordabilité de la permittivité à un champ donné (relation (I.9), §I.3.2).

Le graphe en Figure II-21 montre les valeurs d'accordabilité à 0,15 kV/mm en fonction de la composition des différentes céramiques ; l'évolution de la permittivité en fonction du champ appliqué pour quelques compositions est présentée en Figure II-22. Pour les composés avec x inférieur à 1,5, la variation de la permittivité en fonction du champ est nulle ; pour les composés x [1,5 ; 3], la variation de la permittivité est non-nulle. Le composé $x = 2,00$ montre l'accordabilité maximale ($A = 7,7 \%$ à 0,15 kV/mm) avec un cycle ϵ' -E ouvert de type « papillon », caractéristique d'un matériau ferroélectrique. Ce type de cycle est légèrement visible pour la composition $x = 1,65$.

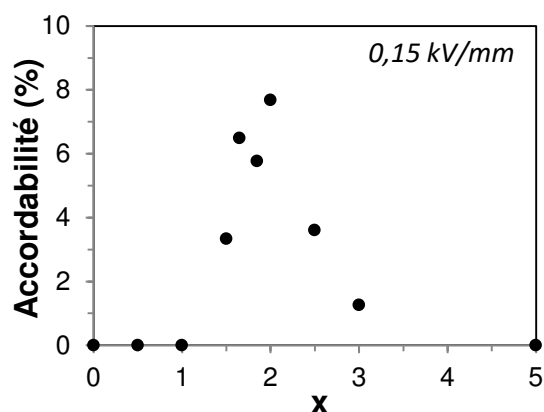


Figure II-21 : Evolution de l'accordabilité $A\%$ en fonction de la composition x des céramiques $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$ à un champ de 0,15 kV/mm. Fréquence de mesure : 1 kHz, température : ambiante

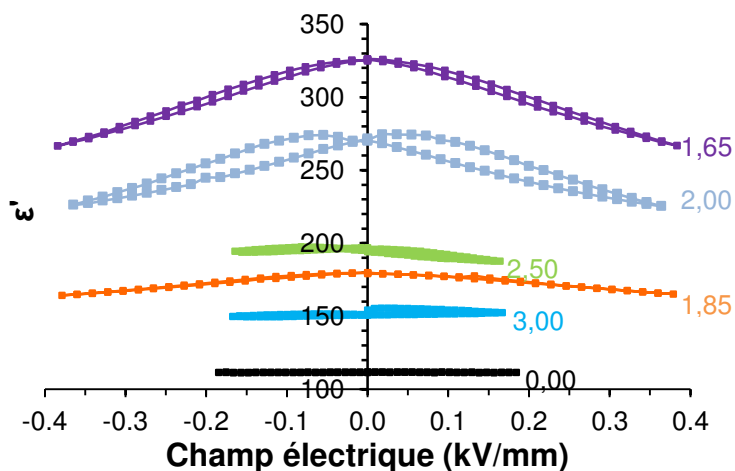


Figure II-22 : Evolution de la permittivité ϵ' en fonction du champ électrique de céramiques $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$. Fréquence de mesure : 1 kHz, température : ambiante

Ces mesures ont été complétées en Finlande, à l'Université de Oulu, par le Dr. Y. Bai du groupe Microelectronic Research Unit dirigé par le Prof. H. Jantunen. Des champs électriques jusqu'à 3 kV/mm ont pu être atteints ; un pont RLC Agilent 4284A a été utilisé. L'évolution sous champ de la permittivité des échantillons mesurés est montrée Figure II-23.

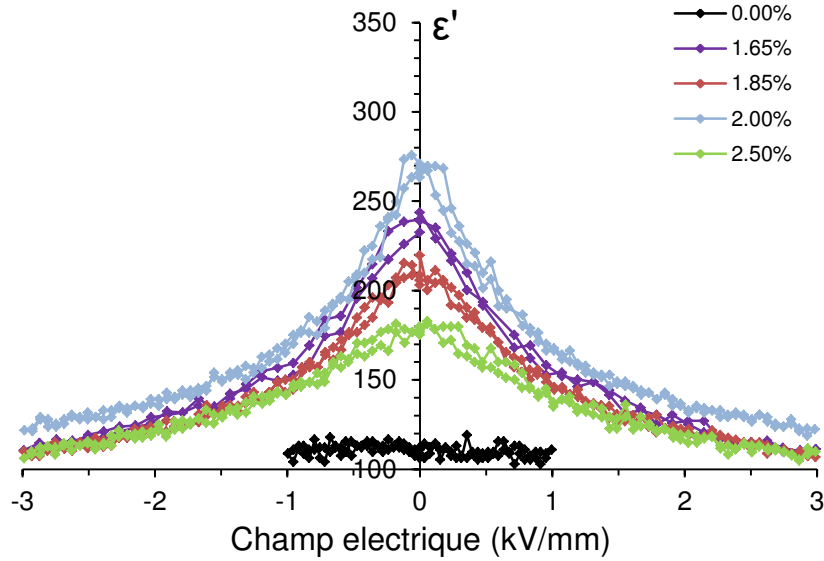


Figure II-23: Evolution de la permittivité en fonction du champ électrique sur de céramiques $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$. Fréquence de mesure : 1 kHz, température ambiante ; (Mesures Y. Bai, Université de Oulu, Finlande)

L'allure des courbes est similaire à celle tracée à partir de nos mesures à 0,4 kV/mm. Les accordabilités des échantillons $x = 1,65$; $1,85$; $2,00$ et $2,50$ sont respectivement de 54 %, 48 %, 53,5 % et 38 % à 3 kV/mm (1 kHz, température ambiante).

Ce sont des valeurs très élevées, particulièrement pour les compositions $x = 1,65$ et $x = 2,0$. Pour ces compositions, nous avons tracé l'évolution de la permittivité et des pertes en fonction du champ à partir de nos mesures (Figure II-24). Les accordabilités maximales sont pratiquement identiques pour les deux compositions (17,9 % et 16,9 %) mais les pertes associées sont très différentes : $\tan\delta < 0,0002$ pour $x = 1,65$ et $\tan\delta = 0,015$ pour $x = 2,0$ à 0,2 kV/mm. On remarque aussi sur cette figure que l'évolution des tangentes de pertes pour $x = 2,0$ présente un cycle en aile de papillon, similaire à l'évolution de sa permittivité.

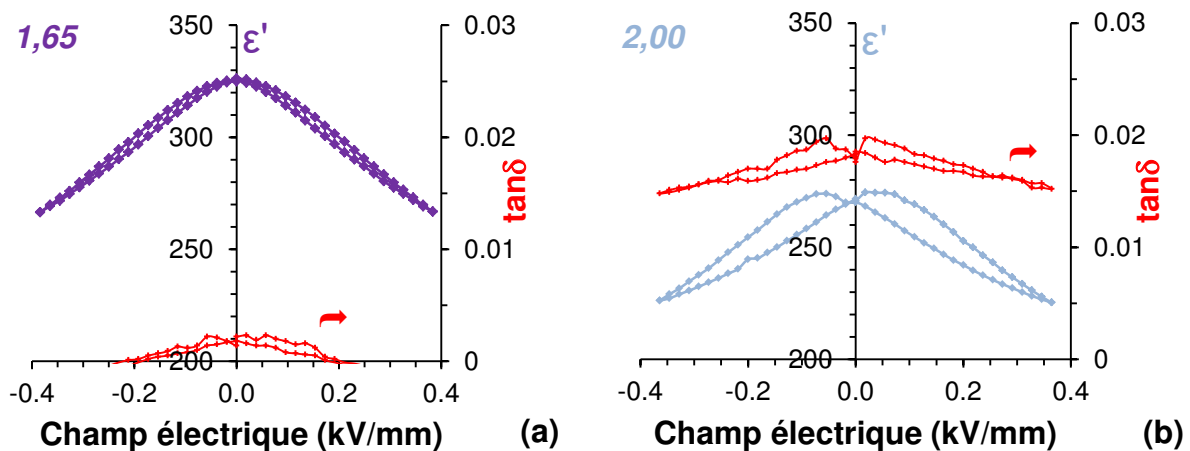


Figure II-24 : Evolution en fonction du champ électrique de la permittivité ϵ' et des tangentes de pertes $\tan\delta$ des céramiques $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$ de composition : (a) $x = 1,65$ et (b) $x = 2,0$. Fréquence de mesure : 10 kHz, température : ambiante

3.5 Evolution de la permittivité de céramiques STLTO en fonction de la température

La permittivité des composés STLTO a été mesurée en fonction de la température dans la gamme 20 - 200°C à l'aide d'un système chauffant Leica ; la température est relevée à partir d'un thermocouple Chromel/Alumel (Figure II-25). Les mesures sont effectuées avec un pas de 1°C/min.

Seules les températures supérieures à 20°C ont pu être relevées ; les températures inférieures ne sont pas accessibles avec l'équipement utilisé, un dispositif de refroidissement serait nécessaire pour les atteindre.

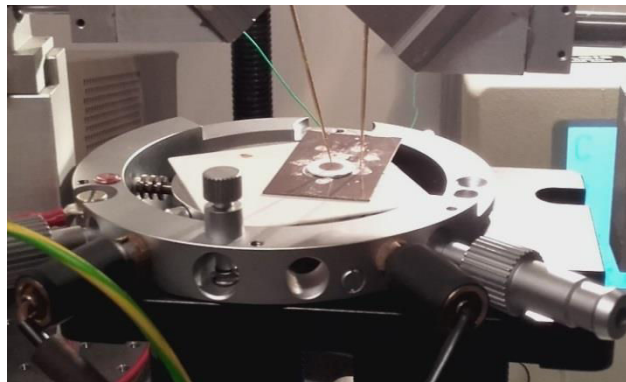


Figure II-25 : Dispositif de mesure de la capacité en fonction de la température

L'évolution de la permittivité des différentes pastilles STLTO en fonction de la température de mesure est montrée Figure II-26 : elle montre un décalage des températures maximales (T_M) en fonction de x . T_M est déterminée comme étant la température pour laquelle la permittivité est maximale. L'évolution de T_M en fonction de x (Figure II-27-a) est conforme à celle obtenue par Nanamatsu et al.¹¹ (Figure II-27-b) : on observe une augmentation des températures T_M avec le déplacement de la composition de $Sr_2Ta_2O_7$ vers $La_2Ti_2O_7$.

Un second maximum de faible intensité à environ 200°C peut être observé pour certaines compositions. Une première explication pourrait être une transition de phase du matériau autour de cette température, mais ceci n'est pas corroboré par les mesures DRX que nous avons effectuées en fonction de la température sur l'échantillon $x = 3,0$ (en §6.Discussion). Cela pourrait provenir de défauts extrinsèques (générés lors d'un même protocole de synthèse et de frittage) donnant lieu, par exemple, à une conduction électronique¹² ; ces défauts seraient activés lorsque la température augmente. L'étude de ces mécanismes n'a pas été entreprise dans le cadre de cette thèse.

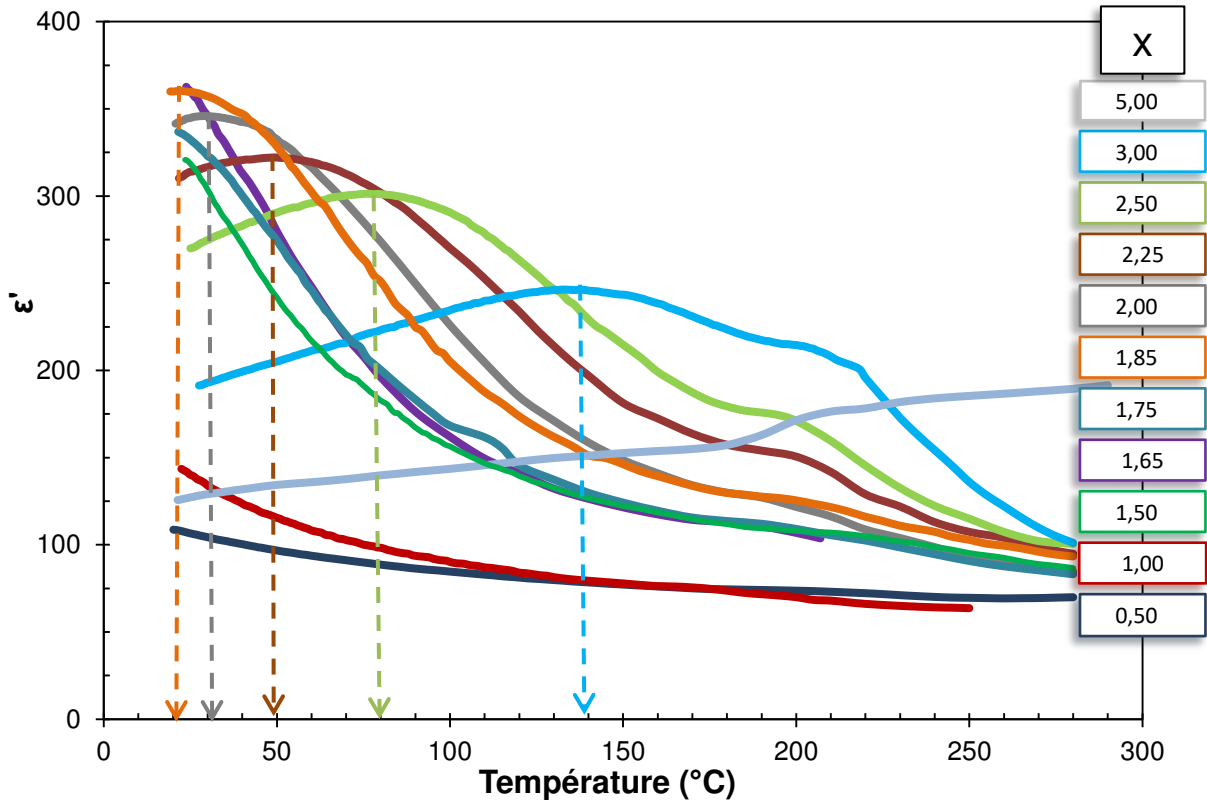


Figure II-26: Evolution de la permittivité ϵ' en fonction de la température des composés céramiques $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$ (les flèches indiquant la température T_M des différents composés)

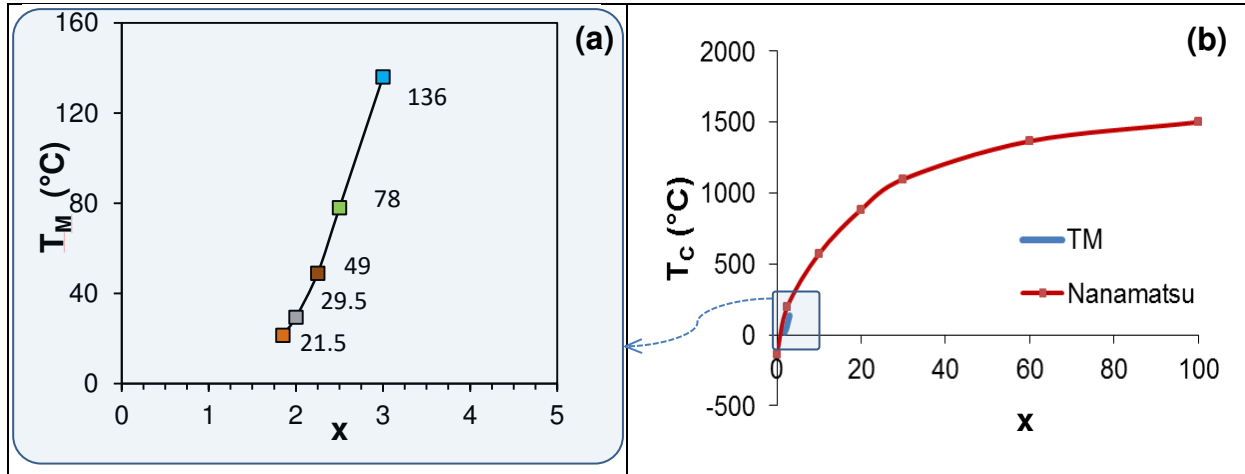


Figure II-27 : (a) Evolution de la température maximum (T_M) des céramiques $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$ en fonction de x mesurée à l'IETR et (b) courbe tracée par Nanamatsu¹¹

L'étude de l'évolution de la permittivité en fonction de la température à différentes fréquences (0,1 – 100 kHz) a été réalisée sur deux pastilles STLTO, susceptibles d'être dans leur état ferroélectrique à température ambiante : $x = 2,25$ et $2,50$.

Pour $x = 2,25$ (Figure II-28), la température T_M augmente lorsque la fréquence de mesure augmente ; la valeur ϵ'_{max} associée diminue. Ce comportement pourrait correspondre à un matériau ferroélectrique de type relaxeur.

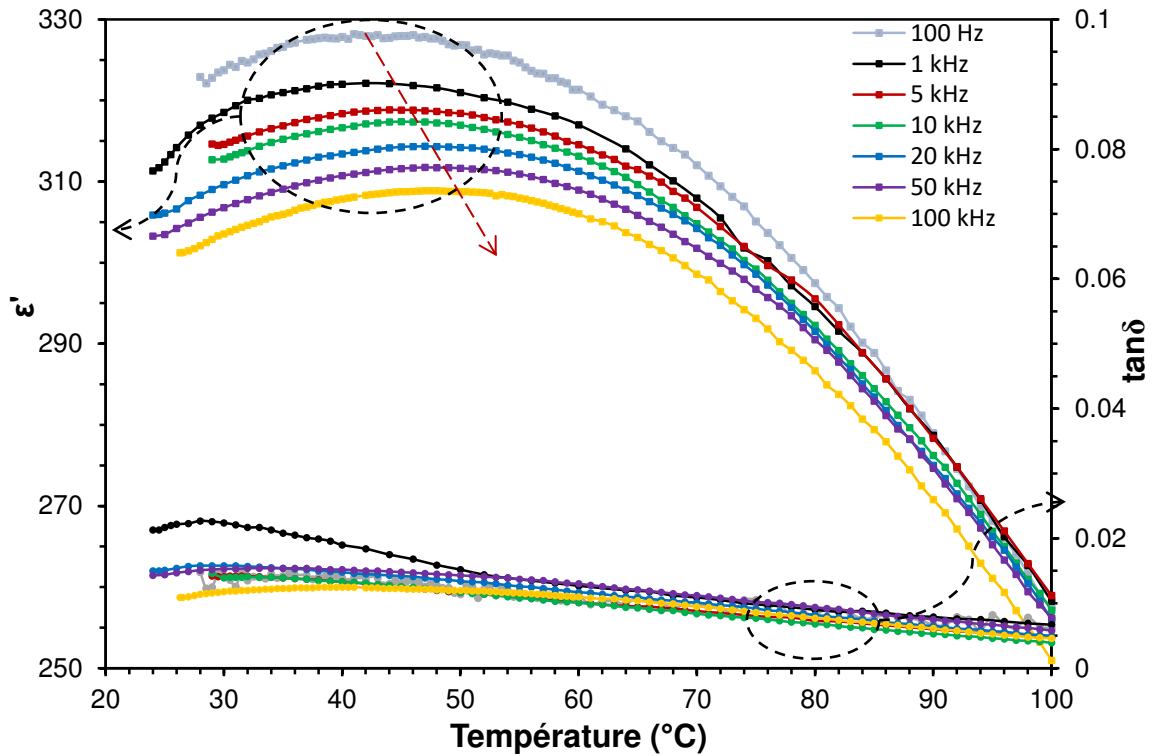


Figure II-28 : Permittivités ϵ' et tangentes de pertes $\tan\delta$ en fonction de la température à différentes fréquences de la céramique $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ avec $x = 2,25$ (flèche rouge, guide de visualisation du décalage de T_M en fréquence)

On remarque que l'évolution de T_M montre une courbure très large au niveau du maximum ; ceci complique la détermination des valeurs de T_M . Afin d'exploiter la totalité des points de mesure et ainsi réduire l'erreur sur la détermination de T_M , il a été considéré que l'évolution de la permittivité avec la température peut être modélisée par un polynôme de second ou de troisième ordre. Les coefficients de corrélation de ces courbes sont de l'ordre de 0,9995. En dérivant les équations des polynômes, et en résolvant l'équation pour $y'(T) = 0$; la température T_M est déterminée pour chaque fréquence et tracée en Figure II-29. Cette figure montre plus clairement le décalage en température et en fréquence des T_M de la céramique $x = 2,25$.

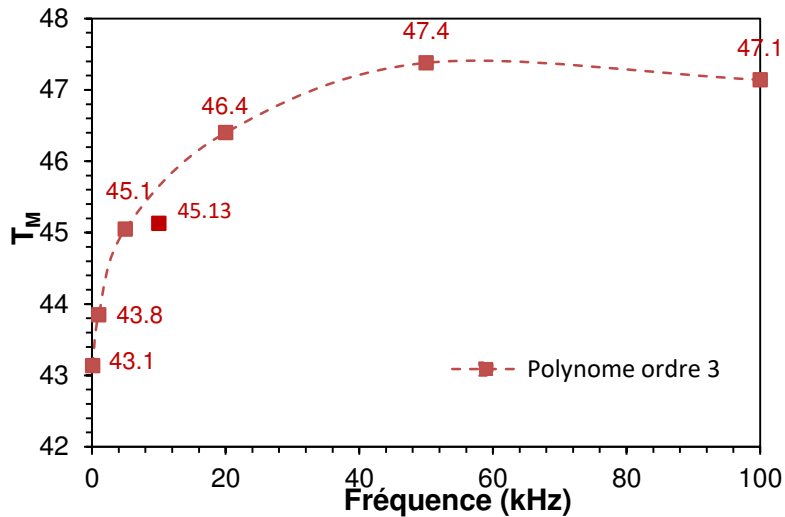


Figure II-29 : Evolution en fonction de la fréquence des T_M pour la céramique $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$ avec $x = 2,25$

Cependant, pour le composé $x = 2,50$ (Figure II-30), la variation de la température T_M en fonction de la fréquence n'est pas été clairement observée.

En conclusion, et avant des mesures dédiées plus poussées, il ne nous est pas possible d'évaluer l'influence de la fréquence sur le déplacement de la température T_M et donc de statuer sur le comportement relaxeur ou non des céramiques ferroélectriques STLTO.

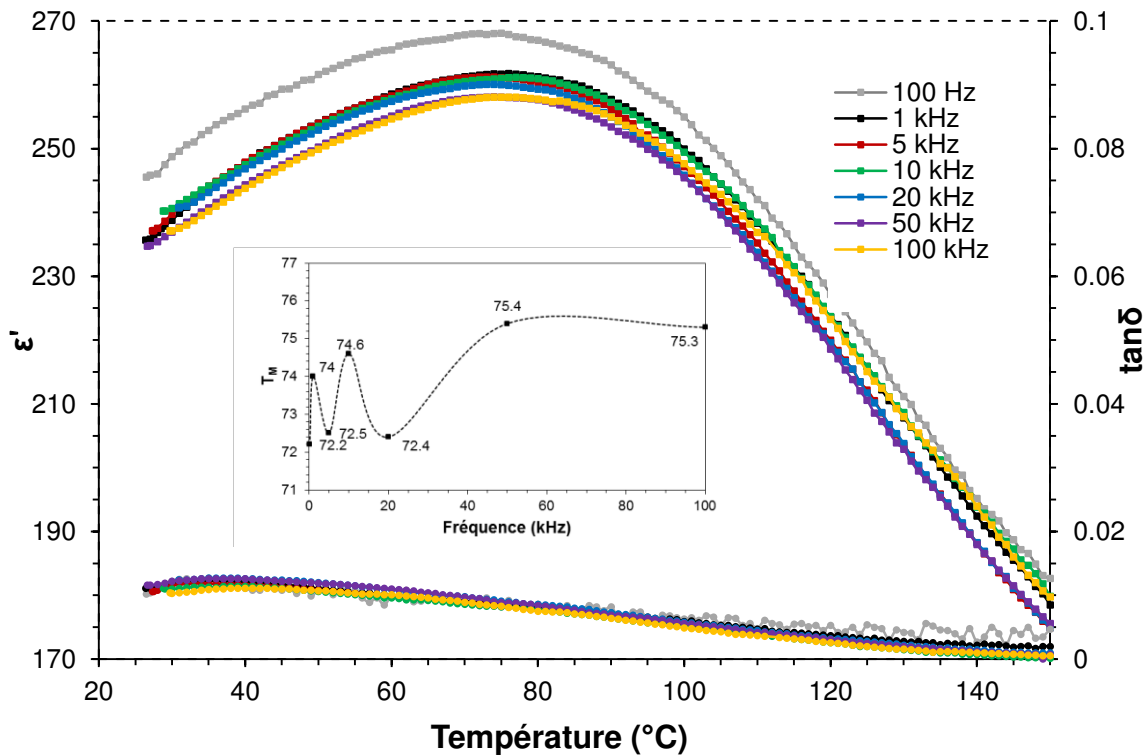


Figure II-30 : Permittivités ϵ' et tangentes de pertes $\tan\delta$ en fonction de la température à différentes fréquences de la céramique $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$ avec $x = 2,50$ (en insert : Evolution des T_M déterminées par le maximum des courbes modélisées de polynôme d'ordre 2)

4 PROPRIETES FERROELECTRIQUES DES CERAMIQUES STLTO

Afin de confirmer le caractère ferroélectrique des matériaux STLTO, des mesures de polarisation en fonction du champ (P-E) ont été effectuées sur un lot de 6 échantillons, de composition s'échelonnant de $x = 0$ à $x = 3$.

Une première série de mesures a été effectuée dans l'équipe FunMat de Nantes en collaboration avec le Prof. B. Guiffard et le Dr. T. Dufay. Les cycles P-E ont été caractérisés à température ambiante et à une fréquence $f = 50$ Hz en utilisant un circuit Sawyer-Tower avec un condensateur-série de 68 nF ; un amplificateur haute tension (Trek 609E-6, 0 - 5000 V) a été utilisé pour régler l'amplitude du champ électrique appliqué. Les cycles I-E ont également été enregistrés ; les valeurs du courant ont été calculées à partir de la polarisation en utilisant la relation $I = S \, dP/dt$, où S est la surface de l'électrode. Les courbes P-E (en couleurs) et I-E (en noir, axe secondaire) sont données Figure II-31.

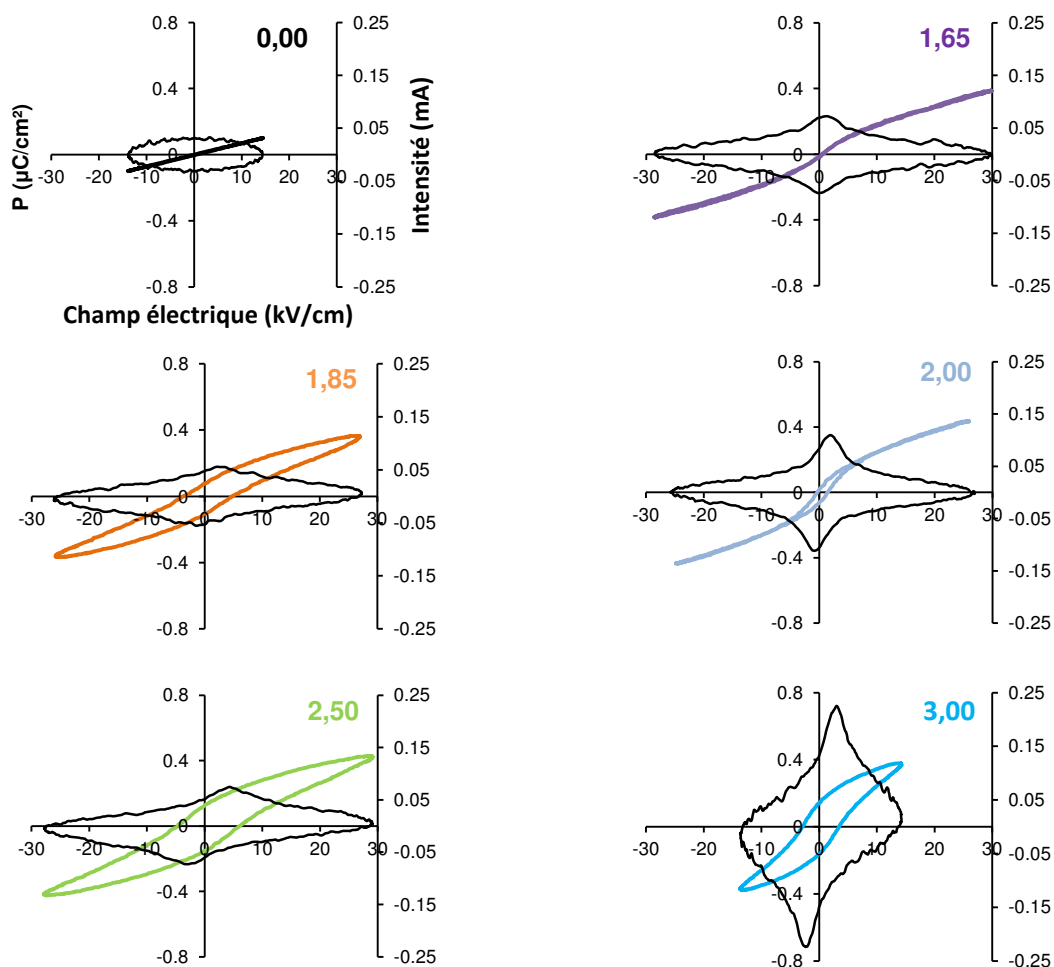


Figure II-31 : Courbes de polarisation P-E (en couleurs), et d'intensité I-E (en noir) en fonction du champ électrique mesurées sur des céramiques $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$, à une fréquence de 50 Hz. Mesures effectuées à l'IETR de Nantes

Une évolution linéaire de P est observée pour la composition $x = 0$, tandis que la composition $x = 1,65$ présente une courbe non linéaire mais non ouverte. Des cycles d'hystérésis sont clairement observés pour les compositions $x = 1,85, 2,0, 2,5$ et $3,0$. Notons que la boucle pour $x = 2,0$ est mince et presque saturée ; cela pourrait être lié à un caractère ferroélectrique relaxeur et/ou à une qualité plus élevée de cet échantillon. Pour cet échantillon, on relève une polarisation maximale proche de $0,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ à $25 \text{ kV}/\text{cm}$; cette valeur est très faible.

Pour ce qui est des mesures I-E, seul l'échantillon $x = 0$ présente une courbe ronde sans aucun pic visible ; toutes les autres compositions montrent des pics de courant, y compris la composition $x = 1,65$. Ces pics de courant se positionnent à des valeurs proches des champs coercitifs ; ils correspondent donc à des courants de commutation et confirment la présence d'un renversement de domaines de polarisation, correspondant à des domaines ferroélectriques et donc à un ordre ferroélectrique dans les matériaux STLTO. Théoriquement, les cycles I - E devraient avoir une base à intensité nulle et présenter uniquement des pics de courant ; l'ouverture des cycles I-E dans notre cas peut être induite par des défauts et mécanismes induisant des pertes de conduction.

Pour confirmer ces résultats, une seconde série de mesures a été réalisée, sur le même lot d'échantillons, par le Dr. Y. Bai à l'Université de Oulu en Finlande. Les résultats sont montrés en Figure II-32. Nous voyons que les deux séries de mesures sont très similaires. Les valeurs de polarisation maximales sont proches mais les cycles sont plus fermés (engendrant des polarisations à champ nul plus faibles) dans la deuxième série de mesures. Ces différences pourraient provenir, en premier lieu, de la sensibilité différente de l'équipement utilisé car les polarisations mesurées sont très faibles. De plus, les échantillons sont très résistifs (résistivité supérieure à $1000 \text{ G}\Omega.\text{cm}$) ce qui entraîne des valeurs de courant et de charge mesurées très faibles.

Les courbes de permittivité en fonction du champ électrique (ϵ' -E) associées (Figure II-32.b) sont tracées à partir des valeurs de polarisation et montrent un début d'ouverture de cycle pour $x = 1,65$, ouverture qui s'accroît lorsque x augmente.

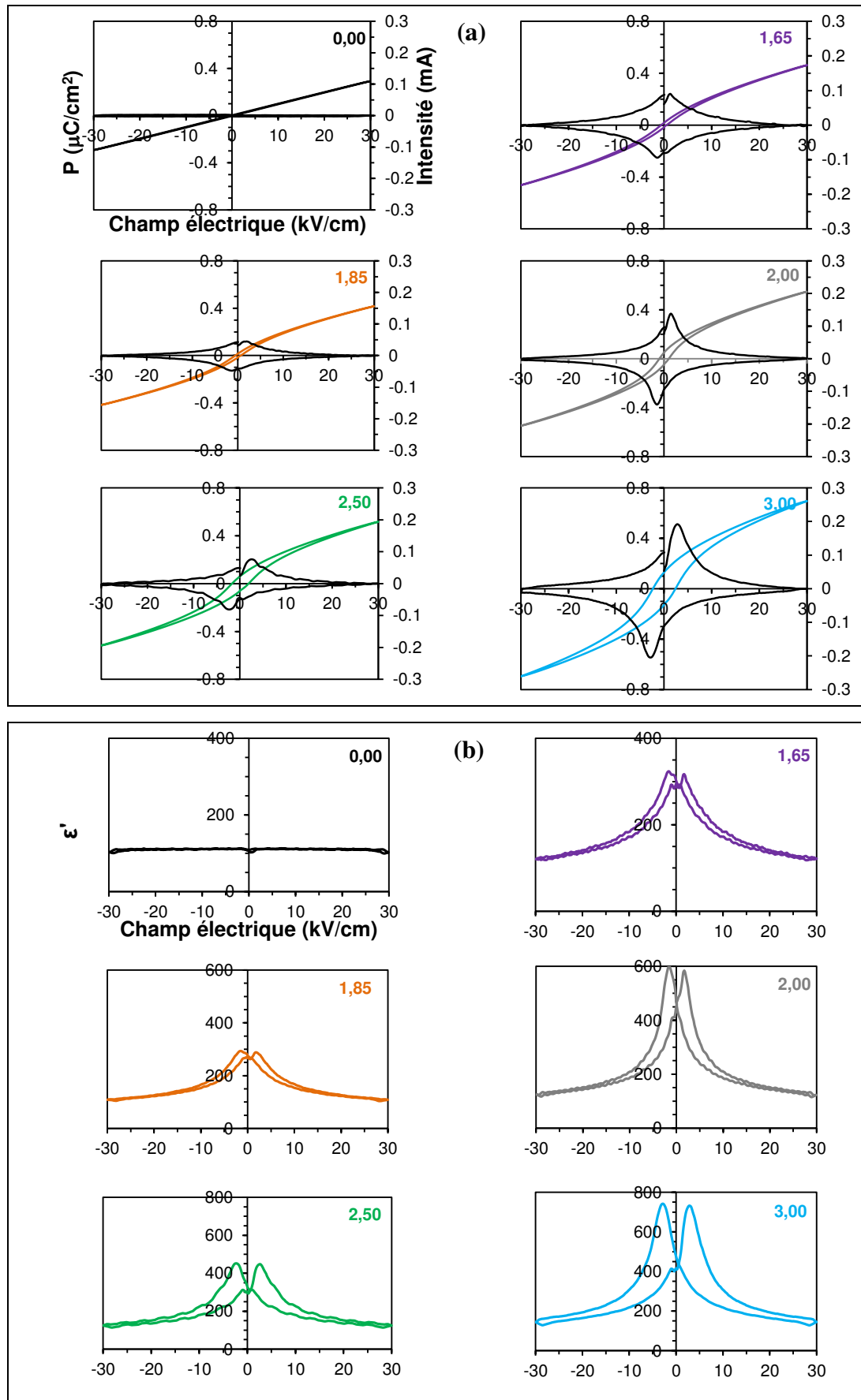


Figure II-32 : (a) Courbes de polarisation P - E (en couleurs) et I - E (en noir) ; (b) Courbes ϵ' - E en fonction du champ électrique, mesurées sur des céramiques $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ à une fréquence de 50 Hz (mesures effectuées à l'Université de Oulu, Finlande)

5 MESURES DIELECTRIQUES HAUTES FREQUENCES DES CERAMIQUES STLTO

Après avoir optimisé la composition des composés STLTO et étudié leurs propriétés diélectriques dans le domaine des basses fréquences, nous avons procédé à la caractérisation de leurs propriétés dans le domaine des hyperfréquences (HF) entre 1 et 6 GHz (Bande L, S, C). Par la suite, nous nommerons ce domaine « hautes fréquences ».

Les mesures hautes fréquences sont plus difficiles à mettre en œuvre car elles nécessitent des configurations particulières telles que des lignes coplanaires, des cavités résonantes, etc.... Les mesures de type MIM à basses fréquences ne sont plus adaptées aux lois physiques à hautes fréquences.

Les méthodes choisies pour caractériser les matériaux céramiques STLTO ont été les mesures par ligne coplanaire, par sonde coaxiale et par cavité résonante.

5.1 Mesures par ligne coplanaire

Ces mesures ont été effectuées à l'Université de Bretagne Occidentale au Laboratoire des Sciences Techniques de l'Information, de la Communication et de la Connaissance (LABSTICC) avec l'aide du Dr. V. Laur et du Dr. A. Chevalier du Pôle Micro-ondes et Matériaux.

La caractérisation utilise une ligne coplanaire (Figure II-33) sur laquelle est posé l'échantillon à étudier. La technique Nicolson–Ross–Weir (NRW)¹³ permet de remonter à la permittivité effective de la ligne dans sa section chargée. Les paramètres intrinsèques du matériau sont extraits à l'aide d'une approche de type Transformées Conformées¹⁴.

Pour cette caractérisation, les coefficients S_{11} de réflexion et S_{21} de transmission sont mesurés et on remonte à la constante de propagation γ du milieu par la relation suivante :

$$e^{-\gamma L} = \frac{2S_{21}}{1 - S_{11}^2 + S_{21}^2 \pm \sqrt{(1 + S_{11}^2 + S_{21}^2)^2 - 4S_{11}^2}} \quad (\text{II.1})$$

S_{11} : coefficient de réflexion

S_{21} : coefficient de transmission

L : Longueur de ligne

γ : constante de propagation du milieu

A partir de là, on détermine la permittivité effective ε_{eff}^* de l'ensemble « ligne échantillon » par la relation :

$$\varepsilon_{eff}^* = -\left(\frac{\gamma c}{2\pi F}\right)^2 \quad (\text{II.2})$$

c : célérité de la lumière

Le calcul de transformation conforme¹⁴ permet alors de remonter à la permittivité de l'échantillon, ainsi qu'à sa tangente de pertes :

$$\epsilon_{eff}^* = -1 + q_1(\epsilon_s - 1) + q_2(\epsilon_{STLTO} - \epsilon_s) \quad (II.3)$$

$$\tan\delta_{eff} = k_1 \cdot \tan\delta_s + k_2 \cdot \tan\delta_{STLTO} \quad (II.4)$$

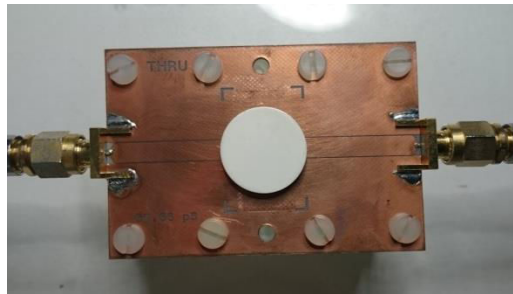


Figure II-33 : Dispositif de mesure hyperfréquence par ligne coplanaire avec une céramique STLTO sur la ligne

Les caractérisations ont été réalisées sur des pastilles STLTO polies d'épaisseur comprise entre 1,5 et 3 mm. Le polissage est nécessaire car en mesure par ligne coplanaire, le contact entre la ligne et la pastille doit être optimal.

Les différentes pastilles étudiées sont présentées en Tableau II-4.

Composition x	0,00	1,00	1,50	1,65	2,00	2,50	3,00
Epaisseur (mm)	2,3	2,3	2,1	2,1	2,4	2,7	1,5
Incertitude sur e (%)	13	4	14	19	4	4	25
Masse (g)	2,97	2,81	2,62	2,59	3,08	3,43	1,87
Taux de densification (%)	75	/	87	84	87	86	86

Tableau II-4 : Liste des céramiques $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$ utilisées pour les mesures hautes fréquences en ligne coplanaire.

Pour effectuer ces mesures, il a été utilisé un étalonnage SOLT (Short Open Load Thru). Les mesures ont été effectuées dans la gamme 1 - 6 GHz mais l'exploitation des données a été limitée à 4 GHz en raison de la dimension des échantillons. Les valeurs de permittivité en fonction de la composition x à la fréquence $f = 2,5$ GHz sont présentées en Figure II-34.

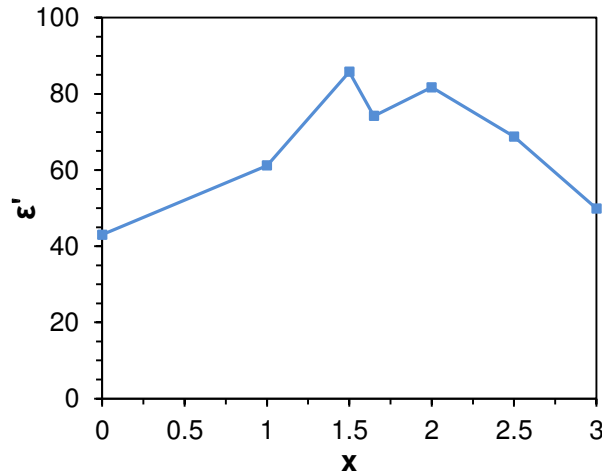


Figure II-34 : Evolution de la permittivité des céramiques $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$ en fonction de la composition x . fréquence : 2,5 GHz. Mesures effectuées par ligne coplanaire au Lab-STICC de Brest

L'évolution de la permittivité dans cette gamme de fréquence est en adéquation avec les mesures effectuées dans le domaine des basses fréquences, notamment à 10 kHz (Figure II-20). Les compositions présentant les plus hautes permittivités, proches de 85, sont obtenues sur les céramiques avec x appartenant à 1,50 - 2,00. Les permittivités sont divisées par 5 par rapport aux valeurs obtenues à basses fréquences, passant, par exemple pour $x = 1,65$, de $\epsilon' = 375$ (10 kHz) à $\epsilon' = 74$ à 2,5 GHz.

5.2 Mesures par sonde coaxiale

Dans un objectif de comparaison avec les résultats précédents, des mesures par sonde coaxiale¹⁵ entre 0,1 et 6 GHz ont été réalisées sur les mêmes céramiques que précédemment avec 2 sondes coaxiales différentes (Figure II-35). Les sondes utilisées sont de type affleurant¹⁶, elles ne pénètrent pas le matériau. Cette méthode nécessite de travailler sur un échantillon parfaitement plan afin que le contact matériau-sonde soit quasi parfait afin de réduire au maximum le gap d'air et ainsi éviter la mesure d'une contribution due à l'air qui sous-estimerait les propriétés diélectriques du matériau.

Les premières mesures ont été effectuées à Saint Briec à l'aide d'une sonde coaxiale agilent 85070E dans la gamme 0,2 - 6 GHz et 6 - 18 GHz. Avant chaque mesure, l'appareil est calibré en effectuant une mesure de la permittivité complexe de l'eau pure, de l'air et en effectuant un court-circuit. La céramique étudiée est alors mise en contact avec la sonde coaxiale à l'aide d'un élévateur. Les mesures ont, en premier lieu, été effectuées sur les pastilles non polies, présentant une certaine rugosité, puis sur les mêmes pastilles polies.

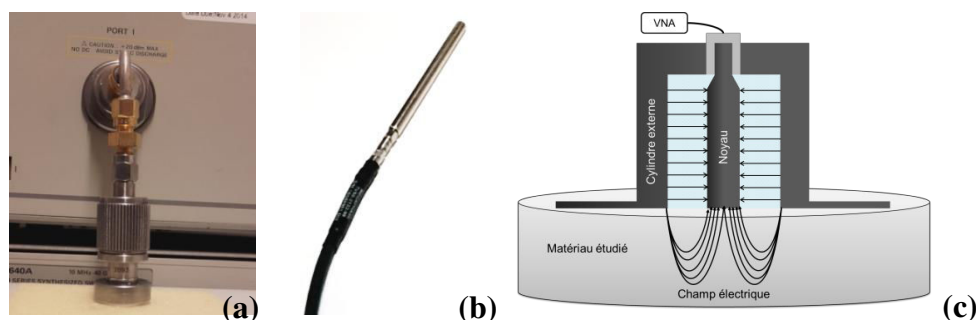


Figure II-35 : (a) Photo de la sonde coaxiale de Saint-Briec fixée à l'analyseur de réseau, (b) sonde coaxiale de Brest (c) schéma de principe d'une sonde coaxiale

Sur la Figure II-36 sont présentées les valeurs de permittivité et de tangentes de pertes mesurées à 2,5 GHz à l'aide de la sonde coaxiale de Saint-Briec. Leur évolution en fonction de la composition x des céramiques avant et après polissage est mesurée.

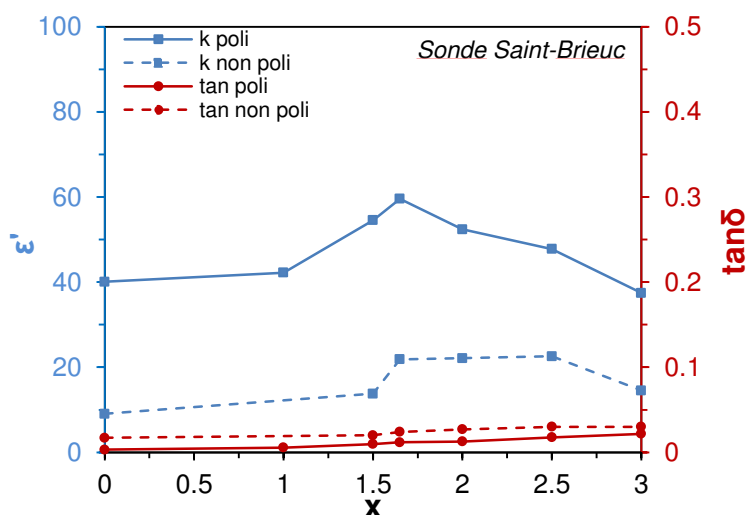


Figure II-36 : Evolution de la permittivité ϵ' des céramiques $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ en fonction de x à une fréquence de 2,5 GHz. Mesures effectuées par sonde coaxiale entre 0,2 et 6 GHz, à l'IUT de Saint-Briec

Les premières mesures effectuées sur les pastilles non polies ont montré des permittivités faibles (~ 22) et des tangentes de pertes comprises entre 0,02 et 0,03. Afin d'améliorer le contact entre la sonde et la céramique, un polissage a été réalisé. Les secondes mesures ont montré une forte augmentation de la permittivité (pouvant être multipliée jusqu'à 4 fois) et une diminution des tangentes de pertes pour chaque échantillon. La permittivité la plus élevée est relevée pour $x = 1,65$ avec une valeur de $\epsilon' = 60$ et des tangentes de pertes $\tan\delta = 0,012$. Les tangentes de pertes augmentent avec la valeur de x , cette évolution était également visible aux basses fréquences (Figure II-20). Par ailleurs, les valeurs de permittivité sont inférieures à celles obtenues par ligne coplanaire, ceci pouvant être expliqué par le fait qu'un gap d'air existe, bien qu'une pression assez importante ait été exercée entre la pastille et la sonde.

Dans le but de confirmer nos résultats, de nouvelles mesures ont été réalisées au LABSTICC. Une sonde coaxiale pouvant atteindre une fréquence de mesure de 50 GHz a été utilisée. Elle présente l'avantage d'être reliée à l'analyseur de réseau par un câble de connexion permettant d'ajuster plus aisément la sonde à la surface de l'échantillon et d'y appliquer une pression manuellement.

L'évolution de la permittivité et des tangentes de pertes mesurées à $f = 2,5$ GHz est présentée Figure II-37.

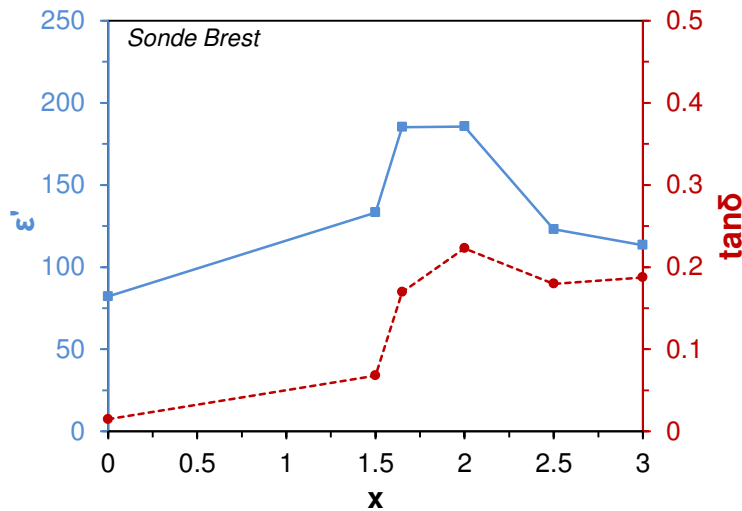


Figure II-37 : Evolution de la permittivité ϵ' et des tangentes de pertes $\tan\delta$ en fonction de la composition x des céramiques $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$. Fréquence : 2,5 GHz. Mesures effectuées par sonde coaxiale 50 GHz au Lab-STICC de Brest

Cette série de mesure montre des valeurs de permittivité plus élevées qu'avec la sonde de Saint-Brieuc, avec $\epsilon'_{\max} \sim 195$ pour $x = 1,65$ et $2,00$. Il semble que cette sonde soit moins sensible aux gaps d'air. Les valeurs des tangentes de pertes sont plus élevées que précédemment. L'évolution de la permittivité et des tangentes de pertes reste comparable à celles obtenues auparavant.

5.3 Mesures par cavité résonante

5.3.1 Principe

Les deux premières méthodes n'ayant pas donné pleine satisfaction, laissant apparaître des écarts de permittivité relativement importants, il a été décidé d'utiliser une troisième méthode de caractérisation des céramiques en hautes fréquences. Ces analyses ont été effectuées par M. Haydoura¹⁷, stagiaire Master 2, par la méthode de cellule à résonateur diélectrique. Cette méthode a pour avantage de ne pas nécessiter de contact entre la sonde et l'échantillon. Les mesures s'effectuent par une perturbation du champ électrique dans la

cavité. La mesure de la fréquence du pic de résonance permet de remonter à la permittivité du matériau.

Cette méthode par cavité résonante¹⁸ est l'une des plus précises pour la mesure des matériaux à faibles pertes diélectriques (Figure II-38). En plaçant l'échantillon à l'intérieur de la cavité, on vient la perturber, en décalant notamment sa fréquence de résonance vers de plus faibles valeurs. En mesurant la fréquence de résonance et en calculant le facteur de qualité, on peut extraire les propriétés diélectriques du matériau (constante diélectrique relative et tangentes de pertes).

Le facteur de qualité est le paramètre primordial de la cavité, un fort facteur sera associé à une bonne précision de la mesure. Ce facteur est calculé par la relation (II.5) :

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f} \quad (\text{II.5})$$

f_0 : fréquence de résonance Δf : largeur à -3 dB

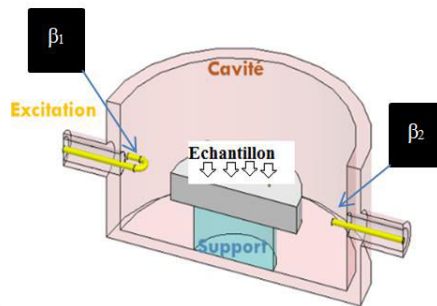


Figure II-38 : Schéma de la structure interne de la cavité contenant l'échantillon à analyser

La cavité est reliée à un analyseur de réseau vectoriel grâce à 2 câbles en boucle horizontaux. Ces boucles sont ajustables et possèdent des coefficients de couplages β_1 et β_2 (Figure II-39).

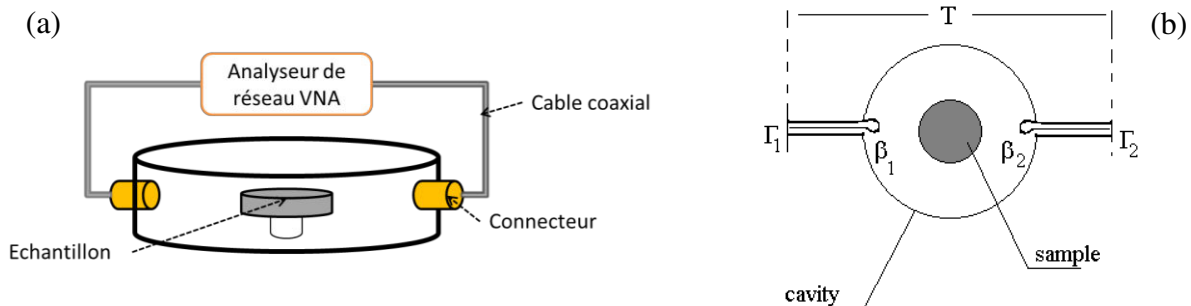


Figure II-39 : Schémas illustrant (a) la cavité cylindrique couplée à un VNA et (b) la cavité avec boucles de couplage β_1 et β_2

En utilisant la théorie de la méthode des perturbations et les équations de Maxwell, la constante diélectrique et les pertes de l'échantillon sont déterminées à partir des mesures expérimentales et des équations (II.7) (II.8) :

$$\varepsilon' = 1 + \left(\frac{1}{A}\right) \times \frac{V_C}{V_S} \times \frac{\Delta f}{f_0} \quad (\text{II.7})$$

$$\tan\delta = \left(\frac{1}{B}\right) \times \frac{V_C}{V_S} \times \left(\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0}\right) \quad (\text{II.8})$$

f_0 : fréquence de résonance de la cavité vide

Δf : largeur de bande à -3 dB

Q_0 : facteur de qualité de la cavité vide

f_1 : fréquence de résonance de la cavité avec échantillon

Q_1 : facteur de qualité de la cavité contenant l'échantillon

V_S : volume de l'échantillon, V_C : volume de la cavité vide

A et B, constantes calculées analytiquement

5.3.2 Dispositif expérimental

La cavité cylindrique (QWED, Figure II-40.a) utilisée est en alliage de cuivre argenté, son diamètre $D_C = 35,55$ mm et sa hauteur $L = 21,5$ mm. La cavité contient un support d'échantillon en quartz placé à une hauteur $L_1 = 8,2$ mm de la base de la cavité.

Pour effectuer la mesure, la cavité est couplée à un analyseur de réseau VNA (ANRITSU MS444B, Figure II-40.b) à l'aide des 2 connecteurs variables horizontaux et de câbles coaxiaux. La cavité doit nécessairement être placée à la même hauteur que les câbles reliés au VNA afin d'éviter les perturbations qui pourraient être induites par le mouvement des connecteurs lors de l'ajustement du couplage. La cavité doit être également placée dans une pièce où la température est stable et connue. Avant de réaliser les mesures, une calibration SOLT (Short Open Load Thru) de l'analyseur est réalisée à l'aide du kit d'étalonnage fourni afin de prendre en compte les erreurs systématiques de l'analyseur de réseau.

L'étude réalisée par M. Haydoura comprend l'identification du mode résonant TE_{018} afin d'identifier les modes propres de résonance de la cavité ainsi que les étapes permettant d'exploiter les résultats obtenus¹⁹, cette étude ne sera pas détaillée dans ce manuscrit.

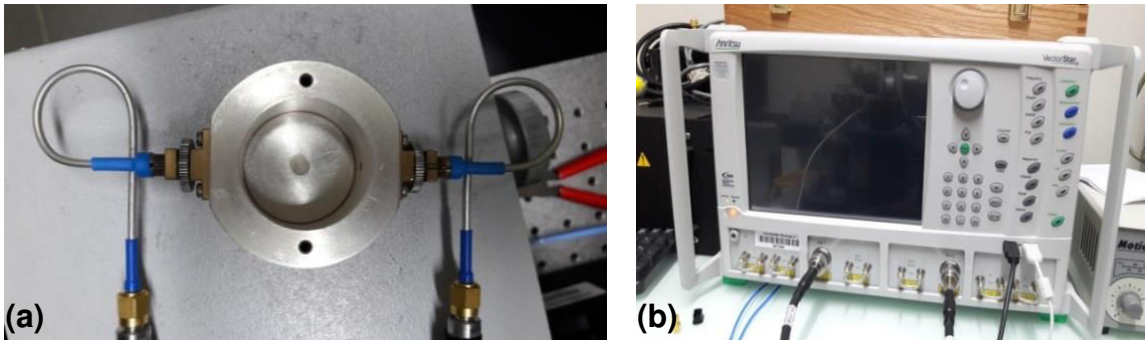


Figure II-40 : (a) Cavité résonante cylindrique et (b) analyseur de réseau utilisés pour la mesure en hautes fréquences par cavité résonante

5.3.3 Résultats

Les pastilles utilisées pour les mesures possèdent des diamètres d_e d'environ 16 mm et des épaisseurs e voisines de 2,3 mm. L'échantillon STLTO est introduit dans la cavité et positionné en son centre afin d'observer la perturbation sur le paramètre S_{21} de la cavité. La perturbation du coefficient de transmission pour le composé STLTO avec $x = 0$ est présentée Figure II-41. Le graphique présente plusieurs pics, la difficulté est d'identifier le pic du mode résonant $TE_{01\delta}$ porteur des informations diélectriques de notre échantillon. Dans le cas des échantillons avec des permittivités élevées, le pic de résonance associé à l'échantillon sera communément le premier. A l'aide du logiciel *FREQUENCY*, la permittivité est ensuite estimée à $\epsilon' = 83$ et correspond à un pic de résonance à 3,32 GHz. Ce résultat est cohérent avec le résultat obtenu par la sonde coaxiale de Brest (Figure II-37) où la permittivité avait été estimée à $\epsilon' = 82$.

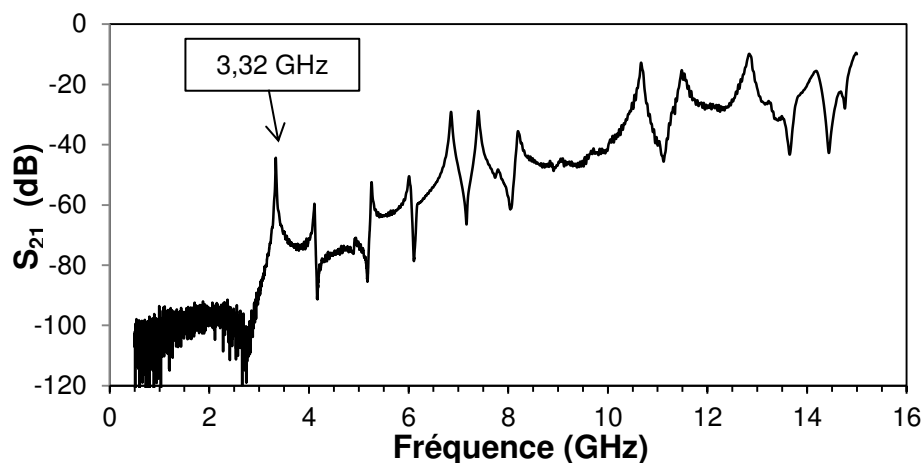


Figure II-41 : Perturbation du coefficient de transmission (S_{21}) en fonction de la fréquence pour l'échantillon STLTO avec $x = 0,00$ inséré dans la cavité résonante

Sur les spectres obtenus (Figure II-42) à partir de $x = 1,65$, les positions des pics de résonance sont difficilement identifiables, ils sont noyés dans le bruit. Ce phénomène est induit par le fait que la permittivité des échantillons analysés est trop élevée et perturbe alors trop fortement la cavité. Les mesures ne respectent alors plus la théorie des faibles perturbations sur laquelle est basée le fonctionnement de la cavité utilisée. Malgré cela, les mesures ont pu être menées et les caractéristiques diélectriques des échantillons estimées.

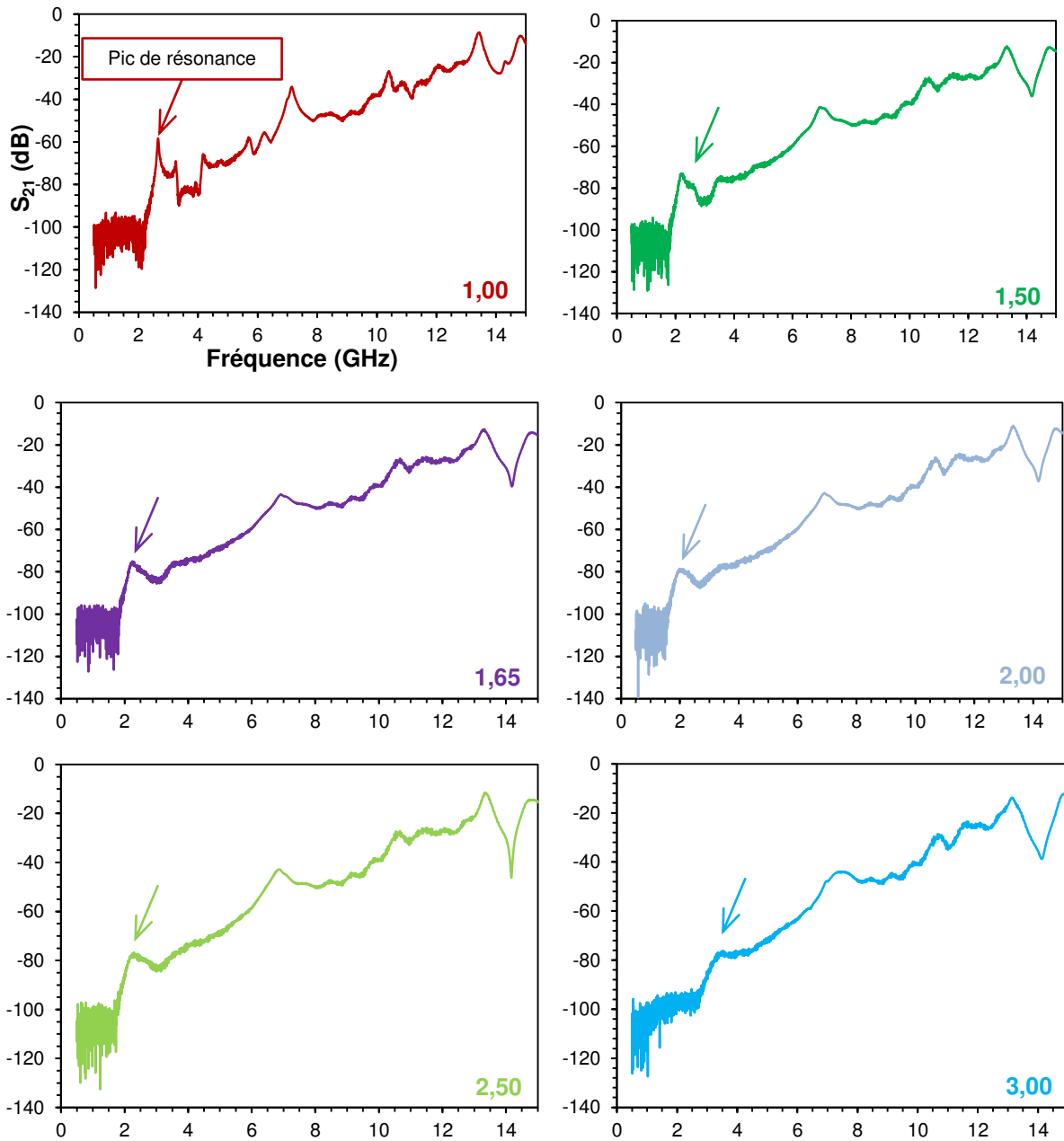


Figure II-42 : Variation du coefficient de transmission S_{21} de la cavité résonante contenant différents échantillons $(Sr_2Ta_2O_7)_{1-x}(La_2Ti_2O_7)_x$ dans la gamme de fréquence (0,5 GHz- 15 GHz) (la flèche indique le pic de résonance)

Les mesures ont été réalisées une première fois à l'IUT de Saint-Brieuc avec un analyseur Anritsu et une seconde fois au LAB-STICC de Brest avec un analyseur Agilent. Les deux séries de mesures montrent des pics de résonance comparables menant à des permittivités et des tangentes de pertes extrêmement proches (Tableau II-5).

x	ϵ' St-Brieuc	ϵ' Brest	f_0 St-Brieuc (GHz)	f_0 Brest (GHz)	$\tan\delta$ St-Brieuc	$\tan\delta$ Brest	Q St-Brieuc	Q Brest
0	83	83	3,32	3,33	0,005	0,003	180	270
1,0	130	133	2,68	2,65	0,008	0,01	113	63
1,5	206	202	2,16	2,18	0,01	0,05	75	20
1,65	174	174	2,24	2,24	0,07	0,08	13	12
2,0	231	231	1,98	1,99	0,10	0,10	10	10
2,5	157	153	2,26	2,29	0,14	0,11	7	9
3,0	95	100	3,34	3,34	0,12	0,12	8	8

Tableau II-5 : Comparaison des résultats obtenus par cavité résonante à Saint-Brieuc et à Brest, montrant les permittivités (ϵ'), les fréquences de résonance (f_0), les tangentes de pertes ($\tan\delta$) et les facteurs de qualités (Q) des céramiques STLTO testées par cavité résonante

L'évolution de la permittivité ϵ' et des pertes $\tan\delta$ en fonction de la composition x des pastilles $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ est reportée en Figure II-43 à partir des mesures en cavité effectuées à Saint-Brieuc.

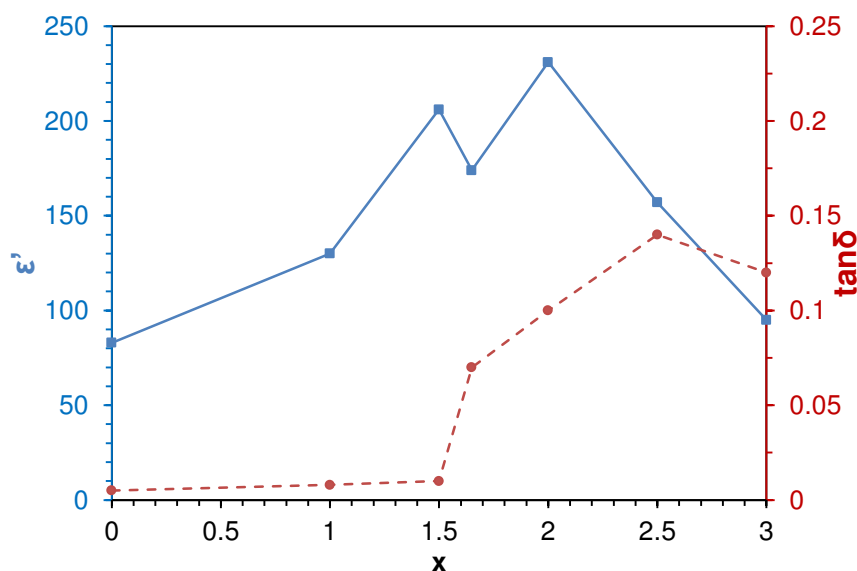


Figure II-43 : Evolution de la permittivité et des tangentes de perte en fonction de la composition x des pastilles $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ (mesurées par cavité résonante)

Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus précédemment par la méthode par ligne de transmission et par sonde coaxiale. La permittivité suit une augmentation de 83 à 206 lorsque x augmente de 0,00 à 1,50 et les tangentes de pertes restent quant à elles inférieures à 0,01. La composition $x = 2,00$ présente la permittivité la plus élevée ($\epsilon' = 231$) avec des pertes de 0,1. A plus forte substitution, les permittivités diminuent : pour x allant de 2,00 à 3,00, les valeurs de ϵ' relevées passent de 231 à 95. Les pertes diélectriques, quant à elles, augmentent en fonction de x dans la totalité de la gamme étudiée, avec une accentuation marquée entre $x = 1,50$ et 1,65.

5.4 Synthèse des résultats des mesures diélectriques en hautes fréquences

Les différentes mesures effectuées montrent une évolution comparable, à savoir une permittivité maximale pour x compris entre 1,5 et 3,0, ainsi qu'une augmentation des tangentes de pertes pour $x \geq 1,65$.

L'ensemble des valeurs obtenues est reporté dans le Tableau II-6. Quelle que soit la méthode utilisée dans le domaine des hyperfréquences, nous observons une diminution significative de la permittivité par rapport aux résultats des mesures effectuées dans le domaine des basses fréquences. Cette diminution est expliquée par le fait que lorsque la fréquence augmente, la contribution à la permittivité totale des charges d'espace et des dipôles disparaît car ces derniers ne peuvent plus suivre le champ électromagnétique appliqué (§I.1.3.1). Au final, nous retenons pour les valeurs de permittivité celles obtenues par cellule à résonateur diélectrique ; la détermination des valeurs des pertes diélectriques reste à ce jour non finalisée.

Méthode	x	0,00	1,00	1,50	1,65	2,00	2,50	3,00
Ligne coplanaire	ϵ'	39	57	75	70	82	65	47
Sonde Saint Brieuc	ϵ'	40	42	55	60	52	48	37
	$\tan\delta$	0,003	0,006	0,01	0,012	0,013	0,018	0,022
Coaxiale Brest	ϵ'	82	/	133	185	194	123	113
	$\tan\delta$	0,014	/	0,046	0,122	0,160	0,128	0,137
Cellule à résonateur diélectrique	ϵ'	83	130	206	174	231	157	95
	$\tan\delta$	0,005	0,008	0,010	0,07	0,10	0,14	0,12

Tableau II-6 : Résumé des valeurs de permittivité ϵ' et des tangentes de pertes $\tan\delta$ des céramiques STLTO déterminées à $f \sim 2,5$ GHz par différentes méthodes de mesure

6 DISCUSSION

L'exploration du système $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ en structure et en performances n'avait pas été reportée depuis l'étude de Nanamatsu et al.¹¹ en 1972. Le but de notre étude a été de caractériser de façon complète les propriétés diélectriques et ferroélectriques de ces composés sous forme de céramiques denses.

Dans la gamme de composition explorée $x \in [0 - 5]$, nous avons mis en évidence un domaine de solution solide continue avec des paramètres et un volume de maille variant linéairement avec la composition.

Afin de clarifier l'identification des matériaux STLTO à la phase $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ paraélectrique (groupe spatial Cmc₂m / centro-symétrique) ou ferroélectrique (groupe spatial

Cmc21 / non centro-symétrique) (Figure II-44), des analyses XRD en température ont été effectuées sur un échantillon en capacité de présenter une transition de phase dans la gamme de 25°C à 300°C. Notre choix s'est porté sur l'échantillon $x = 3,0$; son diffractogramme en température est visible en Figure II-45. Il a été enregistré à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes sur un diffractomètre Panalytical Empyrean équipé d'une chambre de mesure en température Anton Paar HTK1200N.

Composé	$Sr_2Ta_2O_7$	$Sr_2Ta_2O_7$
Phase	Ferroélectrique	Paraélectrique
Température	123K	Ambiante
Système cristallin	Orthorombique	Orthorombique
Groupe d'espace	C_{mc21}	C_{mcm}
Ref	[Ishizawa] ²⁰	[Ishizawa] ²¹

Représentation de la maille

Figure II-44 : Représentation de la structure cristalline du composé $Sr_2Ta_2O_7$, dans la phase ferroélectrique et dans sa phase paraélectrique. Pour chaque structure, 2 mailles sont représentées

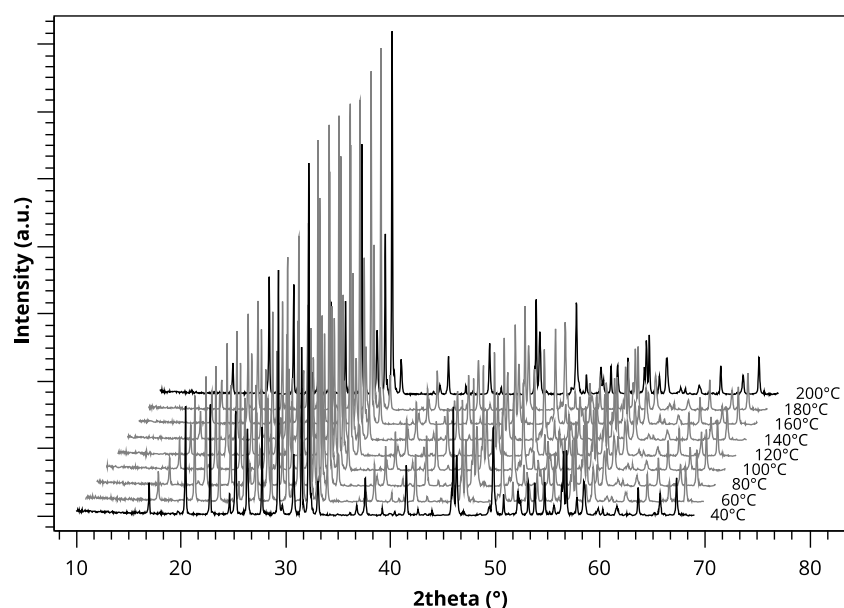


Figure II-45 : Diffractogrammes DRX $\theta-2\theta$ de la poudre $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$ avec $x = 3$ en fonction de la température

Tel que rapporté par Ishizawa et al.²⁰ sur des monocristaux du système isotype $\text{Sr}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$, les structures associées aux groupes spatiaux Cmcm et $\text{Cmc}2_1$ sont très proches. Seule la perte d'un plan miroir lié à un déplacement des atomes métalliques le long de l'axe c et une légère rotation de l'octaèdre $(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_6$ le long de l'axe a sont observés et conduisent à une réduction de la symétrie de Cmcm à $\text{Cmc}2_1$. Les auteurs soulignent la difficulté à différencier les deux types de structure sur monocristaux car les affinements effectués en utilisant les deux groupes spatiaux conduisent à des valeurs de facteur R très proches. La seule différence notable est un changement de comportement concernant la dépendance en température des paramètres thermiques des cations des sites A et B dans les deux phases cristallines, à savoir paraélectrique et ferroélectrique, à une température correspondant à T_C . Dans notre cas, sur poudres, aucune différence notable n'est visible dans les diagrammes XRD effectués en température. Les affinements Rietveld en considérant les deux groupes spatiaux ne permettent pas de différencier expérimentalement les deux mailles et ainsi, d'identifier sans ambiguïté la symétrie précise associée à la phase $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ présente.

La similitude entre les deux structures a une autre conséquence: elle pourrait être responsable des valeurs modérées de permittivité des céramiques STLTO. En effet, la permittivité relative maximale atteinte dans notre étude est $\epsilon' = 375$ (@ 10 kHz) pour la composition $x = 1,65$, alors que des permittivités de plusieurs milliers sont couramment obtenues dans les ferroélectriques standards, par exemple dans $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ²². Ce dernier composé est caractérisé par des déplacements importants de l'ion²³ Ti^{4+} dans la maille perovskite et correspond à une ferroélectricité de type displacive. Comme l'ont souligné Ishizawa et al.²⁰ et Ok et al.²³, la différence des coordonnées atomiques entre les mailles ferroélectriques et paraélectriques de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ est faible et conduit à des déplacements modérés des ions métalliques. Ces déplacements, associés à une distorsion des octaèdres BO_6 lors de la transition ferroélectrique-paraélectrique, pourraient être le signe d'une ferroélectricité de l'oxyde STLTO de type "topologique incorrecte", comme suggéré par Lopez-Perez et al.²⁴ pour le matériau $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, l'une des bornes du système étudié.

Les mécanismes menant à une polarisation non nulle du matériau STLTO pourraient provenir principalement de la rotation et du basculement des octaèdres BO_6 dans la structure perovskite en feuillets ; les valeurs de polarisation et de permittivité associées seraient alors modérées. A ce propos, nos caractérisations (ainsi que celles effectuées en Finlande) ont mis en évidence des valeurs de polarisation maximale (que nous ne pouvons pas considérer comme des polarisations à saturation puisque les cycles P-E ne sont pas saturés) très faibles, au maximum égales à $0,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Ces valeurs sont particulièrement éloignées de celles

reportées sur des ferroélectriques usuels (Tableau II.6) qui atteignent quelques dizaines de $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Pour ce qui est de notre famille de perovskites, Nanamatsu et al.¹¹ ont reporté une polarisation à saturation $P_S = 1,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ à -190°C sur une céramique $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ($x = 0$) et $P_S = 5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ à température ambiante sur une céramique $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 100$) ; dernièrement, Yan et al. ont confirmé cet ordre de grandeur sur $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ²⁵. Ces valeurs ne peuvent pas être directement comparées aux nôtres puisque nous avons mesuré l'évolution sous champ de la polarisation de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ à température ambiante, soit dans sa phase paraélectrique, et nous n'avons pas synthétisé la composition $x = 100$ de STLTO. Cependant, nous voyons bien que nos valeurs sont inférieures d'un facteur parfois proche de 10 par rapport aux valeurs de la littérature et cela quelle que soit la composition. Ceci pourrait provenir d'une optimisation encore incomplète de la fabrication des céramiques, notamment la densification, qui peut, bien évidemment, influencer sur la valeur absolue des caractéristiques diélectriques et ferroélectriques mesurées.

Composés	Polarisation à saturation ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) ; Champ appliqué	Année
0,5BCT-0,5BZT ceramic	16 ; 3 kV/mm	2018 ²⁶
PMNST ceramic	20 ; 3 kV/mm	2015 ²⁷
BiFeO ₃ ceramic	8,9 ; 10 kV/mm	2004 ²⁸

Tableau II-7 : Valeurs de polarisation à saturation de quelques céramiques ferroélectriques

Les différentes caractérisations que nous avons menées permettent d'attester d'un comportement ferroélectrique des matériaux STLTO, par :

- des cycles d'hystérésis P-E et des pics de courant de commutation pour les compositions $x = 1,85, 2,0, 2,5$ et $3,0$ mesurées à température ambiante (Figure II-31)
- l'existence de températures maximales dans les courbes diélectriques en température (Figures II-26 et II-27) : les valeurs T_M sont supérieures à la température ambiante pour $x = 1,85 ; 2,0 ; 2,5$ et $3,0$.
- Des cycles ϵ' -E et $\tan\delta$ -E en ailes de papillon pour les compositions $x = 2,0$ et $x = 2,5$ mesurées à température ambiante.

Les différentes caractéristiques obtenues pour $x = 1,65$ suggèrent que cette composition est pratiquement à la transition ferroélectrique - paraélectrique à température ambiante. Pour cette composition, nous avons en effet observé une courbe de la permittivité en température qui décroît fortement, une valeur maximale de la permittivité en fonction de la composition, un cycle P-E et un cycle ϵ' -E sur le point de s'ouvrir.

Cet échantillon présente les meilleures propriétés combinant une très grande accordabilité ($A = 18,1 \%$ @1kHz, 0,4 kV/mm) et de très faibles pertes diélectriques ($\tan\delta = 2.10^{-3}$ à $E = 0$ kV / cm et $\tan\delta < 2.10^{-4}$ sous champ appliqué). A plus forte valeur du champ de polarisation ($E = 3$ kV/mm), l'accordabilité atteint la valeur très élevée de 54 %.

Comme nous l'avons déjà énoncé, aucune donnée de permittivité des composés STLTO n'est disponible dans la littérature. Nos valeurs peuvent néanmoins être comparées à celles de composés perovskites en feuillets similaires, tel que $Sr_2(Nb_xTa_{1-x})_2O_7$ ²⁹ dans lequel seul le cation B a été substitué, ici par le niobium Nb. Le composé $Sr_2Nb_2O_7$ est ferroélectrique avec une température T_C très élevée ($T_C = 1482^\circ C$)²⁵, ce qui le rend très similaire à $La_2Ti_2O_7$. Dans $Sr_2(Nb_xTa_{1-x})_2O_7$, la permittivité ϵ' est dans la gamme 600 - 800 pour $x = 1 - 8 \%$ (@TA, 100 kHz). Ces valeurs mesurées sur des monocristaux sont quelque peu supérieures à celles que nous avons déterminées sur céramiques polycristallines mais cet écart de performance entre monocristaux et céramiques est généralement constaté.

Concernant $Sr_2Ta_2O_7$ ($x = 0$), notre valeur de permittivité $\epsilon' = 110$ (10 kHz) est très proche de la valeur $\epsilon' \sim 105$ (1 kHz) obtenue sur céramiques par Isupov et al.³⁰; elle est légèrement supérieure à la valeur $\epsilon' = 85$ (15 kHz) reportée sur monocristaux par Hushur et al.³¹ et $\epsilon' = 76$ à (10 kHz) reportée sur céramiques par Y-J. Song et al.³².

En ce qui concerne l'évolution en température de la permittivité permettant de déterminer les T_M , nos résultats sont cohérents avec ceux rapportés par Nanamatsu et al.¹¹ sur les composés STLTO. Hao et al.³³ qui ont étudié le système (Sr,La)-(Ta,Nb)-O, très similaire au nôtre, reportent une $T_C = -11^\circ C$ pour la composition céramique $Sr_{1,98}La_{0,02}Ta_{1,9}Nb_{0,1}O_7$. Nos résultats rejoignent également ceux concernant les monocristaux $Sr_2(Nb_xTa_{1-x})_2O_7$ ²⁹ présentant une variation de la température de Curie de $T_C = -68^\circ C$ (pour $x = 1 \%$) à $T_C = 207^\circ C$ (pour $x = 8 \%$). Pour ces températures, les maxima de permittivité associés s'échelonnent de 4000 à 3000 environ, valeurs très élevées, sans doute en raison de la nature monocristalline des échantillons testés. Dans sa thèse, Y-J. Song³² a également étudié le système $Sr_2(Nb_xTa_{1-x})_2O_7$ en céramiques : alors qu'il observe des températures de Curie qui augmentent bien avec l'ampleur de la substitution x , aucune variation de la permittivité en fonction de la composition n'est notée à température ambiante ; ses valeurs de permittivité se situent aux alentours de 60. Notons que pour ces familles de composés perovskites en feuillets, aucune donnée d'accordabilité n'a été reportée.

Plus généralement, des matériaux ferroélectriques associant de fortes agilités et des valeurs de $\tan\delta$ modérées ont déjà été rapportés, mais pour des matériaux composites

spécialement conçus pour limiter les pertes diélectriques par combinaison de la phase ferroélectrique avec une phase purement diélectrique. Par exemple, Liu et al.³⁴ reportent des pertes diélectriques très faibles $\tan\delta \sim 3.10^{-4}$ sur la céramique 40%BSTZ-60%MgO (%massique) mais avec une accordabilité ($A = 6,2 \%$) nettement inférieure à la nôtre ($A = 54 \%$) à champ identique (3 kV/mm). L'accordabilité ($A = 25 \%$) obtenue à 1 kV/mm sur une céramique BST-1%Mn-4%MgO³⁵ est à nouveau inférieure à la nôtre ($A = 36 \%$) et les pertes sont supérieures ($\tan\delta = 5.10^{-3}$). D'autres comparaisons peuvent être faites³⁶⁻³⁸ qui montrent que nos valeurs d'accordabilité et de pertes diélectriques sont parmi les meilleures reportées jusqu'ici, démontrant ainsi que les nouveaux matériaux STLTO constituent des compositions ferroélectriques efficaces, sans nécessité de dopage ou de combinaison avec un composé diélectrique.

7 CONCLUSION

L'objectif de cette étude était de synthétiser de nouveaux composés ferroélectriques. Nous nous sommes intéressés à la combinaison de deux perovskites ferroélectriques ayant des températures de Curie (T_C) très différentes : l'une très basse ($\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $T_C = -107^\circ\text{C}$) et l'autre très haute ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $T_C = 1461^\circ\text{C}$). Notre but était de combiner ces deux phases pour moduler la température de Curie et la rendre proche de la température ambiante.

Dans notre étude, une grande gamme de composés $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ a pu être synthétisée par voie solide. Les composés sont purs, cristallisant dans une maille isotype à $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. L'affinement par la méthode de Rietveld a permis de confirmer que nos composés répondaient au critère d'existence d'une solution solide car les paramètres de mailles varient de manière linéaire en fonction de x . La réalisation des céramiques STLTO a été conduite en utilisant une méthode dite « bogue » permettant d'assurer l'obtention d'une phase dense, pure et non contaminée par une phase déficitaire en strontium. La taille des grains des différentes pastilles est d'environ 3,0 μm .

Les mesures diélectriques à 10 kHz montrent des permittivités supérieures à 340 pour des compositions x comprises entre 1,65 et 1,85 ; les tangentes de pertes sont inférieures à 0,02 pour tous les échantillons.

Les mesures sous tension ont permis de déterminer l'existence d'une accordabilité des céramiques STLTO. Les valeurs dépassent les 50 % à 3 kV/mm pour $x = 1,65$ et $x = 2,0$. Ces

fortes valeurs d'accordabilité laissaient présager d'un comportement ferroélectrique des composés synthétisés.

L'étude en température a permis de constater que la permittivité des céramiques STLTO varie en fonction de la température et de la composition, ce qui est caractéristique d'un comportement ferroélectrique. Nous avons relevé des températures maximum (T_M) pour les composés de composition x supérieure à 1,85. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Nanamatsu. Une étude dans une gamme de température plus large permettrait de sonder les performances de toute la gamme des composés synthétisés.

Par ailleurs, les mesures en fréquence sur le composé avec $x = 2,25$ montrent un déplacement des températures T_M avec la fréquence qui pourrait être lié à un comportement de type ferroélectrique relaxeur.

Les mesures P-E et I-E ont définitivement confirmé le caractère ferroélectrique de nos composés par l'existence de polarisations rémanentes et de pics de courant provenant d'un basculement des domaines ferroélectriques dans un système ordonné à grande distance.

Enfin, les mesures hautes fréquences par méthode de ligne coplanaire, sonde coaxiale et cavité résonnante ont montré, comme dans le domaine des basses fréquences, une variation de la permittivité en fonction de la composition, avec des valeurs maximales pour $x \in [1,65 - 2]$. La composition $x = 1,65$, qui à température ambiante se situe à sa transition ferroélectrique – paraélectrique, montre, à 2,24 GHz, une permittivité de 205 avec des tangentes de pertes de 0,01.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Zhang, Y.; Sun, H.; Chen, W. A Brief Review of Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O₃-(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics: Past, Present and Future Perspectives. *J. Phys. Chem. Solids* **2018**, *114*, 207–219.
- (2) GAM, F. *Synthèse et Caractérisation de Films Minces Oxynitrures Diélectriques Pour Applications d'antennes Miniatures Hyperfréquences*; Master 2 Physico-Chimie de la Matière et Applications; Université Rennes 1, 2015.
- (3) Fournet, G. Étude de La Loi de Vegard. *J Phys Radium* **1953**, *14* (6), 374–380.
- (4) Zuo, F.; Badev, A.; Saunier, S.; Goeuriot, D.; Heuguet, R.; Marinell, S. Microwave versus Conventional Sintering: Estimate of the Apparent Activation Energy for Densification of α -Alumina and Zinc Oxide. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2014**, *34* (12), 3103–3110.
- (5) Tolmer, V.; Desgardin, G. Low-Temperature Sintering and Influence of the Process on the Dielectric Properties of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃. *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80* (8), 1981–1991.
- (6) Søndersby, S.; Popa, P. L.; Lu, J.; Christensen, B. H.; Almqvist, K. P.; Nielsen, L. P.; Eklund, P. Strontium Diffusion in Magnetron Sputtered Gadolinia-Doped Ceria Thin Film Barrier Coatings for Solid Oxide Fuel Cells. *Adv. Energy Mater.* *3* (7), 923–929.
- (7) Combemale, L. Elaboration et réactivité interfaciale d'oxydes pérovskites à base de Lanthane Strontium Chrome Ruthénium (LSCrRu) comme composés d'anode de piles à combustible à température intermédiaire (ITSOFC). phdthesis, Université de Bourgogne, 2005.
- (8) Kingery, W. D.; Berg, M. Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion. *J. Appl. Phys.* **1955**, *26* (10), 1205–1212.
- (9) Brett, J.; Seigle, L. The Role of Diffusion versus Plastic Flow in the Sintering of Model Compacts. *Acta Metall.* **1966**, *14* (5), 575–582.
- (10) Ashby, M. F. A First Report on Sintering Diagrams. *Acta Metall.* **1974**, *22* (3), 275–289.
- (11) Nanamatsu, S.; Kimura, M.; Doi, K.; Matsushita, S.; Yamada, N. A New Ferroelectric: La₂Ti₂O₇. *Ferroelectrics* **1974**, *8* (1), 511–513.
- (12) Fasquelle, D.; Carru, J. C.; Le Gendre, L.; Le Paven, C.; Pinel, J.; Cheviré, F.; Tessier, F.; Marchand, R. Lanthanum Titanate Ceramics: Electrical Characterizations in Large Temperature and Frequency Ranges. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25* (12), 2085–2088.
- (13) Luukkonen, O.; Maslovski, S. I.; Tretyakov, S. A. A Stepwise Nicolson–Ross–Weir-Based Material Parameter Extraction Method. *IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett.* **2011**, *10*, 1295–1298.
- (14) Gevorgian, S. *Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems: Physics, Modeling, Fabrication and Measurements*; Springer Science & Business Media, 2009.
- (15) Blackham, D. V.; Pollard, R. D. *An Improved Technique for Permittivity Measurements Using a Csaxial Probe*.
- (16) Mbango, F. M. Contribution A La Caractérisation des Matériaux Utilisés en Microélectronique RadioFréquence. phdthesis, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008.
- (17) Haydoura, M. *Caractérisation Diélectrique Basses et Hautes Fréquences de Céramiques et Films Minces Ferroélectriques Pour Applications En Électronique et Télécommunication*; Master 2 Recherche Physique et Instrumentation; Université de Bretagne Occidentale, 2018.

- (18) Krupka, J.; Derzakowski, K.; Riddle, B.; Baker-Jarvis, J. A Dielectric Resonator for Measurements of Complex Permittivity of Low Loss Dielectric Materials as a Function of Temperature. *Meas. Sci. Technol.* **1998**, *9* (10), 1751.
- (19) Vanzura, E. J.; Geyer, R. G.; Janezic, M. D. The NIST 60-Millimeter Diameter Cylindrical Cavity Resonator: Performance Evaluation for Permittivity Measurements. *Tech. Note NIST TN - 1354* **1993**, 1354.
- (20) Ishizawa, N.; Marumo, F.; Iwai, S. Compounds with Perovskite-Type Slabs. IV. Ferroelectric Phase Transitions in $\text{Sr}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ ($X \approx 0.12$) and $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. *Acta Crystallogr. B* **1981**, *37* (1), 26–31.
- (21) Ishizawa, N.; Marumo, F.; Kawamura, T.; Kimura, M. Compounds with Perovskite-Type Slabs. II. The Crystal Structure of $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32* (9), 2564–2566.
- (22) Liu, C.; Liu, P. Microstructure and Dielectric Properties of BST Ceramics Derived from High-Energy Ball-Milling. *J. Alloys Compd.* **2014**, *584*, 114–118.
- (23) Ok, K. M.; Halasyamani, P. S.; Casanova, D.; Llunell, M.; Alemany, P.; Alvarez, S. Distortions in Octahedrally Coordinated D0 Transition Metal Oxides: A Continuous Symmetry Measures Approach. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (14), 3176–3183.
- (24) Lopez-Perez, J.; Iniguez, J. Ab Initio Study of Proper Topological Ferroelectricity in Layered Perovskite $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. B* **2011**, *84* (7).
- (25) Yan, H.; Ning, H.; Kan, Y.; Wang, P.; Reece, M. J. Piezoelectric Ceramics with Super-High Curie Points. *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92* (10), 2270–2275.
- (26) Swain, A. B.; Subramanian, V.; Murugavel, P. The Role of Precursors on Piezoelectric and Ferroelectric Characteristics of 0.5BCT-0.5BZT Ceramic. *Ceram. Int.* **2018**, *44* (6), 6861–6865.
- (27) Li, Y.; Wang, D.; Cao, W.; Li, B.; Yuan, J.; Zhang, D.; Zhang, S.; Cao, M. Effect of MnO_2 Addition on Relaxor Behavior and Electrical Properties of PMNST Ferroelectric Ceramics. *Ceram. Int.* **2015**, *41* (8), 9647–9654.
- (28) Wang, Y. P.; Zhou, L.; Zhang, M. F.; Chen, X. Y.; Liu, J.-M.; Liu, Z. G. Room-Temperature Saturated Ferroelectric Polarization in BiFeO_3 Ceramics Synthesized by Rapid Liquid Phase Sintering. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84* (10), 1731–1733.
- (29) Ohi, K.; Ito, K.; Sugata, T.; Ohkoba, M. Phase Transitions in $\text{Sr}_2(\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x})_2\text{O}_7$. *J. Korean Phys Soc* **1998**, *32* (1).
- (30) Isupov, V. A. Crystal Chemical Aspects of the Layered Perovskite-like Oxide Ferroelectrics of the $\text{A}_n\text{MnO}_{3n+2}$ Type. *Ferroelectrics* **1999**, *220* (1), 79–103.
- (31) Hushur, A.; Shabbir, G.; Ko, J.-H.; Kojima, S. The Phase Transitions of Ferroelectric $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ Crystals by MDSC, Brillouin and Dielectric Spectroscopy. *J. Phys. Appl. Phys.* **2004**, *37* (7), 1127.
- (32) Song, Y.-J. Ferroelectric Thin Films for High Density Non-Volatile Memories. PhD Thesis, Virginia Tech, 1998.
- (33) Hao, H.; Cao, M.; Guo, Z. Study on High Temperature Dielectric Properties of La and Nb Co-Doped $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ Ceramics. *Funct. Mater.* **2009**, 104–106.
- (34) Liu, C.; Liu, P.; Yao, G.; Bian, X.; Jing, H.; Lu, X.; Gao, C. Improvement of Dielectric Thermal Stability of BST Ferroelectric Material for Tunable Applications. *Mater. Res. Bull.* **2011**, *46* (9), 1510–1514.
- (35) Elissalde, C.; Chung, U.-C.; Philippot, G.; Lesseur, J.; Berthelot, R.; Sallagoity, D.; Albino, M.; Epherre, R.; Chevallier, G.; Buffière, S.; et al. Innovative Architectures in Ferroelectric Multi-Materials: Chemistry, Interfaces and Strain. *J. Adv. Dielectr.* **2015**, *05* (02), 1530001.
- (36) Stanculescu, R. E.; Ciomaga, C. E.; Horchidan, N.; Galassi, C.; Tufescu, F. M.; Mitoseriu, L. The Influence of Post-Sintering Re-Oxidation Treatment on Dielectric

- Response of Dense and Porous $\text{Ba}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{TiO}_3$ Ceramics. *Ceram. Int.* **2016**, *42* (1, Part A), 527–536.
- (37) Liang, R.; Zhou, Z.; Dong, X.; Wang, G.; Cao, F.; Hu, Z.; Jiang, K. Enhanced Dielectric Tunability of $\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{TiO}_3\text{-ZnAl}_2\text{O}_4$ Composite Ceramic. *Ceram. Int.* **2015**, *41*, S551–S556.
- (38) Zhang, Q.; Gao, F.; Hu, G.; Zhang, C.; Wang, M.; Qin, M.; Wang, L. Characterization and Dielectric Properties of Modified $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ /Poly(Vinylidene Fluoride) Composites with High Dielectric Tunability. *Compos. Sci. Technol.* **2015**, *118*, 94–100.

CHAPITRE III :

FILMS MINCES STLTO

DEPOSES PAR PULVERISATION CATHODIQUE

III. CHAPITRE III :	101
1 MISE EN FORME DE LA CIBLE (SR₂TA₂O₇)_{98,35}(LA₂TI₂O₇)_{1,65}	105
2 DEPOT DE COUCHES MINCES PAR PULVERISATION CATHODIQUE	106
2.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT	106
2.2 PULVERISATION RADIOFREQUENCE	108
2.3 EFFET DU MAGNETRON	108
2.4 PARAMETRES DE DEPOTS	109
2.5 PROCESSUS DE CHAUFFAGE ET DE REFROIDISSEMENT	110
2.6 CRISTALLISATION DES FILMS MINCES	110
2.7 METHODES DE CARACTERISATION DES FILMS MINCES	111
3 ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOT SUR LES CARACTERISTIQUES DES COUCHES MINCES STLTO	111
3.1 INFLUENCE DE LA PUISSANCE RADIOFREQUENCE (P _{RF})	112
3.1.1 <i>Vitesse de dépôt</i>	112
3.1.2 <i>Analyses élémentaires</i>	113
3.1.3 <i>Analyses structurales</i>	113
3.1.4 <i>Morphologie de surface</i>	118
3.2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU SUBSTRAT	118
3.2.1 <i>Vitesse de dépôt</i>	119
3.2.2 <i>Analyses optiques</i>	119
3.2.3 <i>Analyses élémentaires</i>	120
3.2.4 <i>Analyses structurales</i>	121
3.2.5 <i>Mesures diélectriques basses fréquences</i>	122
3.2.6 <i>Mesures de polarisation P-E</i>	124
3.3 INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR	125
3.3.1 <i>Analyses optiques</i>	125
3.3.2 <i>Analyses élémentaires</i>	126
3.3.3 <i>Analyses structurales</i>	126
3.3.4 <i>Mesures diélectriques basses fréquences</i>	128
3.4 INFLUENCE DU POURCENTAGE D'OXYGENE DANS LE GAZ REACTIF	129
3.4.1 <i>Analyses optiques</i>	130
3.4.2 <i>Analyses élémentaires</i>	131
3.4.3 <i>Analyses structurales</i>	131
3.4.4 <i>Mesures diélectriques basses fréquences</i>	133
3.4.5 <i>Mesures de polarisation P-E</i>	134
4 ETUDE DES COMPOSES B'-SR₂TA₂O₆ ET (SR,LA)(TA,TI)₂O₆	135
4.1 ETUDE DIELECTRIQUE D'UNE CERAMIQUE B'-SR ₂ TA ₂ O ₆	136
4.1.1 <i>Synthèse du composé β'-SrTa₂O₆</i>	136
4.1.2 <i>Analyses structurales</i>	136
4.1.3 <i>Mesures diélectriques basses fréquences</i>	137
4.2 ETUDE DIELECTRIQUE DE LA CERAMIQUE (SR,LA)(TA,TI) ₂ O ₆	138

4.2.1	<i>Synthèse du composé ST_2LT_2O</i>	138
4.2.2	<i>Analyses structurales</i>	138
4.2.3	<i>Mesures diélectriques basses fréquences</i>	139
5	ETUDE DU DEPOT A PARTIR D'UNE CIBLE STLTO ENRICHIE EN STRONTIUM...	140
5.1	ANALYSES OPTIQUES.....	141
5.2	ANALYSES ELEMENTAIRES	141
5.3	ANALYSES STRUCTURALES	141
5.4	MESURES DIELECTRIQUES BASSES FREQUENCES	142
6	DISCUSSION.....	143
7	CONCLUSION	146
	BIBLIOGRAPHIE.....	149

L'étude des composés $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ céramiques, exposée au chapitre précédent, a permis de déterminer une composition optimale, $x = 1,65$, montrant le meilleur compromis concernant l'accordabilité, la permittivité et les pertes diélectriques, tout en possédant une température T_M proche de l'ambiante. Cette composition à $x = 1,65$ a donc été sélectionnée pour réaliser la cible de pulvérisation pour le dépôt de films minces.

Ce troisième chapitre présente la réalisation de la cible, le dépôt des films minces et leurs caractérisations optiques, chimiques, structurales, ainsi que les mesures diélectriques dans le domaine des basses fréquences. Une étude spécifique du composé SrTa_2O_6 sera également exposée, ainsi que des essais de dépôts à partir d'une cible enrichie en strontium. Une discussion viendra conclure le chapitre. L'ensemble des films sera noté STLTO sans référence à leur composition chimique.

1 MISE EN FORME DE LA CIBLE $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{98,35}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_{1,65}$

La poudre STLTO de composition $x = 1,65$ servant à la confection de la cible de pulvérisation cathodique a été synthétisée suivant le procédé décrit dans le chapitre II.1.2 pour les poudres STLTO. Afin d'obtenir la cible (Figure III-1), 74 grammes de poudre de $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{98,35}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_{1,65}$ ont été mélangés à du rhodoviol (5 %wt.), liant organique facilitant la mise en forme et, par la suite, le maintien de la cible, puis la poudre a été compactée à l'aide d'une pastilleuse uniaxiale de 75 mm de diamètre, sous une pression de 15 tonnes. La cible a ensuite été déliantée à 600°C sous air afin d'éliminer le rhodoviol et obtenir une certaine cohésion des grains entre eux afin d'éviter un effondrement de la cible pendant sa manipulation.

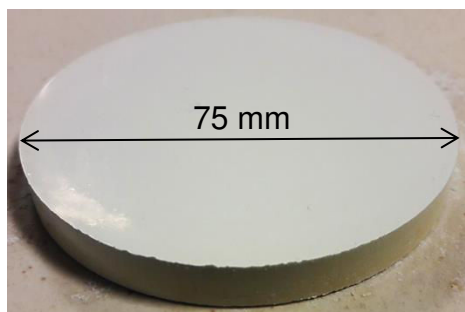


Figure III-1: Cible $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{98,35}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_{1,65}$ utilisée pour le dépôt par pulvérisation cathodique de films STLTO

2 DEPOT DE COUCHES MINCES PAR PULVERISATION CATHODIQUE

Pour déposer des couches oxydes, plusieurs méthodes sont possibles conduisant à des qualités de dépôt différentes et associées à des coûts et des complexités de mise en oeuvre divers. Nous distinguons les :

- Méthodes chimiques :
 - Le spin-coating / dip-coating¹
 - Dépôt chimique en phase vapeur (CVD / MOCVD)²
 - Pyrolyse par pulvérisation ultrasonique (USP)³
 - Epitaxie par jet moléculaire⁴
- Méthodes physiques :
 - Pulvérisation cathodique⁵
 - Ablation laser pulsé (PLD)⁶

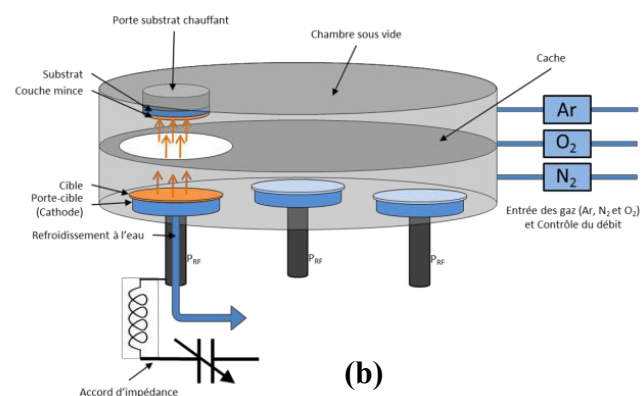
Pour cette étude, les films minces seront réalisés par pulvérisation cathodique radiofréquence (RF) magnétron.

2.1 Principe de fonctionnement

La pulvérisation cathodique RF (Figure III-2) est une méthode de dépôt dite physique permettant la réalisation de films minces de grande qualité. Elle consiste à éjecter des atomes provenant d'une cible sous l'effet d'un bombardement ionique créé par une décharge entre deux électrodes dans un gaz sous pression réduite ; les atomes éjectés viennent alors se déposer à la surface du substrat (Figure III-2.b).



(a)



(b)

Figure III-2 : Bâti de pulvérisation de l'IETR à Saint-Brieuc : (a) photo et (b) schéma de fonctionnement

Dans l'enceinte de dépôt, la collision des atomes du gaz avec les électrons libres, puis avec les électrons secondaires, produit des ions, par exemple des ions Ar^+ dans le cas de l'argon. L'accélération (sous tension), puis la collision de ces ions avec la cible (cathode) s'accompagne d'un transfert de leur quantité de mouvement, entraînant l'éjection d'un atome

ou de plusieurs atomes de la cible, soit par collisions directes, soit par collisions indirectes (Figure III-3). Il est nécessaire d'apporter une énergie supérieure à l'énergie seuil de pulvérisation de chaque atome pour pouvoir l'expulser de la cible ; cette énergie varie de 5 à 40 eV selon la nature de l'ion incident et de l'atome éjecté⁷.

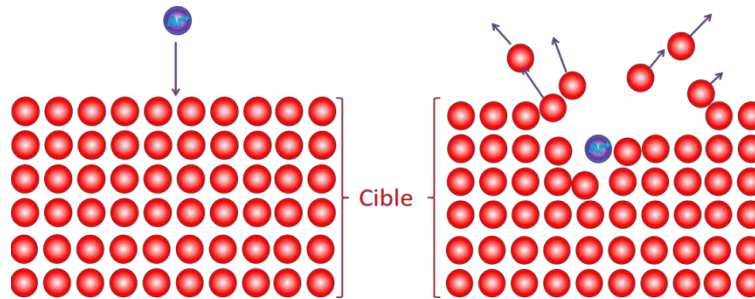


Figure III-3 : Schéma du mécanisme de collision lors de la pulvérisation cathodique avant collision et après collision

Le rendement de pulvérisation S est défini comme étant le rapport du nombre d'atomes expulsés par le nombre d'ions incidents ; ce ratio dépend du gaz, de la tension de polarisation appliquée à la cible, de la nature de la cible, de l'orientation cristalline si elle existe, de la température, etc...

$$S = \frac{\text{nombre d'atomes expulsés}}{\text{nombre d'ions incidents}} \quad (\text{III.1})$$

On considère un ion « 1 » incident d'énergie E_0 , de masse M_1 et de numéro atomique Z_1 venant percuter perpendiculairement un solide formé d'atomes « 2 » de masse M_2 et de numéro atomique Z_2 . Le rendement (S) de pulvérisation des atomes « 2 » est donné par l'expression⁸ :

$$S_2 = 1,32 \cdot 10^{19} \times a \frac{\alpha \beta S_n(\varepsilon)}{\Gamma U} \quad (\text{III.2})$$

Avec $a = 0,47 \cdot 10^{-10} \times [Z_1 + Z_2^{2/3}]^{-1/2}$

α : paramètre fonction du rapport M_2/M_1

$$\beta = 4 \times \frac{M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2}$$

$$\Gamma = 6,95 \cdot 10^8 \times \frac{1}{Z_1 \cdot Z_2} \cdot \frac{M_2}{M_1 + M_2}$$

$S_n(\varepsilon)$ courbe universelle déduite de la section efficace de ralentissement S_n et de l'énergie incidente E_0 par :

$$S_n = \pi \cdot a^2 \cdot \beta \cdot \frac{E_0}{\varepsilon} \cdot S_n(\varepsilon)$$

$$\varepsilon = \alpha \cdot \Gamma \cdot E_0$$

U : énergie de liaison de surface d'un atome

Le gaz utilisé pour la pulvérisation est généralement l'argon, gaz neutre et de masse atomique suffisamment grande ($M = 39,948 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) pour pulvériser la plupart des atomes.

2.2 Pulvérisation radiofréquence

La pulvérisation radiofréquence a été développée afin de pouvoir pulvériser des cibles de composés isolants, ce qui n'est pas possible en courant direct (DC) car les électrons ne peuvent s'évacuer au travers de la cible isolante. L'inversion de polarisation est effectuée à la fréquence de 13,6 MHz ; elle permet aux électrons d'effectuer un va-et-vient entre les électrodes et de décharger la cible à chaque demi-période positive.

La décharge RF s'établit entre deux électrodes asymétriques et permet l'établissement d'une tension « moyenne » de la cible à une valeur négative dite tension d'autopolarisation (V_{auto}).

2.3 Effet du magnétron

Les cathodes à magnétrons (Figure III-4) sont constituées de deux aimants concentriques de polarités inverses placés de telle sorte que les lignes de champ magnétique soient créées parallèlement à la surface de la cathode. La présence de ce champ magnétique a pour effet de piéger les électrons secondaires dans une trajectoire hélicoïdale au voisinage de la cible et ainsi d'accroître le nombre de collisions menant à l'ionisation du gaz d'argon et par la même, d'accroître le nombre de collisions ions argon – cible et donc la vitesse de pulvérisation et par la suite la vitesse de dépôt. L'utilisation d'un magnétron conduit à une érosion hétérogène de la cible au niveau des aimants. Il permet également de travailler à des pressions d'amorçage et de dépôt plus faibles, ce qui favorise le dépôt de films denses.

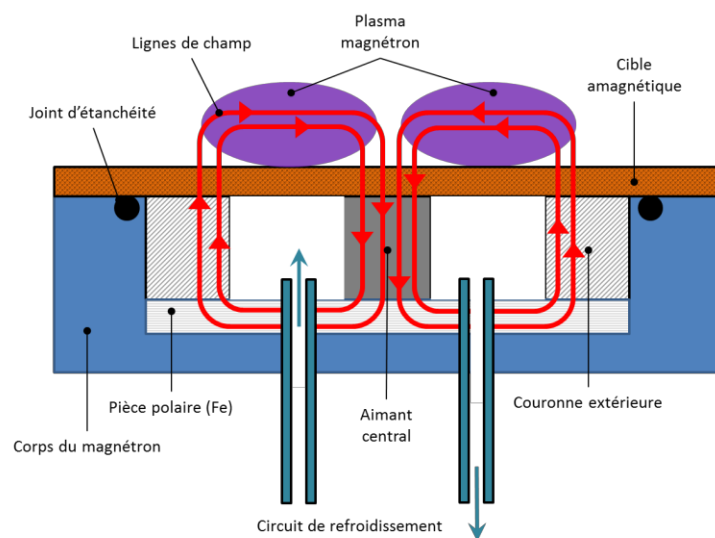


Figure III-4 : Effet du magnétron en pulvérisation cathodique

2.4 Paramètres de dépôts

De nombreux paramètres rentrent en jeu lors de la pulvérisation cathodique, ils peuvent avoir des impacts plus ou moins marqués sur les caractéristiques des films déposés :

- **Puissance radiofréquence (P_{RF}) et tension d'auto-polarisation (V_{auto})** : la puissance radiofréquence appliquée à la cible permet d'établir une tension d'autopolarisation, qui régit le champ électrique $E = V_{\text{auto}}/d$ créé entre les deux électrodes séparées par une distance d . La vitesse de dépôt évolue de manière proportionnelle à P_{RF} .
- **La pression totale (P_{T})** : elle influe sur l'énergie et la trajectoire des particules incidentes et pulvérisées. A haute pression, le libre parcours moyen (λ_{m}) et l'énergie des particules diminuent suite à une augmentation du nombre de collisions entre elles. Ceci entraîne aussi une dispersion angulaire des espèces pulvérisées et par suite, une diminution de la vitesse de dépôt. Par ailleurs, une pression trop faible restreint les collisions d'ionisation atomes – électrons et donc réduit le nombre d'ions bombardant la cible ; si la pression est vraiment insuffisante, le plasma s'arrête.
- **Le taux de gaz réactif** : il influe sur la composition chimique du film déposé et donc sur ses caractéristiques. Dans le cas des oxydes, il est parfois nécessaire d'utiliser une atmosphère riche en oxygène afin d'obtenir des films complètement oxydés. Le même constat peut être fait lors des dépôts de couches oxynitrides, ce qui nécessite l'utilisation d'un plasma réactif $\text{Ar} + \text{N}_2$.
- **La température du substrat (T_{S})** : elle influe sur la cristallisation du film car l'apport d'énergie thermique permet de fournir l'énergie suffisante pour arranger correctement les atomes entre eux et donc obtenir une meilleure cristallisation.
- **Nature du substrat** : elle influe sur la cristallisation. Pour privilégier une croissance texturée ou épitaxiée, il est nécessaire de travailler avec un substrat ayant des paramètres de maille similaires au composé que l'on souhaite déposer.
- **La distance (d) entre la cible et le substrat** : elle influe sur le libre parcours moyen des atomes pulvérisés et donc sur la vitesse de dépôt. Si d augmente, la vitesse de dépôt diminue. Par ailleurs, lorsque d augmente, la couche gagne en homogénéité. Il est donc nécessaire de travailler à une distance optimale. Dans notre étude ce paramètre restera fixe ($d = 5 \text{ cm}$).

2.5 Processus de chauffage et de refroidissement

Les substrats dans le bâti de pulvérisation sont chauffés par le rayonnement d'un ruban d'Inconel en spirale, placé à l'arrière du porte-substrat en Inox. Avant de chauffer l'échantillon, les gaz sont introduits en quantité désirée. Pour amorcer le plasma, une surpression d'argon est mise en place afin d'atteindre une pression de 100 mTorr. La puissance utilisée pour l'amorçage est de 30 W, la puissance est ensuite augmentée par pas de 10 W/min jusqu'à la valeur désirée. Il est essentiel de travailler à une certaine pression dans le bâti au cours du chauffage, car, sous vide secondaire, l'augmentation de température active le dégazage d'espèces absorbées et entraîne une vaporisation partielle de certains éléments constitutifs de l'enceinte de dépôt, comme par exemple l'aluminium des caches entourant la cible, et peut entraîner une pollution du substrat, voire des dépôts.

Une fois le plasma allumé, la montée en température se fait par pas de 50°C/min. Le dépôt commence à l'ouverture du cache positionné entre le substrat et la cible.

Quand la pulvérisation est terminée, le substrat est refroidi progressivement afin d'éviter des contraintes thermiques pouvant entraîner l'arrachement partiel ou total du film, en raison des coefficients de dilation thermique différents du substrat et du film. Le refroidissement s'effectue sous une atmosphère identique à celle utilisée pendant le dépôt pour optimiser le contenu anionique des films déposés. Le refroidissement se fait avec un pas de 10°C/min jusqu'à 300°C. A 300°C, le chauffage est éteint, en conservant la même atmosphère que pendant le dépôt ; la température diminue alors lentement jusqu'à température ambiante.

2.6 Cristallisation des films minces

Deux types de substrats monocristallins ont été utilisés, MgO (001) (maille cubique, $a = 4,21 \text{ \AA}$) et Nb:SrTiO₃ (001) (maille cubique, $a = 3,905 \text{ \AA}$) ; leurs fiches JCPDS sont présentées en Annexe 1.e et 1.f. Leurs désaccords de maille avec Sr₂Ta₂O₇ sont, respectivement, + 6,5 % et - 0,8 % (avec Sr_{2,83}Ta₅O₁₅, + 8,2 % et + 1,0 %).

Si un film mince n'est pas cristallisé, on dit qu'il est amorphe (Figure III-5.a). Sinon, la couche cristallisée peut croître selon trois dispositions :

- La couche mince est polycristalline (Figure III-5.b) si elle est composée d'une multitude de grains dont les axes cristallographiques sont orientés aléatoirement entre eux et avec ceux du substrat, si celui-ci est cristallisé.

- La couche mince est texturée (Figure III-5.c) si les grains présentent une orientation préférentielle d'un de leurs axes cristallographiques selon une direction de croissance, correspondant généralement à un axe du substrat.
- La couche est épitaxiée (Figure III-5.d) s'il y a alignement des trois axes cristallographiques des grains de la couche avec ceux du substrat.

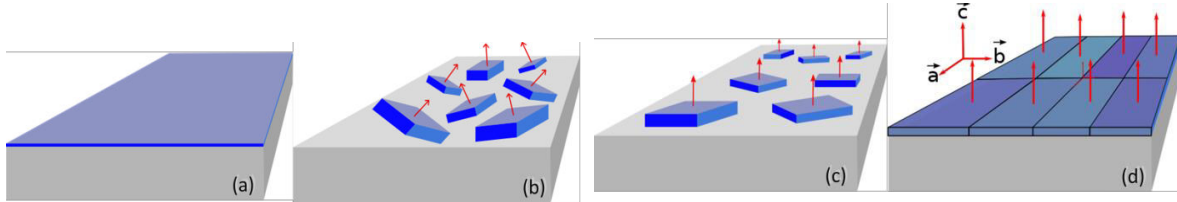


Figure III-5 : Schéma des structures cristallines des couches minces en vue 3D : (a) amorphe, (b) polycristalline, (c) texturée, (d) épitaxiée

2.7 Méthodes de caractérisation des films minces

Les différents films déposés ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) pour identifier les phases en présence et déterminer le type de cristallisation ; par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie dispersive d'énergie (EDS) pour révéler, respectivement, la morphologie de surface et la composition chimique des couches ; par transmittance UV-Visible pour calculer la largeur de bande interdite (ou band-gap E_g) ; puis par mesures diélectriques dans le domaine des basses fréquences afin de déterminer la permittivité (ϵ'), les tangentes de pertes ($\tan\delta$) ainsi que l'accordabilité ($A\%$) des différents échantillons.

3 ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOT SUR LES CARACTERISTIQUES DES COUCHES MINCES STLTO

Les paragraphes suivants vont détailler l'étude que j'ai entreprise de l'influence des différents paramètres de dépôt sur les caractéristiques optiques, chimiques, structurales, morphologiques et diélectriques des couches minces déposées. Mon but est d'optimiser le dépôt, ce qui signifie déposer des couches minces de composition $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{98,35}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_{1,65}$ et obtenir une accordabilité de la permittivité sous champ électrique la plus élevée possible, avec des tangentes de pertes les plus faibles possibles, à l'instar de ce qui a été mesuré sur céramiques.

Nous allons ainsi étudier l'influence sur les caractéristiques des échantillons de la puissance RF, de la température du substrat, de l'épaisseur des couches et du pourcentage de gaz réactif O₂ pendant le dépôt.

3.1 Influence de la puissance radiofréquence (P_{RF})

La puissance RF est un paramètre déterminant pour la vitesse de pulvérisation et donc la vitesse de dépôt, mais elle peut entraîner une rupture de la cible si elle est trop importante puisque notre cible n'est ni un bon conducteur électrique ni un bon conducteur thermique. Différents films ont été déposés en faisant varier P_{RF} à une température T_S fixe de 800°C avec une pression P_T de 45 mTorr et sous 19 %vol. de dioxygène. Les caractéristiques des échantillons sont données en Tableau III-1.

P_{RF} (W)	T_S (°C)	O ₂ (%)	P_T (mTorr)	Film	Durée de dépôt	Epaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (nm/h)
60	800	19	45	SLTTO-19	10h02	320	30
90				SLTTO-17	7h13	520	70
130				SLTTO-15	5h00	605	120
150				SLTTO-20	9h55	1520	155

Tableau III-1 : Paramètres de dépôt et caractéristiques des films SLTTO déposés par pulvérisation cathodique à différentes puissances

3.1.1 Vitesse de dépôt

L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance radiofréquence est présentée Figure III-6. Comme attendu, la vitesse de dépôt varie linéairement avec la puissance RF. Ici, la vitesse varie de 30 à 155 nm/h quand la puissance augmente de 60 à 150 W. Dans le but d'obtenir des temps de dépôt les plus courts possibles, la puissance de 150 W a été choisie pour la réalisation des futurs dépôts.

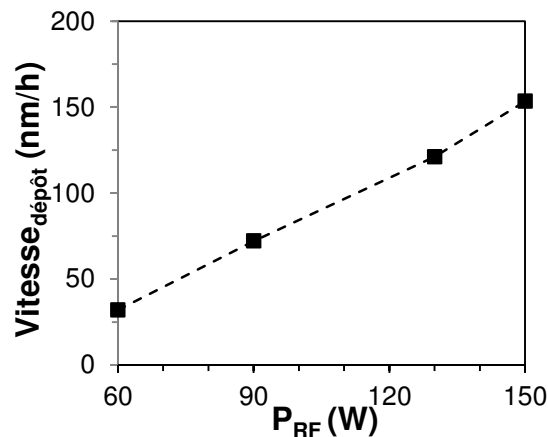


Figure III-6 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance radiofréquence des films minces SLTTO déposés par pulvérisation cathodique avec $T_S = 800^\circ\text{C}$; %O₂ = 19 % et $P_T = 45$ mTorr

3.1.2 Analyses élémentaires

L'analyse élémentaire des films déposés à partir de la cible $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{0,98,35}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_{1,65}$ a été réalisée par EDS avec une tension d'accélération de 10 kV (Tableau III-2). Seul le film épais STLTO-20 déposé à $P_{\text{RF}} = 150$ W présente des valeurs exploitables car les autres films, trop minces, montrent une contribution du magnésium provenant du substrat MgO. Nous ne donnerons ici que les informations relatives aux atomes Sr et Ta car la quantification n'est pas pertinente pour les autres éléments : d'une part, les teneurs en lanthane et titane sont trop faibles, d'autre part, l'oxygène est un élément léger qui se quantifie très mal. Les valeurs mesurées sont données en Tableau III-2. Notons cependant que La et Ti sont bien détectés.

P_{RF} (W)	Film	Épaisseur (nm)	Sr (%at.)	Ta (%at.)	Sr/Ta	Mg
60	STLTO-19	320	-	-	-	oui
90	STLTO -17	520	-	-	-	oui
130	STLTO -15	605	-	-	-	oui
150	STLTO -20	1520	9,9	17,8	0,56	non

Tableau III-2 : Caractéristiques des films STLTO déposés par pulvérisation cathodique à différentes puissances radiofréquences

La teneur en tantale (17,8 %at.) du film STLTO-20 est en assez bon accord avec la valeur théorique (18,2 % dans $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$), mais le pourcentage en strontium (~ 10 %) est très inférieur à la valeur attendue (18,2 %). Le ratio Sr/Ta se situe ainsi à 0,56, et est donc très éloigné du rapport Sr/Ta = 1 attendu pour $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. Bien que nous n'ayons pas donné les valeurs pour les autres films, nous pouvons quand même dire que la sous-stœchiométrie en strontium a été observée pour toutes les autres puissances RF utilisées pendant le dépôt.

3.1.3 Analyses structurales

Les diagrammes DRX $\theta-2\theta$ des films déposés à différentes puissances radiofréquences sont exposés en Figure III-7. Outre les pics intenses du substrat MgO (001), nous observons des pics très intenses correspondant au film, sans doute en relation avec une texturation des échantillons. Le film STLTO-19 déposé à la plus faible puissance (60 W) présente quelques pics supplémentaires de faibles intensités.

L'identification de la phase cristallisant dans les films STLTO n'est pas évidente. Au premier abord, tous les films semblent correspondre au composé souhaité $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, avec un léger décalage en angle. Mais, comme les films présentent un ratio Sr/Ta ~ 0,56, l'indexation selon ce composé est rejetée et la recherche d'un composé appauvri en strontium est

entreprise. La meilleure indexation est obtenue pour le composé $\text{Sr}_{2,83}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ (PDF-9012069, Annexe 1.g). Ce dernier peut s'apparenter à β' - SrTa_2O_6 , décrit par Kim et al.⁹. Les deux composés possèdent le même groupe d'espace $P4/\text{mbm}$ avec le même type de maille et des paramètres extrêmement proches ; leurs ratio Sr/Ta sont de 0,57 et 0,50, respectivement. Ils adoptent une maille quadratique de type bronze de tungstène ("Tetragonal Tungsten Bronze" ou TTB). Nous utiliserons dans la suite du manuscrit les deux notations, $\text{Sr}_{2,83}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ ou β' - SrTa_2O_6 , selon la caractérisation effectuée.

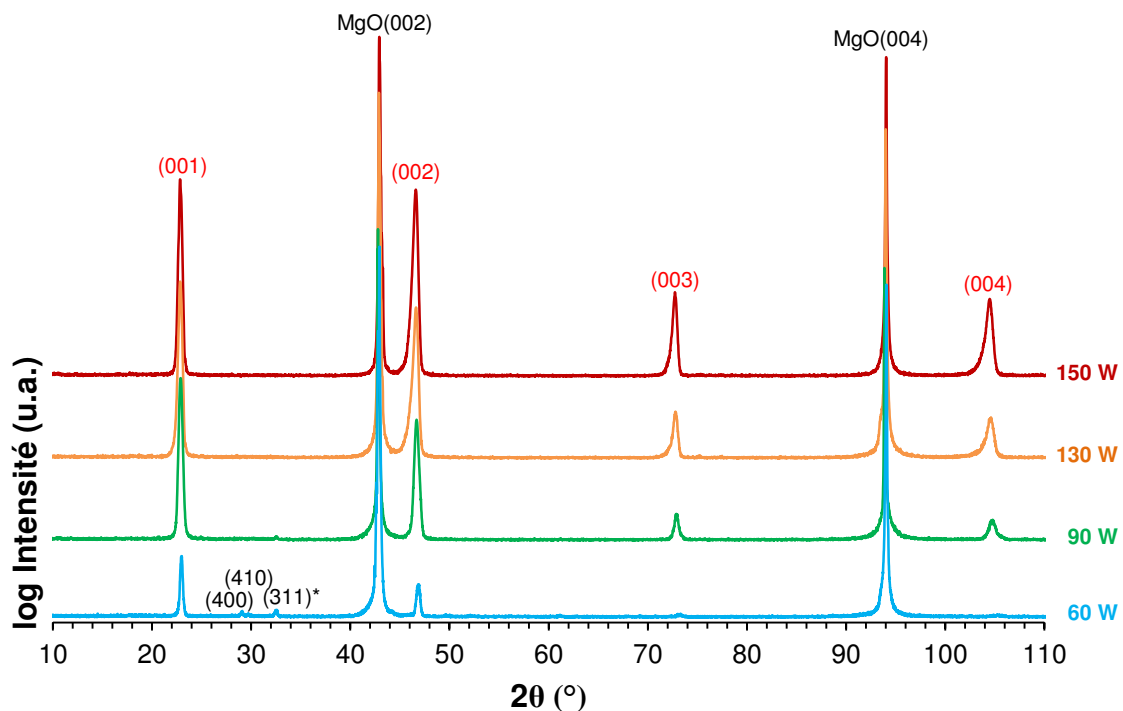


Figure III-7 : Diagrammes de diffraction des rayons X θ - 2θ des films STLTO déposés à différentes puissances radiofréquences sur substrats MgO. Indexation selon la phase $\text{Sr}_{2,83}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ (PDF-9012069)

L'indexation selon $\text{Sr}_{2,83}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ est donc appliquée aux pics de diffraction et nous notons alors que l'intensité élevée des pics des films correspond à une texturation $(00l)$, c'est-à-dire que la croissance des films s'effectue selon leur axe \vec{c} . Pour $P_{\text{RF}} = 130$ et 150 W, on constate une certaine asymétrie des pics de texturation (plus visible en Figure III-10 pour le film à 150 W) : cette asymétrie peut être due à l'apparition d'une texturation $\{620\}$ ou encore à l'existence de dislocations à l'interface substrat/film résultant de la relaxation du film. Le film STLTO-19, déposé à plus faible puissance (60W), présente une croissance plus polycristalline que les autres échantillons. On distingue notamment la contribution de familles de plans (400) , (410) et (311) , cette dernière étant associée à l'intensité maximale de la fiche PDF-9012069 (noté *).

Une analyse « rocking-curve » de balayage en omega (Figure III-8) a été effectuée sur le pic (002) du film STLTO-20 déposé à $P_{\text{RF}} = 150 \text{ W}$. La largeur à mi-hauteur du pic du film ("Full Width at Half Maximum" ou FWHM (ou encore $\Delta\omega$ ou $\Delta\theta$)) est de $1,3^\circ$ ($\Delta\omega_{\text{MgO}} = 0,08^\circ$). La valeur de $1,3^\circ$ montre une désorientation relativement faible des grains par rapport à la direction (\vec{c}) d'orientation.

Une analyse « ϕ -scan » de balayage en phi a également été effectuée sur cet échantillon afin de sonder sa possible épitaxie sur le substrat. Le principe du ϕ -scan est détaillé en Annexe 3. Pour effectuer le balayage, l'angle chi de l'échantillon est fixé à $\chi \sim 45^\circ$ (ici = $44,6^\circ$) et l'angle 2-theta du détecteur à $2\theta = 32,264^\circ$ afin de sonder la famille de plans {311} du film ; le balayage en phi est alors effectué sur une rotation d'au moins 360° . Le ϕ -scan du film (Figure III-9.a) fait apparaître plusieurs pics, intenses et peu intenses. L'espacement angulaire entre les deux premiers pics intenses est de 90° ; aux positions attendues suivantes, à $+180^\circ$ et $+270^\circ$, des pics sont visibles, légèrement décalés, et peu intenses peut être en relation avec un réglage non-optimal. Ces 4 pics sont alignés avec ceux du substrat (Figure III-9.b) et démontrent donc une croissance cube sur cube du film sur le substrat. Cependant, des pics supplémentaires apparaissent à 45° des deux premiers pics intenses : ils sont le signe qu'une partie des grains du film croît, dans le plan de l'échantillon, à 45° des autres grains. Au final, l'épitaxie de ce film n'est pas franchement avérée. Comme l'épitaxie n'est pas la caractéristique primordiale de notre étude, nous ne procéderons pas à sa caractérisation systématique par la suite.

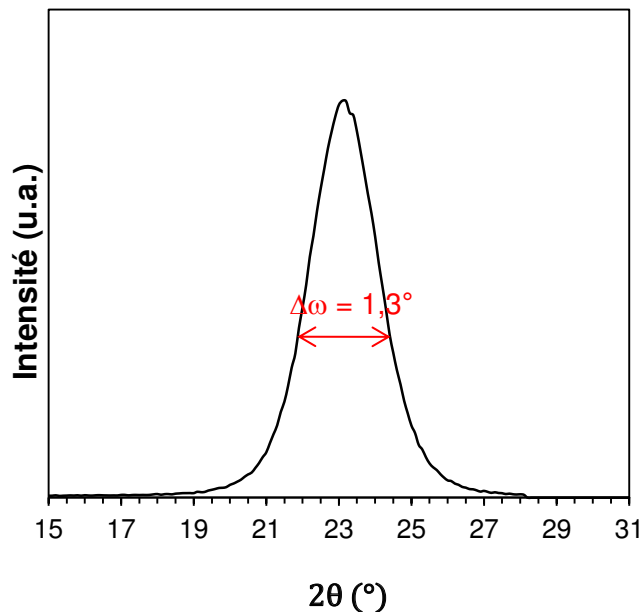


Figure III-8 : Diagramme de diffraction des rayons X θ - 2θ en omega-scan réalisé sur le film STLTO-20 déposé à $P_{\text{RF}} = 150 \text{ W}$ ($2\theta = 46,596^\circ$; pic (002))

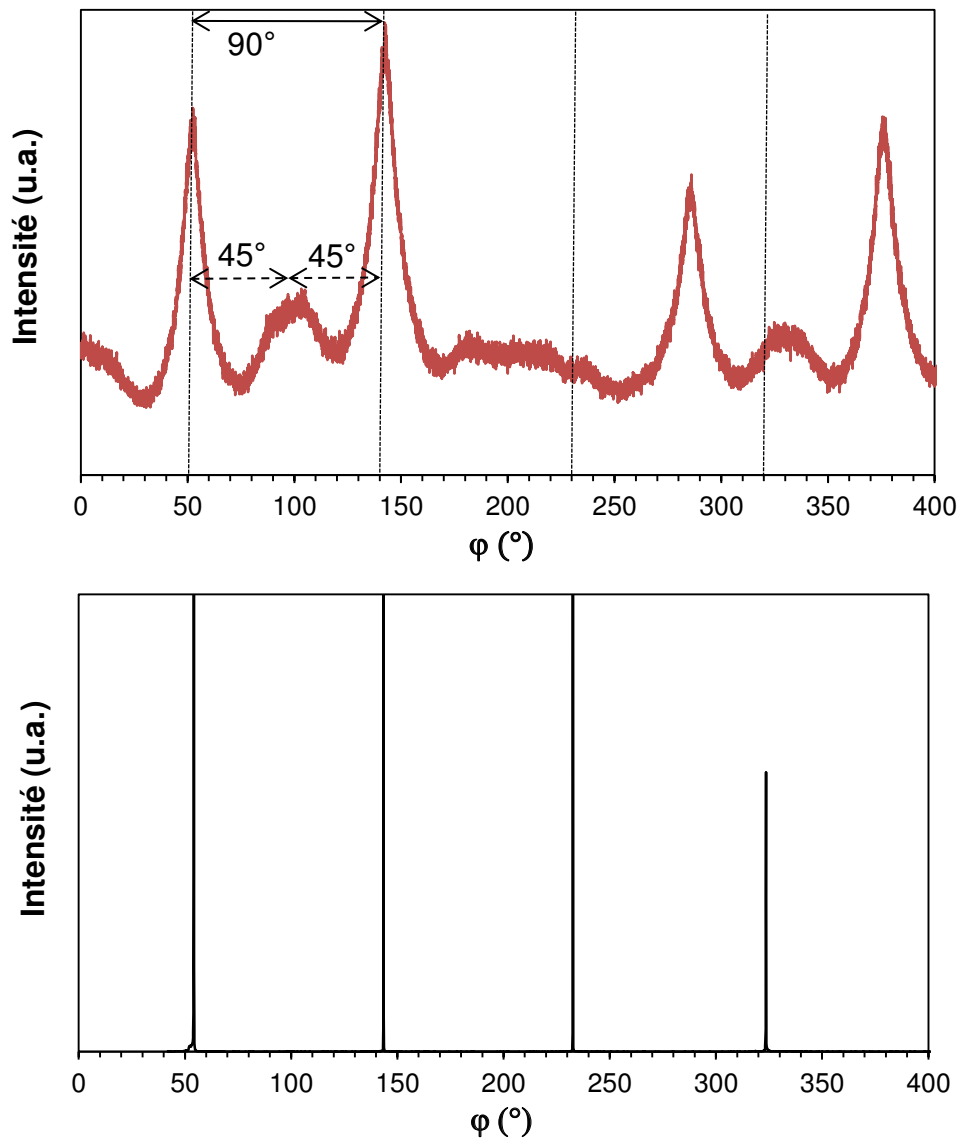


Figure III-9 : Diagrammes de diffraction des rayons X en ϕ -scan : (a) du film STLTO-20 déposé sur MgO à $P_{RF} = 150$ W (pic (311) à $\chi = 44,6^\circ$, $2\theta = 32,264^\circ$) et (b) du substrat MgO (pic (220) à $\chi = 45,1^\circ$, $2\theta = 62,300^\circ$). Les espacements angulaires à 90° attendus pour une symétrie cubique sont représentés par les lignes verticales en pointillés sur le diagramme du film

Pour finir l'analyse structurale de ces échantillons, les diffractogrammes θ - 2θ des deux films de cette série déposés à $P_{RF} = 130$ et 150 W sur substrat Nb:SrTiO₃ sont présentés Figure III-10.a ; ce sont les échantillons qui seront testés en mesures diélectriques.

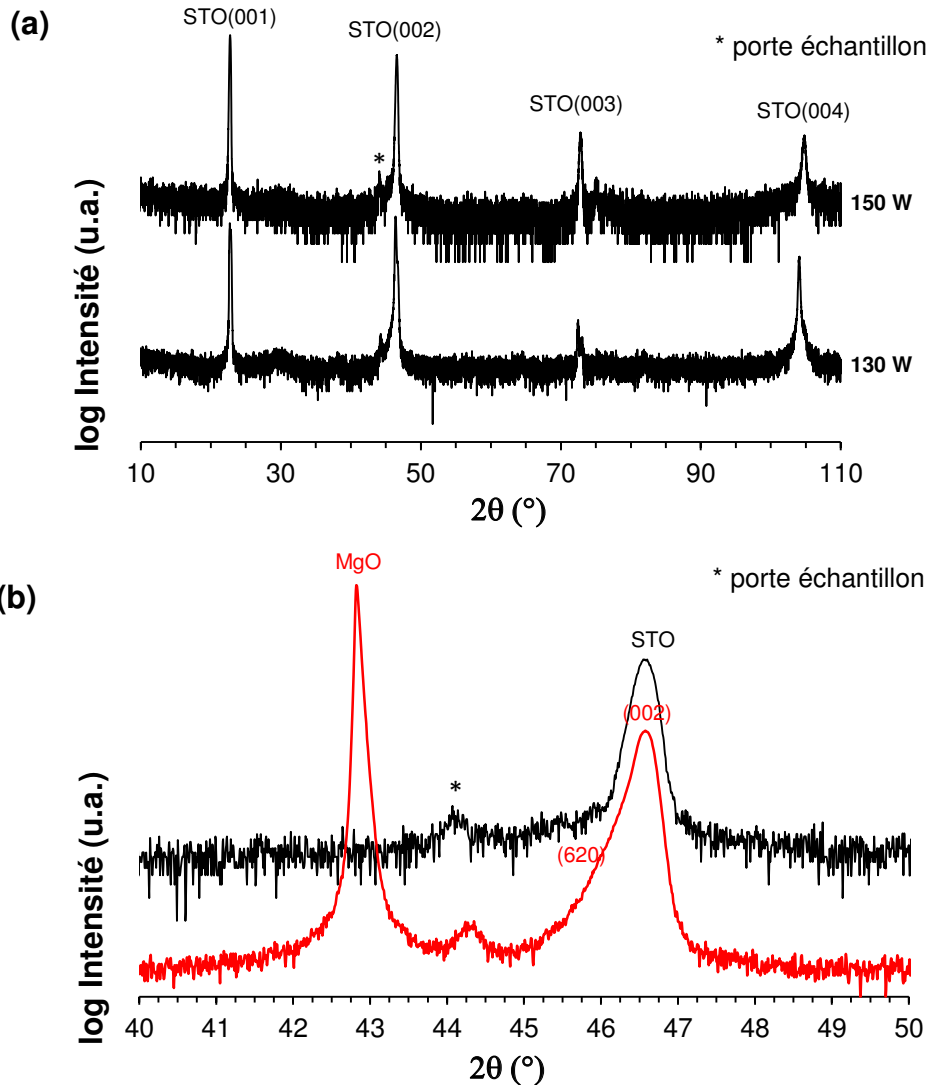


Figure III-10 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X $\theta-2\theta$ des films STLTO déposés sur Nb-SrTiO₃ à différentes puissances radiofréquences et (b) comparaison des films déposés sur Nb-SrTiO₃ et sur MgO à $P_{RF} = 150$ W

Nous observons des raies très intenses correspondant aux pics de SrTiO₃ (001) ; nous ne voyons aucun autre type de pic pouvant correspondre aux films. En comparant le diagramme du film déposé sur Nb:SrTiO₃ (STLTO-21) à celui déposé dans le même run sur MgO (STLTO-20) (Figure III-10.b), on peut voir clairement que le pic (002) du film est à la même position angulaire que le pic (002) de SrTiO₃. Sur SrTiO₃, les pics des films sont donc "cachés" par ceux du substrat. Il est donc difficile, par cette analyse DRX de routine, de déterminer la cristallisation exacte des films STLTO déposés sur Nb:SrTiO₃. Dans le reste de l'étude, la cristallisation des films STLTO sera donc déterminée à partir des films déposés sur substrat MgO.

3.1.4 Morphologie de surface

La Figure III-11 montre la morphologie de surface vue par MEB du film STLTO-20 déposé à $P_{RF} = 150$ W. On observe globalement une surface lisse de l'échantillon. Cependant, des petits grains circulaires sont visibles à fort grandissement, arrangés de façon assez ordonnée sur la surface lisse (la forme blanche à $\times 40\,000$ est une impureté prise pour le réglage de l'image).

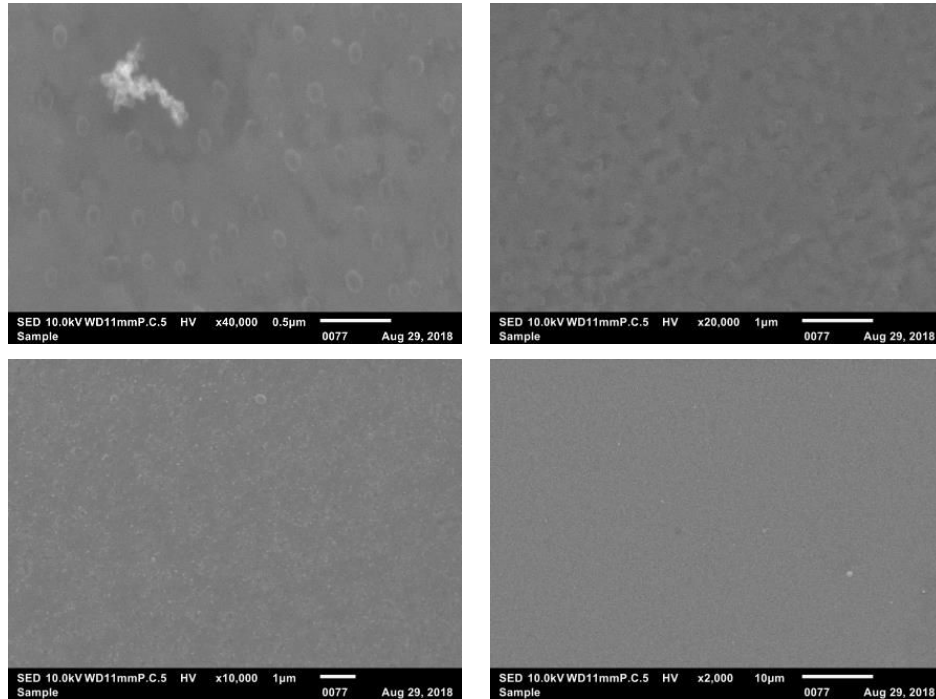


Figure III-11 : Morphologies de surface vues par MEB du film STLTO-20 déposé sur MgO à $P_{RF} = 150$ W

3.2 **Influence de la température du substrat**

Dans cette étude en température, deux séries de films ont été déposées : une première série avec des épaisseurs différentes et une deuxième série à épaisseur constante (370 nm).

Les films de la première série sont présentés en Tableau III-3 ; les substrats ont été chauffés à des températures comprises entre 25°C et 900°C.

T_S (°C)	P_{RF} (W)	O_2 (%)	P_T (mTorr)	Film	Epaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (nm/h)
25	150	19	45	STLTO-48	775	155
650				STLTO-26	1275	170
700				STLTO-22	1235	165
750				STLTO-24	1240	165
800				STLTO-20	1520	155
850				STLTO-28	880	165
900				STLTO-30	370	70

Tableau III-3 : Paramètres de dépôt et caractéristiques des films STLTO déposés par pulvérisation cathodique à des températures comprises entre 25 et 900°C

3.2.1 Vitesse de dépôt

La vitesse de dépôt (Figure III-12) est pratiquement constante (~ 160 nm/h) pour une température de substrat comprise entre 25°C et 850°C ; pour $T_S = 900^\circ\text{C}$, la vitesse de dépôt chute radicalement (~ 70 nm/h). Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'une température de substrat trop élevée augmente la probabilité de rétrodiffusion des espèces hors du substrat. Il peut également s'agir d'une détérioration du film en raison de la température élevée. Cette température n'est donc pas recommandée pour les futurs dépôts ; elle pourrait de surcroît entraîner une altération du bâti, qui n'est pas conçu pour des températures de dépôt supérieures à 800°C pendant plus de 8 h.

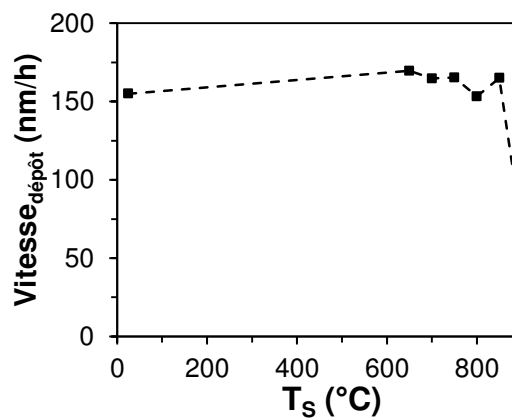


Figure III-12 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température de substrat pour des films minces STLTO déposés par pulvérisation cathodique. $P_{RF} = 150$ W ; $\%O_2 = 19$ % ; $P_T = 45$ mTorr

3.2.2 Analyses optiques

Les mesures de transmittance sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 365 sur une gamme de longueur d'onde comprise entre 200 et 1100 nm. Ces mesures permettent de déterminer la transmittance des films et la largeur de bande interdite (band gap E_g) des matériaux étudiés. Le principe de cette mesure est détaillé en Annexe 7.

Les valeurs de band-gap sont données en Tableau III-4 ; elles ont été calculées à partir des mesures de transmittance (Figure III-13).

T_S ($^\circ\text{C}$)	Film	Epaisseur (nm)	Band gap E_g (eV)	Sr (%at.)	Ta (%at.)	Sr/Ta
25	STLTO-48	775	-	8,6	15,2	0,57
650	STLTO-26	1275	4,50	9,9	18,6	0,53
700	STLTO-22	1235	4,35	8,1	16,2	0,50
750	STLTO-24	1240	4,35	7,9	15,8	0,50
800	STLTO-20	1520	4,35	8,4	15,8	0,53
850	STLTO-28	880	4,35	7,5	15,2	0,49
900	STLTO-30	370	4,45	9,4	16,8	0,56

Tableau III-4 : Caractéristiques des films STLTO déposés par pulvérisation cathodique à différentes températures de substrat

Sur tous les spectres, la transmittance chute aux environs de $\lambda = 300$ nm. Les oscillations présentent des espacements similaires, confirmant l'épaisseur presque identique (~ 1250 nm) des différents films déposés à 650, 700 et 750°C (le film déposé à 800°C est quant à lui un peu plus épais (1520 nm)). Les valeurs de band gap restent situées entre 4,35 et 4,50 eV, sans tendance avérée dans cette série de dépôts en température.

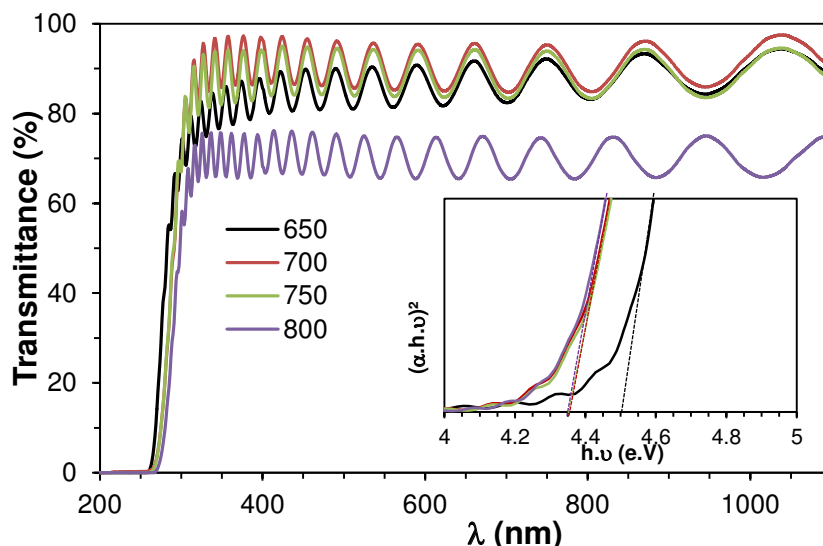


Figure III-13 : Spectres de transmittance des films STLTO déposés à différentes températures ; en encart sont tracées les courbes permettant la détermination du band gap des échantillons

3.2.3 Analyses élémentaires

La Figure III-14 montre l'évolution des teneurs en Sr et en Ta des films ainsi que le ratio Sr/Ta en fonction de la température de dépôt. La teneur moyenne en tantale (~ 18 %) est en accord avec la valeur théorique, mais le pourcentage en strontium (~ 10 %) est très inférieur à la valeur attendue. Les ratios Sr/Ta se situent ainsi aux alentours de 0,50 - 0,55, comme dans l'étude précédente. La température du substrat ne semblant pas impacter la composition des films, il semble exclu d'associer le déficit de Strontium à une diffusion de ce dernier vers le substrat.

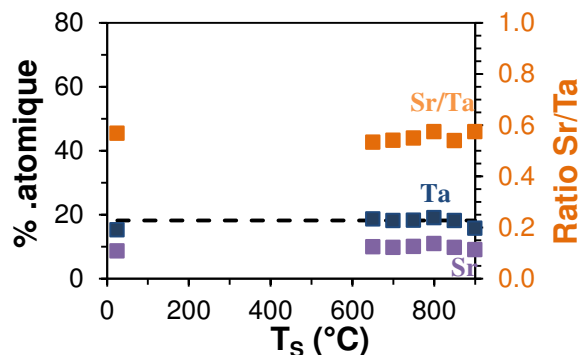


Figure III-14 : Evolution du pourcentage atomique de strontium, de tantale et du ratio Sr/Ta dans les films STLTO déposés à 150 W sur MgO. La courbe (en pointillés) correspond aux teneurs théoriques en strontium et en tantale dans le composé $Sr_2Ta_2O_7$

3.2.4 Analyses structurales

Pour cette étude, une deuxième série de dépôts de même épaisseur (370 nm) a été déposée. Les diffractogrammes des films déposés à différentes températures de substrat sont présentés Figure III-15.

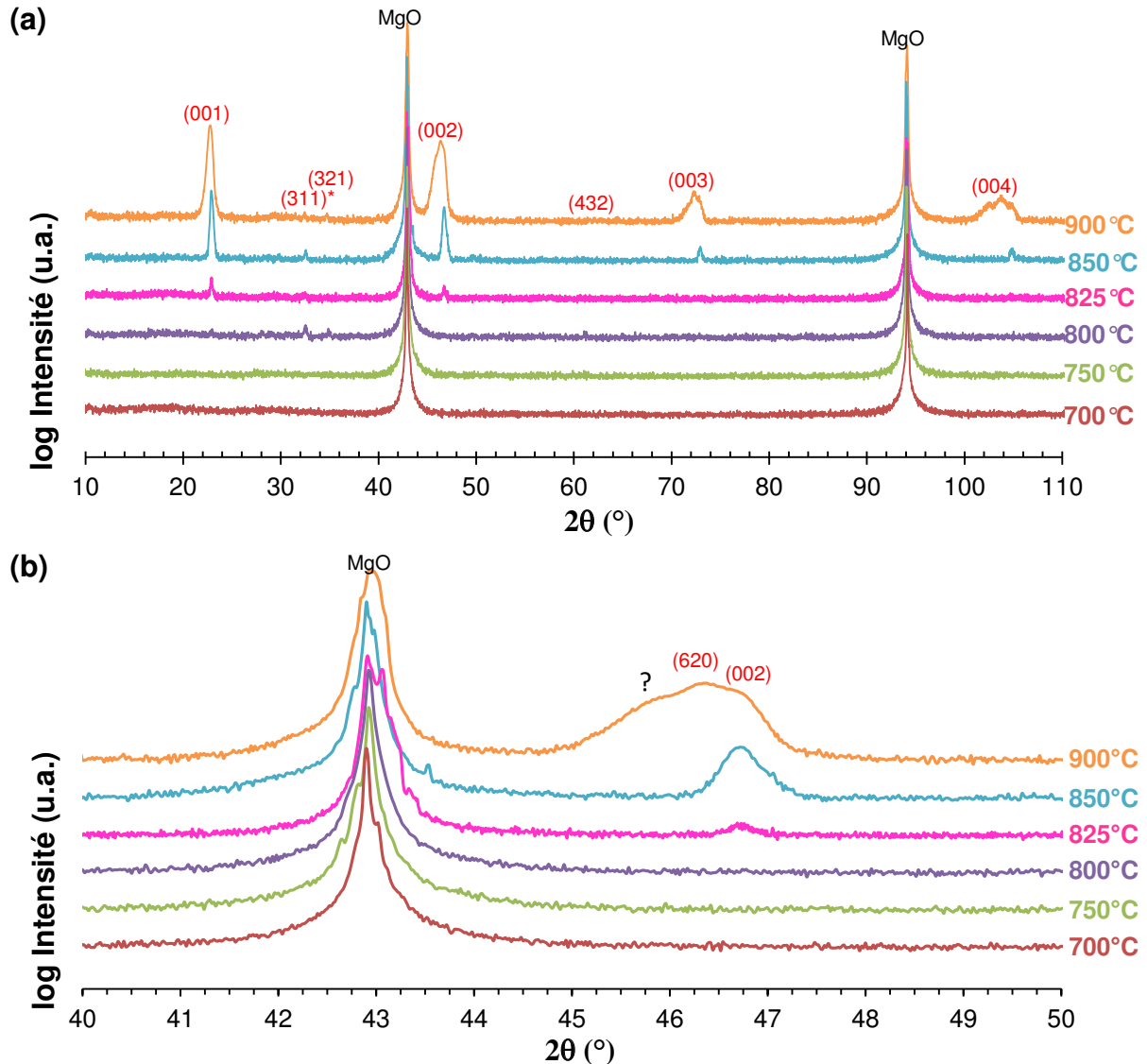


Figure III-15 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X θ - 2θ complets et (b) zoom entre 40 et 50° des films STLTO déposés à des températures comprises entre 700 et 900°C par pulvérisation cathodique, avec une épaisseur visée de 370 nm sur substrat MgO. Indexation selon le composé $\text{Sr}_{2,83}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$

Les films déposés à une température $T_S \leq 750^\circ\text{C}$ ne présentent pas de pic de diffraction (mis à part ceux du substrat MgO) et peuvent donc être considérés comme amorphes.

Les films déposés à $T_S \geq 800^\circ\text{C}$ présentent des pics de diffraction. Compte tenu de la composition chimique des films, ils sont indexés selon le composé $\text{Sr}_{2,83}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ (β' - SrTa_2O_6) ; l'intensité des raies et la texturation (00 ℓ) augmentent avec la température de dépôt.

A $T_s = 900^\circ\text{C}$, un dédoublement, voir un triplement du pic le plus intense est observé (Figure III-15.b). Le pic situé à $2\theta = 46,619^\circ$ correspond à la raie (002) de texturation vue précédemment. Le pic à $2\theta = 46,315^\circ$ peut alors correspondre à la raie (620) et il sera associé à une texturation du film car un tel pic est observé à gauche de tous les pics (00 l). Nous n'avons pas pu identifier le pic situé à $2\theta \sim 45,90^\circ$.

3.2.5 Mesures diélectriques basses fréquences

Les différents échantillons de cette deuxième série ont été mesurés en basse fréquence (10 kHz) à l'aide du dispositif utilisé pour l'étude des céramiques STLTO (pont RLC, générateur de tension, station sous pointe). Le substrat SrTiO_3 dopé à 1,4 %at. en niobium est conducteur et constitue l'électrode inférieure (Figure III-16) ; l'électrode supérieure est constituée de plots d'argent ou d'or déposés par pulvérisation au travers d'un masque rigide, constitué de trous de diamètre minimal 200 μm . L'aire des plots et l'épaisseur du film sont mesurées, respectivement, à l'aide d'un microscope optique (LEICA) et d'un microscope à balayage (JEOL IT100).

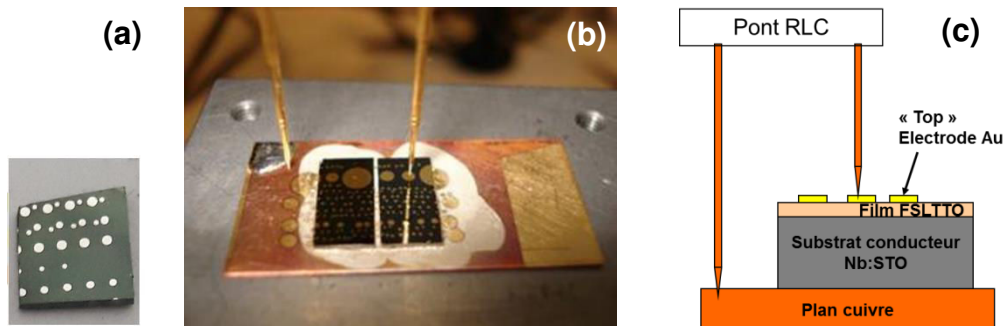


Figure III-16 : (a) Couche STLTO déposée sur substrat Nb:SrTiO_3 et métallisée à l'or, (b) mesure sous pointes de l'échantillon et (c) schéma du dispositif de mesure diélectrique

L'évolution de la permittivité (ϵ') et des tangentes de pertes ($\tan\delta$) des films déposés à différentes températures de substrat est présentée en Figure III-17. L'ensemble des résultats est récapitulé en Tableau III-5.

T_s ($^\circ\text{C}$)	Film	Épaisseur (nm)	Permittivité ϵ'	Tangentes de pertes ($\tan\delta$)	Accordabilité (%)
700	SLTTO-41	370	27	0,0040	0,05
750	SLTTO-39		28	0,0041	0,1
800	SLTTO-37		30	0,0170	0,2
825	SLTTO-55		68	0,0126	14
850	SLTTO-35		66	0,0170	13
900	SLTTO-31		55	0,0150	14

Tableau III-5 : Caractéristiques diélectriques des films STLTO déposés sur substrat Nb:SrTiO_3 par pulvérisation cathodique à différentes températures de substrat. Fréquence : 10 kHz

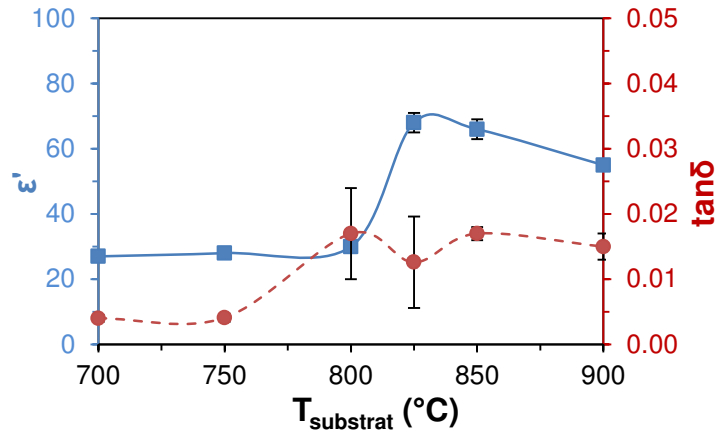


Figure III-17 : Evolution en fonction de la température de substrat de la permittivité (ϵ') et des tangentes de pertes ($\tan\delta$) des films minces STLTO déposés sur substrat Nb:SrTiO₃. Fréquence : 10 kHz

La Figure III-17 montre une distribution bimodale de la permittivité : pour $T_S \leq 800^\circ\text{C}$, la valeur de ϵ' est faible aux alentours de 30, alors que pour $T_S \geq 850^\circ\text{C}$, ϵ' est proche de 65. On note en parallèle un saut des tangentes de pertes ($\tan\delta$) de $4 \cdot 10^{-3}$ à environ $1 \cdot 10^{-2}$.

La Figure III-18 présente l'évolution de l'accordabilité des films en fonction de la température de dépôt ; les variations en fonction du champ électrique de la permittivité et des pertes des films déposés à 800 et 850°C sont quant à elles détaillées en Figure III-19.

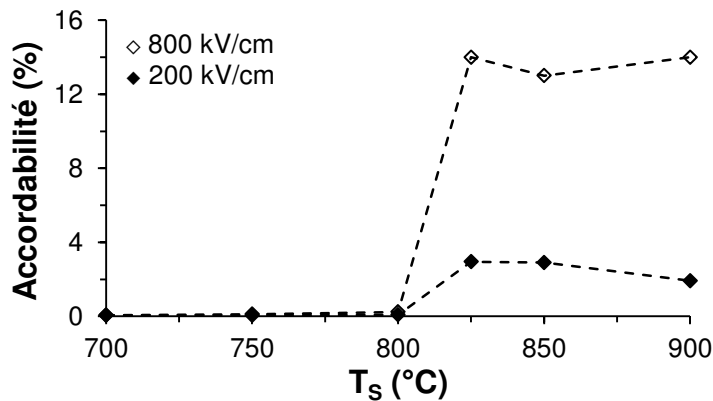


Figure III-18 : Evolution en fonction de la température de substrat à deux valeurs de champ électrique de l'accordabilité des films STLTO déposés sur substrat Nb:SrTiO₃; épaisseurs films : 370 nm. Fréquence : 10 kHz

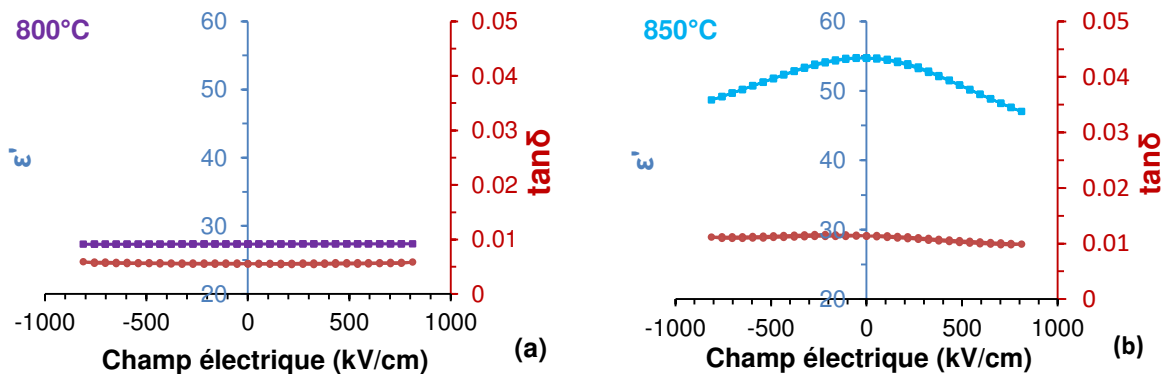


Figure III-19 : Evolution en fonction du champ électrique appliqué de la permittivité (ϵ') et des tangentes de pertes ($\tan\delta$) des films STLTO déposés à : (a) $T_S = 800^\circ\text{C}$ et (b) $T_S = 850^\circ\text{C}$ sur substrat Nb:SrTiO₃. Fréquence : 10 kHz

On observe tout d'abord une transition abrupte de l'accordabilité entre 800 et 825°C : en-dessous de 825°C, l'accordabilité est nulle (Figure III-19.a pour $T_S = 800^\circ\text{C}$ par exemple), alors qu'au-dessus elle atteint des valeurs proches de 14 % à 800 kV/cm (Figure III-19.b pour $T_S = 850^\circ\text{C}$ par exemple). Dans tous les cas, les tangentes de pertes restent faibles, inférieures ou égales à 1.10^{-2} .

La température de 825°C coïncide avec le début de cristallisation des films minces comme mis en évidence dans le paragraphe précédent §3.2.4. L'existence d'une accordabilité des films STLTO est assurément due à la cristallisation des films.

3.2.6 Mesures de polarisation P-E

Les mesures précédentes ont montré l'existence d'une accordabilité des films STLTO cristallisés. Afin de confirmer le caractère ferroélectrique de ces films, des mesures de polarisation P-E ont été effectuées par le Dr. R. Seveno (IETR, équipe FunMAT, Université Nantes) sur de nouveaux échantillons (Tableau III-6). Les courbes (Figure III-20) présentent une faible ouverture de cycle avec une forme linéaire. Le caractère ferroélectrique des films testés ne peut donc être affirmé.

Film	Température (°C)	%O ₂	Pression (mTorr)	Epaisseur (nm)
STLTO-29	850	18,9	45	880
STLTO-31	900			370

Tableau III-6 : Paramètres de dépôt et caractéristiques des films STLTO déposés sur Nb:SrTiO₃ par pulvérisation cathodique à différentes températures de substrat et mesurés en polarisation P-E

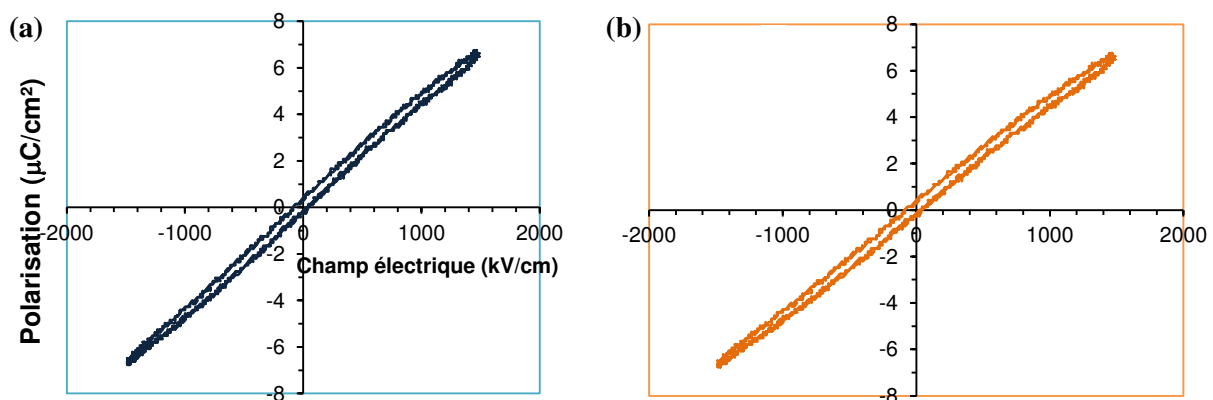


Figure III-20 : Cycles de polarisation P-E (a) du film STLTO déposé à $T_S = 850^\circ\text{C}$, (b) du film STLTO déposé à $T_S = 900^\circ\text{C}$, avec un champ max appliqué de 1500 kV/cm

3.3 Influence de l'épaisseur

Deux séries de dépôts ont été effectuées, à $T_S = 800^\circ\text{C}$ et $T_S = 850^\circ\text{C}$, avec des épaisseurs variant de 370 à 1520 nm (Tableau III-7).

Epaisseur (nm)	T_S ($^\circ\text{C}$)	P_{RF} (W)	O_2 (%)	P_{T} (mTorr)	Film	Band gap E_g (eV)	Sr (%at.)	Ta (%at.)	Sr/Ta
370	800	150	19	45	STLTO-36	4,30	8,4	15,8	0,53
850					STLTO-44	4,45	9,3	15,8	0,59
1520					STLTO-20	4,45	10,1	20,0	0,50
200	850				STLTO-58	4,25	7,6	13,7	0,56
400					STLTO-34	4,20	7,5	15,2	0,49
880					STLTO-28	4,25	8,4	16,3	0,52
1150		STLTO-46	4,30	7,6	15,1	0,50			
1380		STLTO-62	4,30	8,0	15,4	0,52			

Tableau III-7 : Paramètres de dépôt et caractéristiques des films STLTO déposés à 800 et 850°C par pulvérisation cathodique avec différentes épaisseurs

3.3.1 Analyses optiques

Les spectres de transmittance des films déposés à $T_S = 800^\circ\text{C}$ sont présentés en Figure III-21 ; les franges d'interférence sont de largeurs diverses en raison de l'épaisseur différente des échantillons. Les valeurs de band gap (en encart dans la Figure III-21) sont comprises entre 4,30 et 4,45 eV. Pour les films déposés à $T_S = 850^\circ\text{C}$, Figure III-22, les valeurs de band gap sont légèrement plus faibles, compris entre 4,20 et 4,30 eV. Pour ces deux séries, aucune tendance significative de l'évolution du band gap n'est mise en évidence.

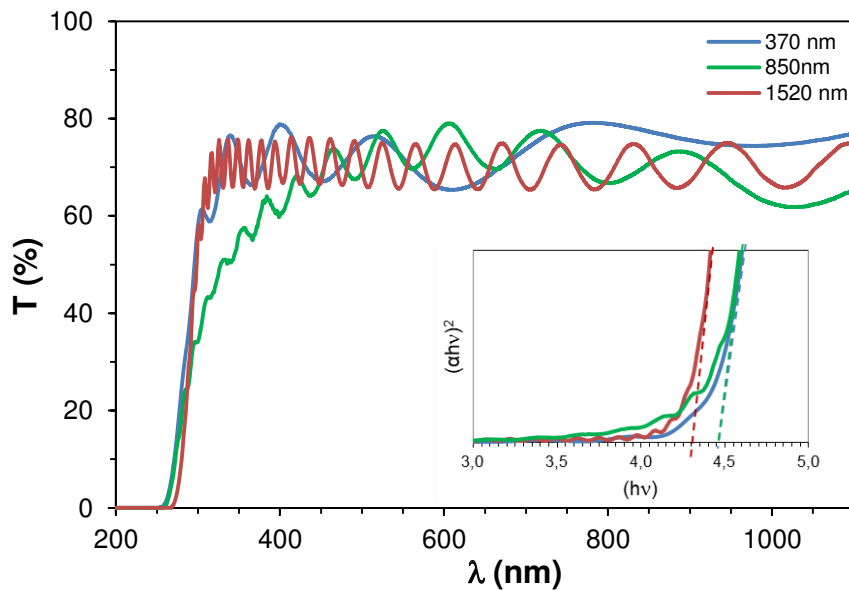


Figure III-21 : Spectres de transmittance UV-Visible des films déposés à $T_S = 800^\circ\text{C}$ avec différentes épaisseurs ; en encart, courbes pour la détermination du band gap

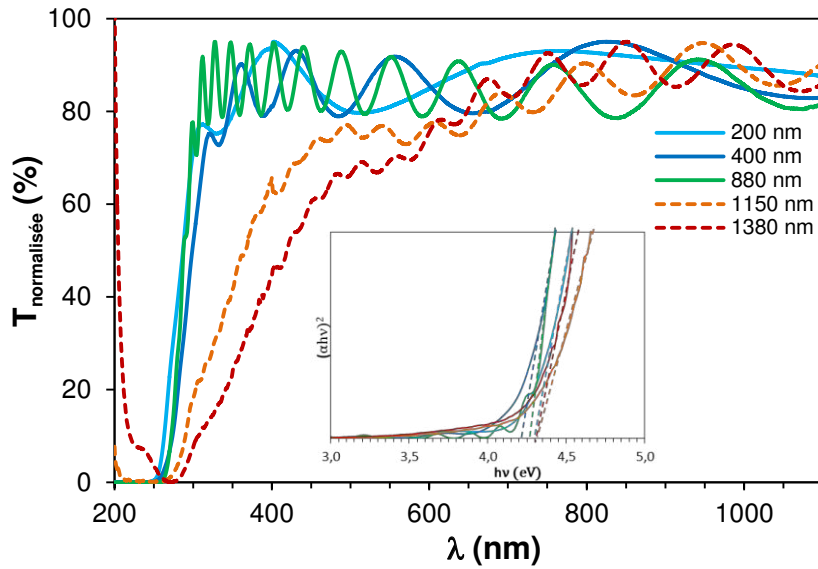


Figure III-22 : Spectres de transmittance UV-Visible des films déposés à $T_S = 850^\circ\text{C}$ avec différentes épaisseurs ; en encart, courbes pour la détermination du band gap

3.3.2 Analyses élémentaires

L'analyse élémentaire des films (Tableau III-7) montre un ratio Sr/Ta compris entre 0,49 et 0,59. Aucune tendance ne semble se dessiner ; l'épaisseur ne semble donc pas influencer sur la composition chimique des films. Par ailleurs, les rapports Sr/Ta à $T_S = 800$ et 850°C sont très proches.

3.3.3 Analyses structurales

Les diagrammes DRX des films de différentes épaisseurs déposés à $T_S = 800^\circ\text{C}$ et $T_S = 850^\circ\text{C}$ sont reportés Figure III-23 et Figure III-24.

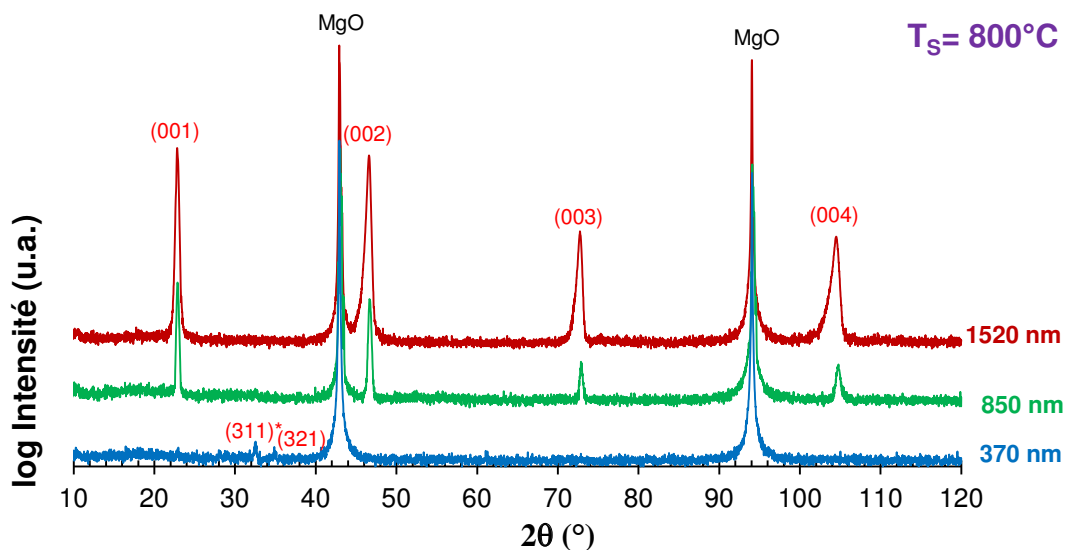


Figure III-23 : Diagrammes de diffraction des rayons X θ - 2θ des films STLTO d'épaisseurs différentes déposés à $T_S = 800^\circ\text{C}$ sur substrat MgO. Indexation selon $\text{Sr}_{2,83}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$

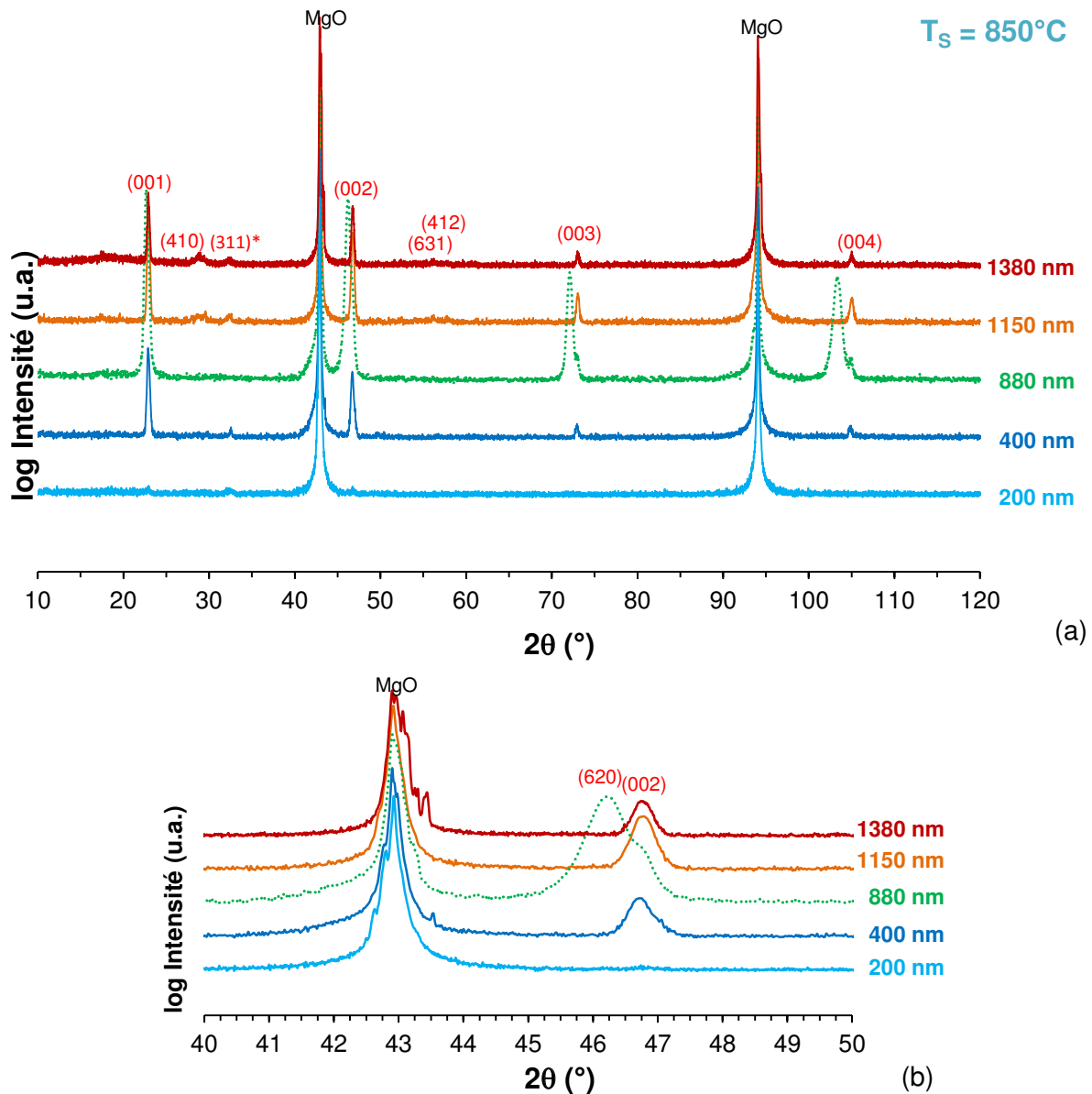


Figure III-24 : Diagrammes de diffraction des rayons X $\theta-2\theta$ des films STLTO déposés à $T_S = 850^\circ\text{C}$ sur substrat (MgO) : (a) diagramme complet, (b) zoom entre 40 et 50°. Indexation selon $\text{Sr}_{2,83}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$

Dans l'étude précédente de l'influence de la température de substrat, nous avons constaté que le film d'épaisseur 370 nm était très peu cristallisé à $T_S = 800^\circ\text{C}$. On constate ici, en Figure III-24, que les films d'épaisseurs 850 et 1520 nm sont, quant à eux, bien cristallisés et texturés. Les films cristallisent selon $\text{Sr}_{2,83}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$, en accord avec les résultats EDS.

A $T_S = 850^\circ\text{C}$ (Figure III-24.a), la texturation des films est observée dès $e = 400$ nm. De manière générale, les films de faibles épaisseurs (200, 400 nm) sont peu cristallisés et la texturation des films (00 ℓ) augmente avec l'épaisseur.

En Figure III-24.b, on peut remarquer que les raies (002) des films d'épaisseur 400 – 1150 et 1380 nm sont bien superposables en angle, mais que le film à 880 nm (courbe en pointillés verts) présente un second pic, à une position angulaire plus petite que la raie (002).

Cette raie est indexée (620). Le film d'épaisseur 1520 nm déposé à $T_s = 800^\circ\text{C}$ présente des pics de texturation asymétriques, qui pourraient également correspondre à une texturation {620}.

3.3.4 Mesures diélectriques basses fréquences

Les mesures diélectriques ont été effectuées à 10 kHz ; les données sont présentées en Tableau III-8.

Epaisseur (nm)	T_s ($^\circ\text{C}$)	Film	Permittivité (ϵ')	Pertes diélectriques ($\tan\delta$)	Accordabilité maximale (%)	Champ appliqué max (kV/cm)	Accordabilité (%) @200 kV/cm
200	850	STLTO-59	76	0,025	9,9	500	3,6
395		STLTO-35	66	0,017	13,0	760	2,8
880		STLTO-29	131	0,007	14,5	340	7,1
1150		STLTO-47	104	0,01	8,4	260	5,9
1380		STLTO-63	85	0,008	4,3	200	4,7

Tableau III-8 : Caractéristiques diélectriques des films STLTO déposés sur Nb:SrTiO₃ à 850°C avec différentes épaisseurs. Fréquence : 10 kHz

Les permittivités sont comprises entre 66 et 131 (Figure III-25). Une permittivité maximale (131) est mesurée sur le film d'épaisseur 880 nm, cependant, comme ce film présente une texturation différente des autres ({620}), la tendance observée dans cette série pourrait être due à la cristallisation particulière de l'échantillon de 880 nm d'épaisseur et non pas à l'épaisseur. En particulier, la polarisation de la structure TTB pourrait être plus élevée dans le plan (a,b), ce qui expliquerait la permittivité plus grande de ce film d'orientation préférentielle {620}.

On note que les tangentes de pertes diminuent globalement avec l'épaisseur des films.

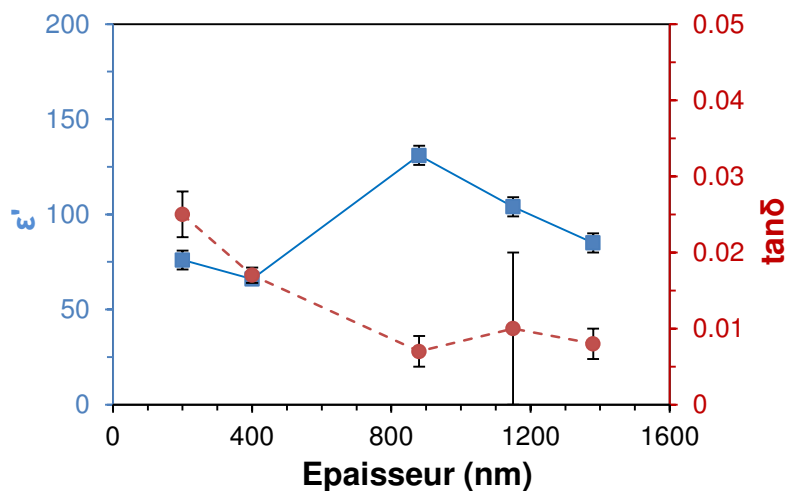


Figure III-25 : Evolution de la permittivité des films STLTO déposés à $T_s = 850^\circ\text{C}$ sur Nb:SrTiO₃ en fonction de l'épaisseur. Fréquence : 10 kHz

L'évolution de l'accordabilité des films en fonction de l'épaisseur est montrée en Figure III-26 ; elle est du même type que l'évolution de la permittivité, avec une valeur maximale ($\sim 7\%$ @200kV/cm) atteinte pour le film de 880 nm d'épaisseur, sans doute en relation avec sa texturation particulière.

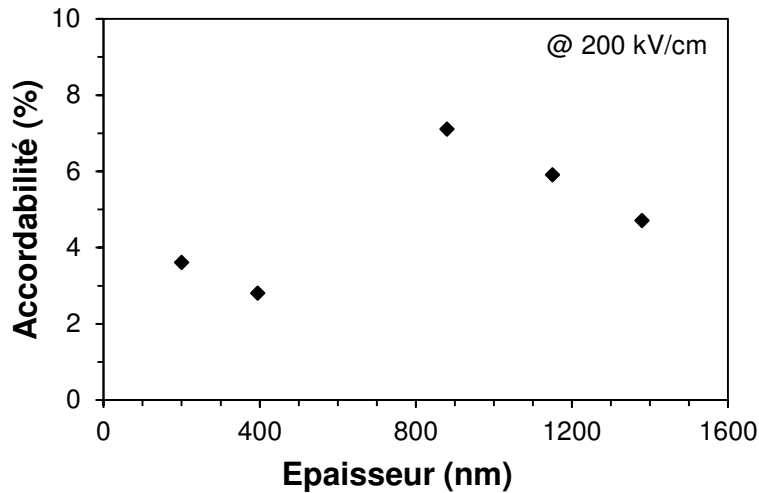


Figure III-26 : Evolution de l'accordabilité des films STLTO déposés à $T_S = 850^\circ\text{C}$ sur Nb:SrTiO_3 en fonction de l'épaisseur. Fréquence: 10 kHz ; 200 kV/cm

3.4 Influence du pourcentage d'oxygène dans le gaz réactif

Les séries de dépôt précédentes ont montré la cristallisation des couches minces STLTO selon un composé isotype à $\text{Sr}_{2,83}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$, appauvri en strontium par rapport à la composition visée $(\text{Sr,L a})_2(\text{T a,T i})_2\text{O}_7$. Nous avons alors décidé de faire varier le pourcentage d' O_2 durant le dépôt de façon importante (de 0 à 75 %) pour tenter de changer la composition des films.

Les conditions de dépôt et caractéristiques des films, sont donnés dans le Tableau III-9. Remarquons que nous n'avons pas pu mener cette série avec des épaisseurs identiques des échantillons et que le film avec $\% \text{O}_2 = 0$ a été déposé à la température $T_S = 750^\circ\text{C}$.

O_2 (%)	T_S ($^\circ\text{C}$)	Film	Épaisseur (nm)	Band gap E_g (eV)	Sr (%at.)	Ta (%at.)	Sr/Ta
0	750	STLTO-32	2100	/	14,0	15,4	0,91
1,3	800	STLTO-50	480	/	9,3	17,2	0,54
2,1		STLTO-52	875	/	7,2	14,0	0,51
5		STLTO-42	1050	4,15	9,8	18,3	0,54
10		STLTO-76	870	4,50	7,41	13,50	0,55
25		STLTO-79	960	4,40	7,9	15,0	0,53
50		STLTO-81	1100	4,40	8,1	15,1	0,54
75		STLTO-83	880	4,40	8,1	15,2	0,53

Tableau III-9 : Paramètres de dépôt et caractéristiques des films STLTO déposés par pulvérisation cathodique avec différents pourcentages d'oxygène

3.4.1 Analyses optiques

Le film déposé avec $\%O_2 = 0$ est de couleur bleu foncé (Figure III-27). L'analyse par spectrométrie UV-Visible montre une transmittance très faible qui ne permet pas de déterminer de band gap pour ce film.



Figure III-27 : Photo du film STLTO-32 déposé avec $\%O_2 = 0$ par pulvérisation cathodique sur substrat MgO

Les spectres des autres films sont présentés en Figure III-28.

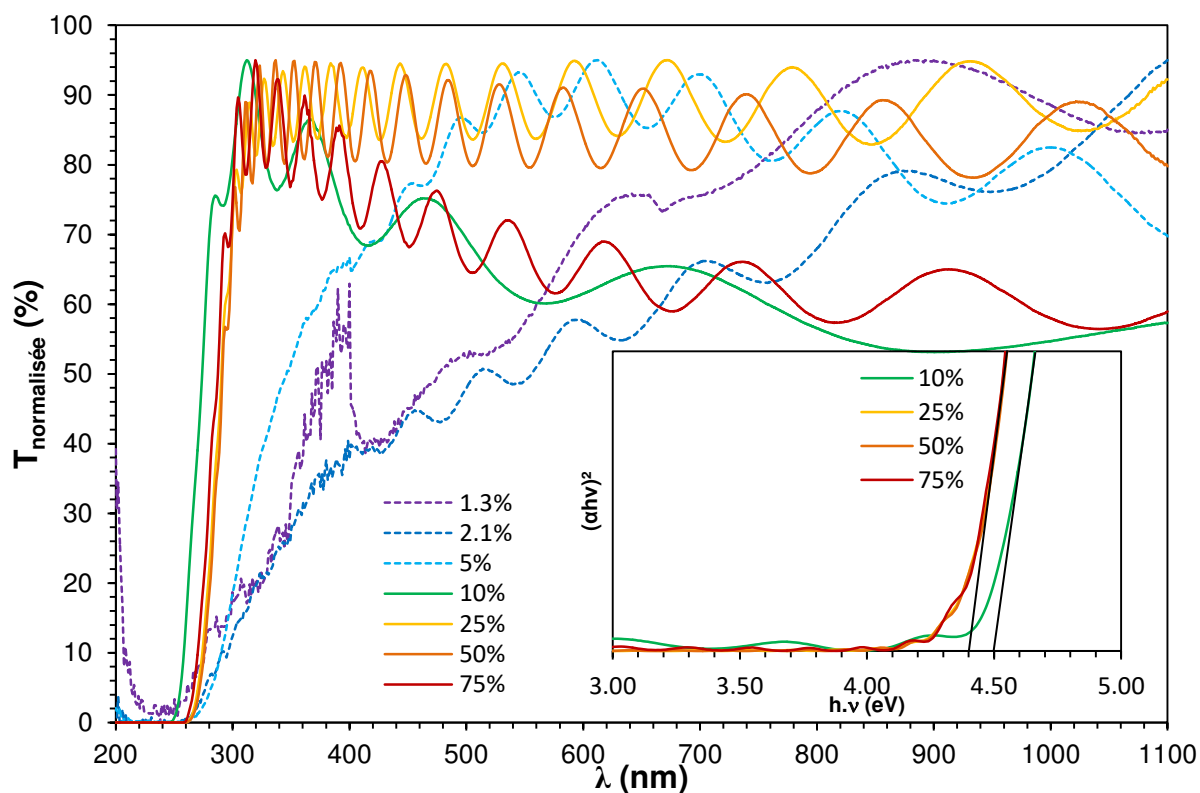


Figure III-28 : Transmittance UV-Visible des films STLTO déposés avec différents $\%O_2$; en encart, les courbes pour la détermination du band gap

Les films déposés avec $\%O_2 < 5\%$ ont un mauvais état de surface, ils sont écaillés ; ces films présentent ainsi des spectres de moins bonne qualité que les autres, et les courbes de Kubelka-Munk ne sont pas exploitables pour déterminer le band gap. Pour les films déposés avec $\%O_2 \geq 10$, les courbes de transmittance sont superposables et les valeurs de band gap associées sont proches de 4,40 eV (Figure III-28). Le film avec $\%O_2 = 10$ présente un band gap légèrement plus haut à 4,50 eV.

Ces analyses montrent qu'il est nécessaire de réaliser les dépôts avec des %O₂ supérieurs à 5 pour obtenir des échantillons non détériorés ; l'augmentation du %O₂ au-dessus de 10 % n'a pas d'effet sur la valeur du band gap.

3.4.2 Analyses élémentaires

L'objectif principal de cette série de dépôt est de faire varier le pourcentage d'oxygène pour atteindre des films de composition stœchiométrique $(\text{Sr},\text{La})_2(\text{Ta},\text{Ti})_2\text{O}_7$. Les analyses élémentaires par EDS sont présentées en Figure III-29 et Tableau III-9.

Le dépôt réalisé sous argon pur (%O₂ = 0) présente un ratio Sr/Ta (~ 0,91) assez proche de 1. Pour tous les autres films, le rapport Sr/Ta est compris entre 0,50 et 0,54.

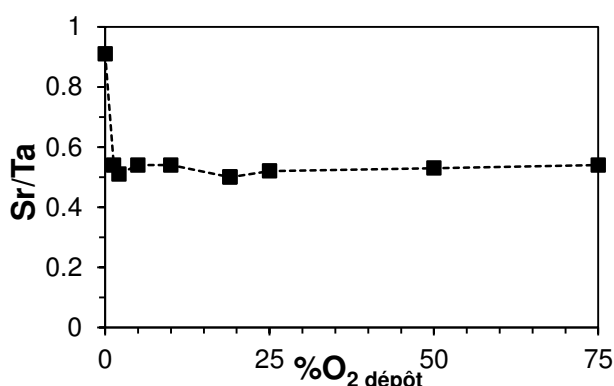


Figure III-29 : Evolution du ratio atomique Sr/Ta de films STLTO en fonction du pourcentage de dioxygène présent pendant le dépôt par pulvérisation cathodique

3.4.3 Analyses structurales

Les diagrammes DRX des différents échantillons sont montrés en Figure III-30. Le film déposé avec %O₂ = 0 présente un diagramme DRX différent des autres, avec une multitude de pics traduisant une croissance polycristalline de l'échantillon. L'indexation est faite selon un composé de maille cubique, de type ABO₃, par exemple isotype à LaTiO₃. Ce composé est de type perovskite avec $n = \infty$ et il est conducteur¹⁰. Cette identification est soutenue par les précédentes caractérisations de cet échantillon (couleur noire, ratio Sr/Ta = 0,91) et son caractère conducteur confirmé lors des mesures électriques.

Le film déposé avec %O₂ = 1,3 peut être considéré comme amorphe. Tous les autres films, déposés avec un %O₂ ≥ 2,1 sont indexés selon le composé Sr_{2,83}Ta₅O₁₅. Celui déposé avec %O₂ = 2,1 montre une très faible cristallisation, de type polycristalline. Au-delà, une texturation (00ℓ) des films est observée, qui augmente avec le %O₂. Les films déposés avec %O₂ = 50 et 75 montrent une asymétrie des pics de texturation (Figure III-30.b) ; on peut envisager l'existence d'une contribution de type {620}.

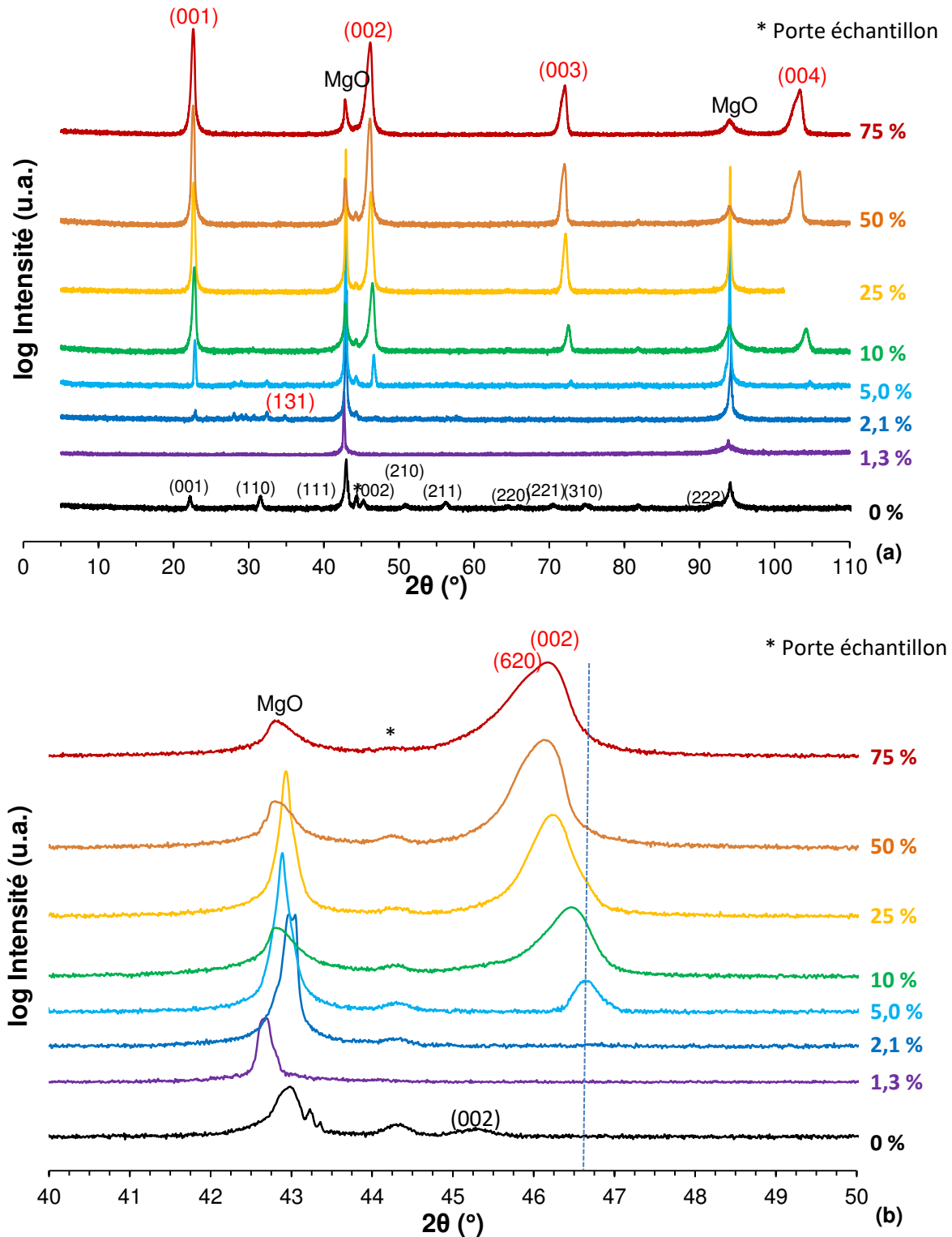


Figure III-30 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X θ - 2θ complets et (b) zoom entre 40 et 50° des films STLTO déposés par pulvérisation cathodique sous différents pourcentages d'oxygène. Indexés selon $Sr_{2,83}Ta_5O_{15}$ (rouge) et selon ABO_3 cubique (noir)

On remarque aussi pour cette série de dépôts que la position du pic (002) se déplace vers des valeurs angulaires plus faibles lorsque le %O₂ augmente, ce qui correspond à un paramètre de maille c qui augmente, comme on peut le voir en Figure III-31. On constate que

cette augmentation n'est pas linéaire et qu'un palier à $c \sim 3,93 \text{ \AA}$ est atteint quand le $\%O_2$ est typiquement supérieur à 25. On note aussi sur cette figure que le paramètre c du film déposé avec $\%O_2 = 0$ ne s'insère pas du tout dans la tendance des autres films, ce qui accrédite l'identification de ce film à un autre composé.

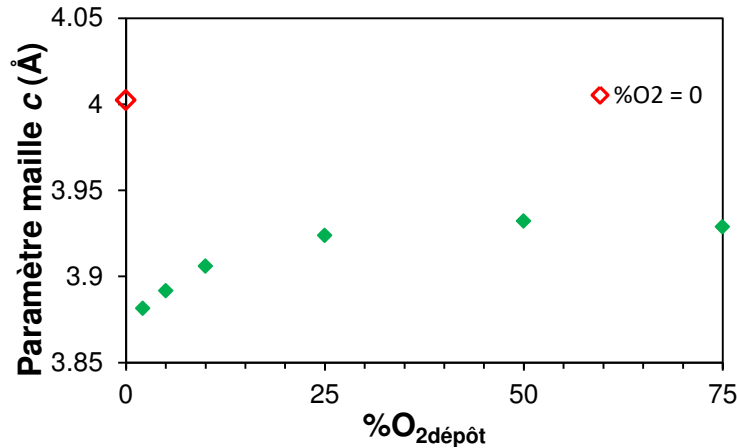


Figure III-31 : Evolution en fonction du pourcentage de dioxygène présent pendant le dépôt du paramètre de maille c des films minces STLTO déposés par pulvérisation cathodique

3.4.4 Mesures diélectriques basses fréquences

Les mesures diélectriques des films STLTO déposés sous différents pourcentages d'oxygène ont été effectuées à une fréquence de 10 kHz ; les données sont reportées en Tableau III-10.

O ₂ (%)	T _s (°C)	Film STLTO	Epaisseur (nm)	ϵ' (10 kHz)	$\tan\delta$ (10 kHz)	Accordabilité @280 kV/cm
0	750	STLTO-33	2100		Conducteur	
1,3		STLTO-51	480	28	0,01	0
2,1		STLTO-53	875	28	0,01	0
5		STLTO-43	1050	80	0,004	5,2
10	800	STLTO-77	870	144	0,018	5,7
25		STLTO-80	960	127	0,008	7,5
50		STLTO-82	1100	118	0,05	8,4
75		STLTO-84	880	123	0,03	5,6

Tableau III-10 : Caractéristiques diélectriques des films STLTO déposés sur Nb:SrTiO_3 sous différents pourcentages de O₂

L'évolution de la permittivité et des tangentes de pertes est tracée en Figure III-32. Les films déposés avec $\%O_2 = 1,3$ et $2,1$ possèdent des permittivités faibles (28). La permittivité du film déposé avec $\%O_2 = 5$ est intermédiaire (80). Les films déposés avec $\%O_2 \geq 10 \%$ présentent des permittivités plus importantes comprises entre 118 et 144.

En ce qui concerne l'accordabilité, la Figure III-33 montre une valeur maximale (8,4 %) pour $\%O_2 = 50$. La valeur à $\%O_2 = 25$ est également intéressante (7,5 %) car les pertes associées sont plus faibles ($\tan\delta = 0,008$ au lieu de 0,05).

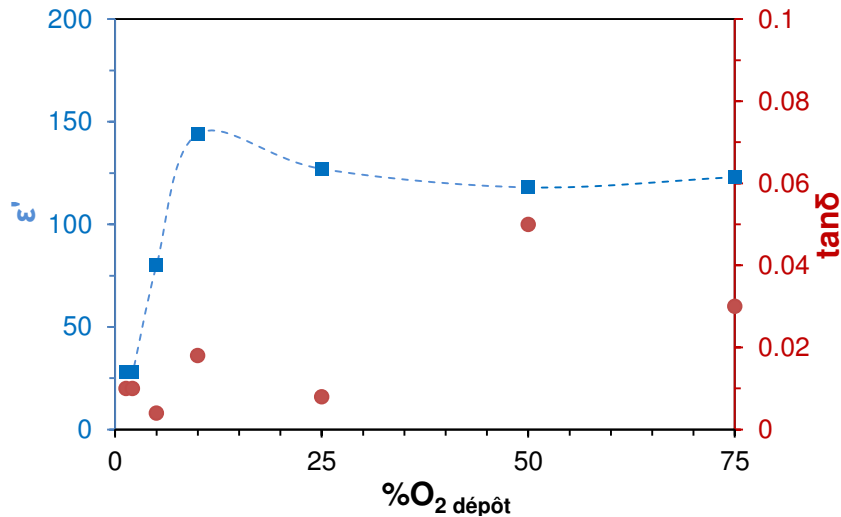


Figure III-32 : Evolution de la permittivité et des tangentes pertes des films STLTO en fonction du pourcentage de dioxygène présent pendant le dépôt. Fréquence : 10 kHz

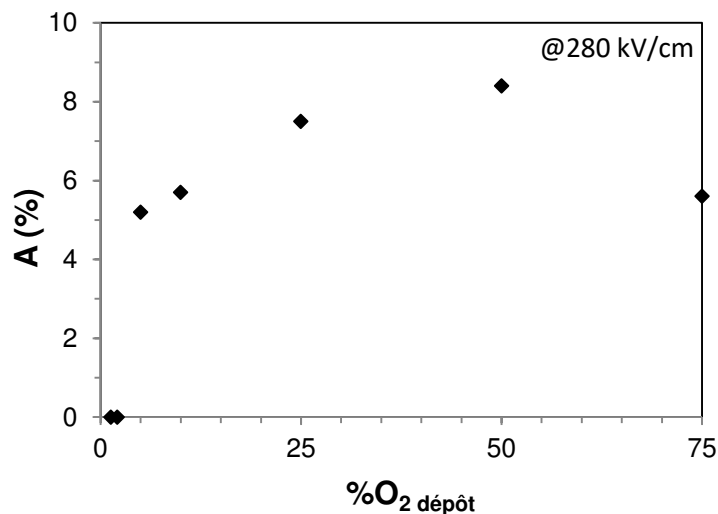


Figure III-33 : Evolution de l'accordabilité des films STLTO en fonction du pourcentage de dioxygène pendant le dépôt. Fréquence : 10 kHz

L'évolution de la permittivité et de l'accordabilité sont à rapprocher de celle de la cristallisation : les valeurs sont plus élevées à partir de $\%O_2 = 5$ et correspondent au moment où les films commencent à croître de manière texturée et à adopter un paramètre de maille d'orientation quasi-constant.

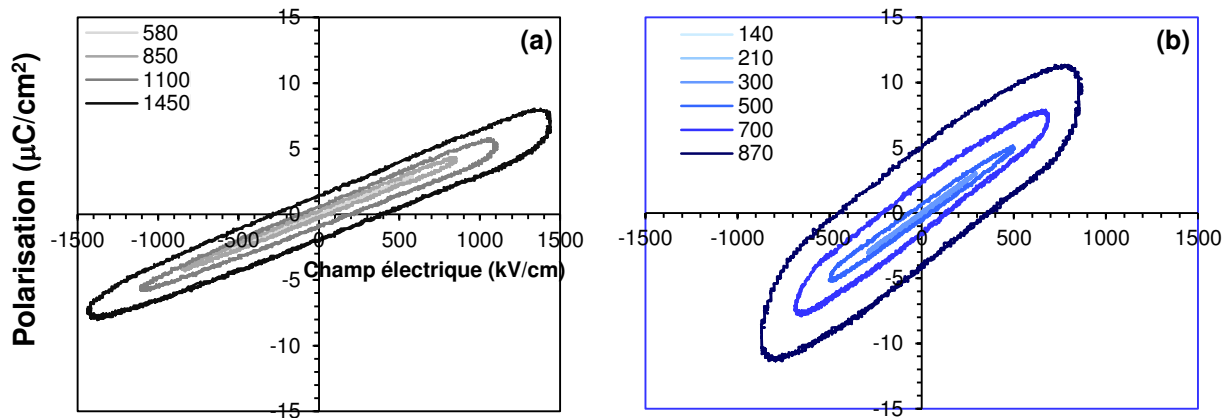
3.4.5 Mesures de polarisation P-E

Les mesures de polarisation P-E ont été menées sur les films STLTO présentés en Tableau III-11.

$\% \text{O}_2$	$T_s(^{\circ}\text{C})$	Film	Epaisseur (nm)
5	800	STLTO-43	1050
50		STLTO-82	1100

Tableau III-11 : Films STLTO mesurés en polarisation P-E

Les mesures (Figure III-34.a) sur le film déposé avec $\% \text{O}_2 = 5$ montrent des cycles arrondis signe de pertes diélectriques importantes. Pour le film déposé avec $\% \text{O}_2 = 50$ (Figure III-34.b), on remarque des cycles un peu moins arrondis ; la présence trop importante des pertes ne permet cependant pas de conclure sur le caractère ferroélectrique de l'échantillon.


 Figure III-34 : Mesures de polarisation P-E de films STLTO déposés avec (a) $\% \text{O}_2 = 5$ et (b) $\% \text{O}_2 = 50$

4 ETUDE DES COMPOSES β' - SrTa_2O_6 ET $(\text{Sr,L a})(\text{Ta,T i})_2\text{O}_6$

Les films déposés lors de cette étude n'ont pas la composition attendue et ce sur toute la gamme des paramètres de dépôts explorée. Les différents films sont indexés selon le composé $\text{Sr}_{2,83}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ (ou β' - SrTa_2O_6). Malgré cette composition alternative, les films montrent une accordabilité de leur permittivité, ce qui répond, en partie, à notre objectif de synthèse de nouveaux composés intégrables dans des dispositifs agiles.

Pour vérifier si le composé β' - SrTa_2O_6 est également accordable sous forme de céramique dense, de la poudre a été synthétisée et une céramique réalisée. Le même processus a été mené sur la composition incluant du lanthane et du titane que l'on peut écrire sous la forme $(\text{Sr,L a})(\text{Ta,T i})_2\text{O}_6$.

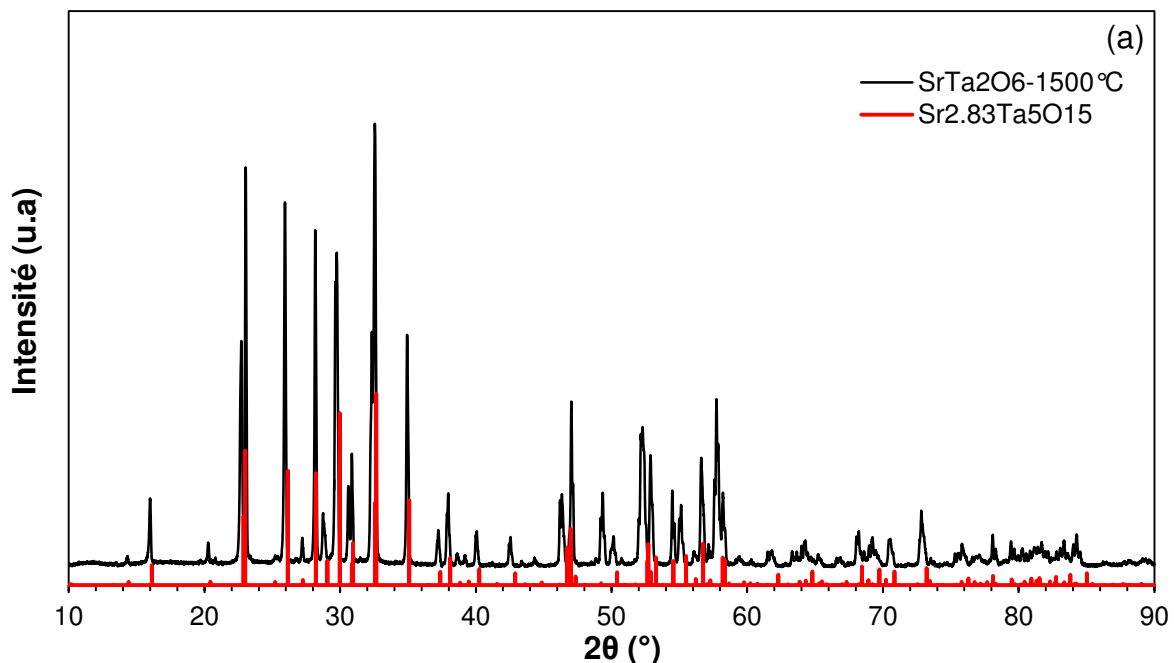
4.1 Etude diélectrique d'une céramique β' -SrTa₂O₆

4.1.1 Synthèse du composé β' -SrTa₂O₆

Le composé β' -SrTa₂O₆ a été synthétisé en mélangeant 541,25 mg de SrCO₃ avec 1620,10 mg de Ta₂O₅. Ces deux précurseurs ont ensuite été cobroyés dans de l'éthanol puis étuvés pendant 2 heures à 100°C. La poudre obtenue a ensuite été compactée à froid puis mise au four à 800°C pendant 1000 minutes. La pastille a ensuite été rebroyée et repastillée puis chauffée au four à 1500°C pendant 1000 minutes. Cette dernière étape a été répétée 3 fois ; la durée totale de chauffage est de 50 heures.

4.1.2 Analyses structurales

La poudre obtenue, analysée par DRX (Figure III-35.a), montre des pics de diffraction entièrement indexables selon le composé Sr_{2,83}Ta₅O₁₅. En effectuant un zoom entre 20 et 40° (Figure III-35.b), on voit cependant qu'il existe un décalage systématique des pics expérimentaux avec ceux de la fiche PDF ; ce décalage est toutefois moins grand qu'avec le composé Sr₂Ta₂O₇. On note aussi que l'écart angulaire entre certains pics est plus prononcé que celui donné par la fiche ; certains pics montrent également un dédoublement ou une asymétrie.



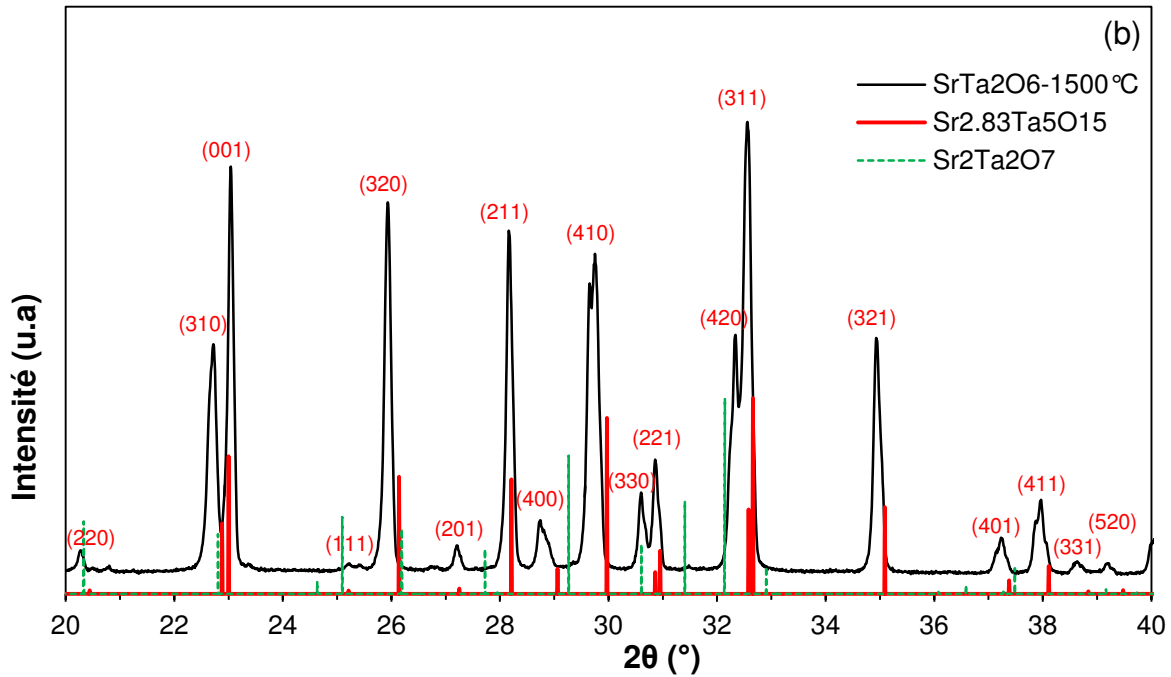


Figure III-35 : (a) Diagramme de diffraction des rayons X θ - 2θ complet et (b) zoom entre 20 et 40° de la poudre β' - SrTa_2O_6 synthétisée à 1500°C pendant 50 heures. Indexation selon $\text{Sr}_{2,83}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$

4.1.3 Mesures diélectriques basses fréquences

La céramique β' - SrTa_2O_6 a été caractérisée à la fréquence de 10 kHz. La permittivité mesurée est $\epsilon' = 123$ avec une tangente de pertes $\tan\delta = 7,7 \cdot 10^{-3}$.

Ces valeurs sont similaires à celles reportées par Kim et al.⁹ : une permittivité de 108 sur le composé β' avait été mesurée à 10 kHz. La valeur $\epsilon' = 28$ que Kim avait mesurée sur le composé β - SrTa_2O_6 (groupe d'espace Pbam et maille orthorhombique) semble confirmer que la céramique que nous avons synthétisée est bien le composé β' et non la forme β de SrTa_2O_6 .

Notre céramique β' - SrTa_2O_6 a été mesurée sous champ : aucune variation significative de la permittivité n'est observée (Figure III-36). Les tangentes de pertes sont inférieures au seuil de détection de notre appareil et c'est pourquoi nous ne les avons pas fait figurer sur le graphique. Pour un champ similaire (4 kV/cm), la céramique STLTO avec $x = 1,65$ présentait une accordabilité de 18 % à 10 kHz.

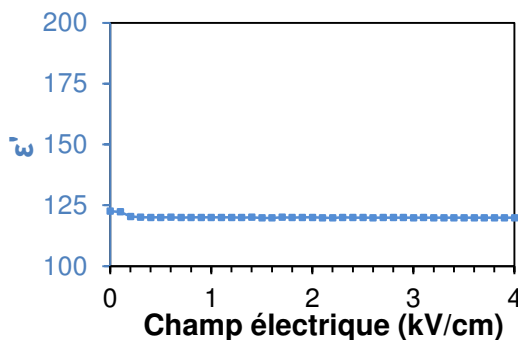


Figure III-36 : Evolution de la permittivité sous champ électrique de la céramique β' - SrTa_2O_6 . Fréquence : 10 kHz

4.2 Etude diélectrique de la céramique (Sr,La)(Ta,Ti)₂O₆

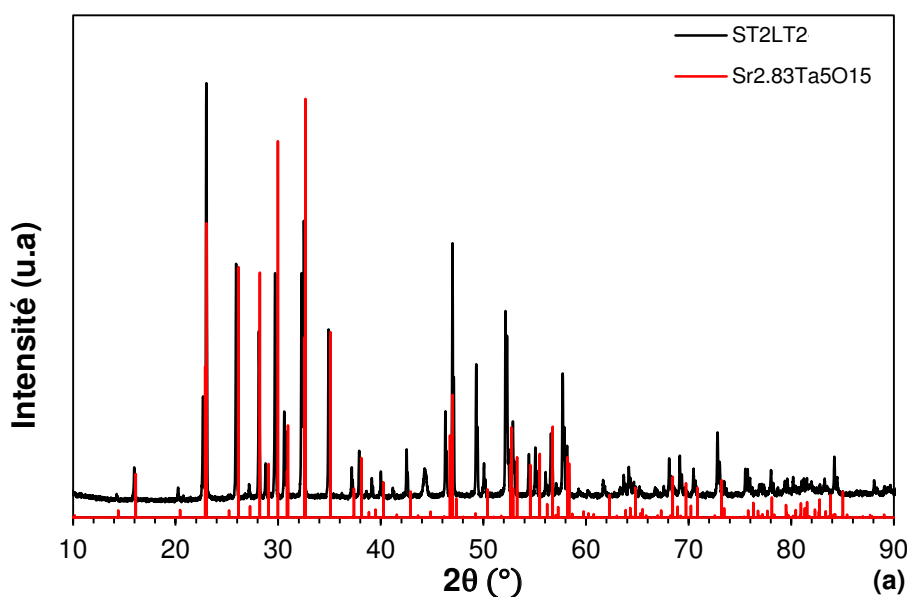
Afin de se rapprocher de la composition réelle des films déposés, une autre céramique a été réalisée en incorporant cette fois-ci le lanthane et le titane, de telle façon à obtenir le composé (SrTa₂O₆)_{98,35}(LaTi₂O_{5,5})_{1,65} (noté par la suite ST₂LT₂O). Notons que pour assurer la neutralité électronique et la conservation de la matière, nous devons faire apparaître la phase LaTi₂O_{5,5} et non LaTi₂O₆ qui n'existe pas.

4.2.1 Synthèse du composé ST₂LT₂O

La synthèse de ce composé a été réalisée de manière identique à STLTO mais en abaissant le ratio Sr/Ta et La/Ti à 0,5. Pour obtenir 5,4 grammes de composé, 1,34 g de SrCO₃, 4,01 g de Ta₂O₅, 0,0248 g de La₂O₃ et 0,0243g de TiO₂ ont été cobroyés puis mis en forme à froid et chauffés à 1000°C pendant 1000 min. La pastille a ensuite été broyée et repastillée afin de réaliser la synthèse finale à 1500°C pendant 1000 min.

4.2.2 Analyses structurales

Le diagramme DRX de la poudre ST₂LT₂O (Figure III-37.a) a été indexé selon le composé Sr_{2,83}Ta₅O₁₅ : les positions angulaires sont proches (un décalage systématique est à nouveau observé) et les intensités relatives correspondent à celles de la fiche PDF. Lorsqu'on zoome (Figure III-37.b et c), on note un dédoublement de certains pics qui pourrait être expliqué par l'impact résultant de l'introduction du lanthane et du titane sur la structure de la maille TTB.



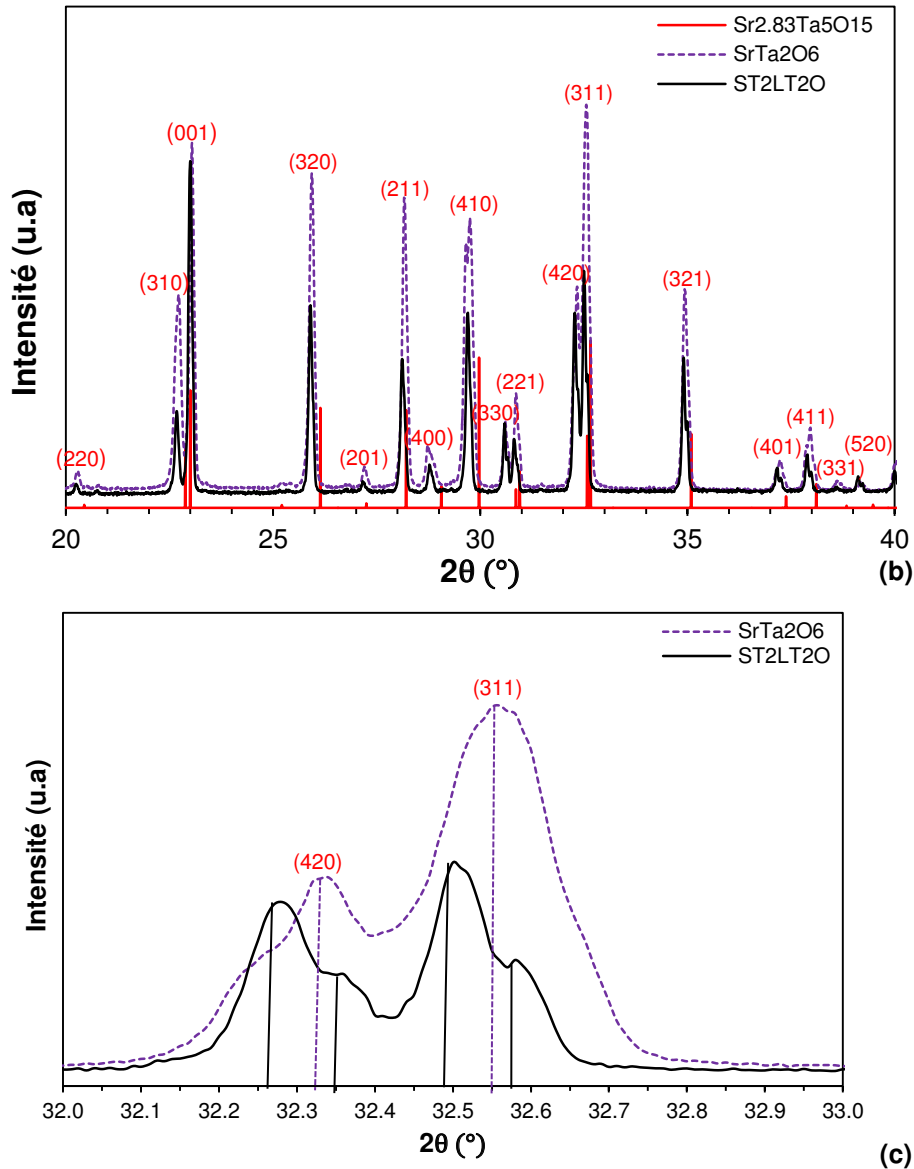


Figure III-37 : (a) Diagramme de diffraction des rayons X $\theta-2\theta$ complet, (b) zoom entre 20 et 40° et (c) zoom entre 32 et 33° de la poudre $(\text{SrTa}_2\text{O}_6)_{98,35}(\text{LaTi}_2\text{O}_{5,5})_{1,65}$ (noire) comparé au composé SrTa_2O_6 (violet). Indexation selon $\text{Sr}_{2,83}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ (PDF Card 9012069, rouge)

4.2.3 Mesures diélectriques basses fréquences

La pastille $\text{ST}_2\text{LT}_2\text{O}$ a été mesurée à la fréquence de 10 kHz ; on détermine $\epsilon' = 180$ et $\tan\delta = 5.10^{-3}$. En comparant $\text{ST}_2\text{LT}_2\text{O}$ à β' - SrTa_2O_6 , une augmentation significative de la permittivité est constatée : elle passe de 123 à 180 ; les tangentes de pertes restent faibles. La Figure III-38 montre qu'il n'y a pas d'évolution de la permittivité de $\text{ST}_2\text{LT}_2\text{O}$ sous champ, comme dans le cas de la céramique β' - SrTa_2O_6 .

L'ajout de lanthane et de titane n'a donc pas permis de conduire à un caractère ferroélectrique de ces céramiques, contrairement à ce qui a été réalisé en ajoutant $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ pour former les céramiques STLTO étudiées au chapitre II.

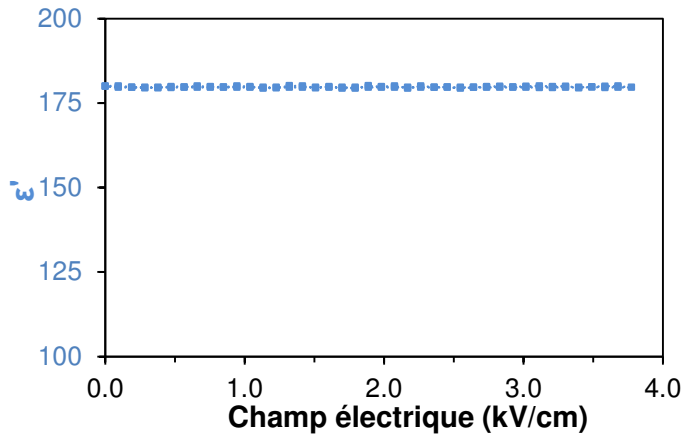


Figure III-38: Evolution de la permittivité d'une céramique ST_2LT_2O en fonction du champ électrique appliqué. Fréquence : 10 kHz

5 ETUDE DU DEPOT A PARTIR D'UNE CIBLE STLTO ENRICHIE EN STRONTIUM

Les films présentés jusque-là montrent un déficit en strontium. Afin d'obtenir des films stœchiométriques, la cible a été enrichie¹¹ en déposant à sa surface des pastilles non-densifiées du composé riche en strontium $Sr_{1,4}Ta_{0,6}O_{2,9}$ ($Sr/Ta = 2,33$, Figure III-39). Cette composition est stable et ne s'hydrolyse ou ne se carbonate pas à l'air contrairement à l'oxyde de strontium (qui aurait pu être envisagé). La synthèse de la poudre $Sr_{1,4}Ta_{0,6}O_{2,9}$ a été réalisée par le Dr. F. Cheviré à l'ISCR de Rennes par une voie céramique identique à celle utilisée précédemment pour préparer $Sr_2Ta_2O_7$. Les conditions de dépôts des films réalisés à partir de cette cible enrichie sont détaillées en Tableau III-12.



Figure III-39 : Cible $(Sr_2Ta_2O_7)_{98,35}(La_2Ti_2O_7)_{1,65}$ enrichie à l'aide de 5 pastilles de $Sr_{1,4}Ta_{0,6}O_{15}$

Cible	Film	T_s (°C)	P_{RF} (W)	%O ₂	Epaisseur (nm)
Enrichie	STLTO-129	800	90	25	530
Non-enrichie	STLTO-17	800	90	19	510

Tableau III-12 : Films STLTO déposés par pulvérisation cathodique avec une cible enrichie (bleu) et une cible non-enrichie (stœchiométrique) (violet)

5.1 Analyses optiques

La transmittance du film STLTO-129 déposé à partir de la cible enrichie (Figure III-40.a) permet de déterminer son band gap (Figure III-40.b) : $E_g = 4,40$ eV. Cette valeur est très proche du band gap du film STLTO-17 déposé à partir d'une cible non enrichie ($E_g = 4,45$ eV).

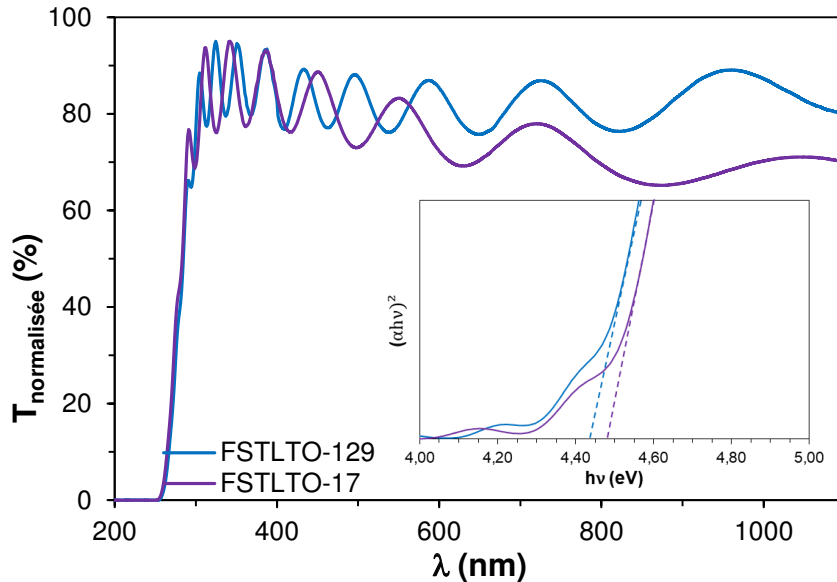


Figure III-40 : Transmittance UV-Visible des films STLTO déposés à partir d'une cible enrichie (bleu) et d'une cible non-enrichie (violet) ; en encart, courbes pour la détermination des band gap.

5.2 Analyses élémentaires

Les analyses EDS faites sur le film STLTO-129 déposé à partir de la cible enrichie montrent, malheureusement, que le déficit en strontium existe toujours, il semble même augmenter avec un ratio $\text{Sr}/\text{Ta} = 0,40$ (Tableau III-13).

Film	Sr (%at.)	Ta (%at.)	Sr/Ta
STLTO-129	9,3	23,3	0,40
STLTO-17	8,7	14,5	0,60

Tableau III-13 : Pourcentages atomiques de strontium, de tantale et ratio Sr/Ta mesurés par EDS sur les films STLTO déposés à partir d'une cible enrichie (bleu) et d'une cible non-enrichie (violet)

5.3 Analyses structurales

L'analyse structurale du film STLTO-129 (Figure III-41.a) montre une cristallisation similaire au film STLTO-17 déposé à partir d'une cible non enrichie. Un décalage angulaire vers une position plus faible est cependant observé (Figure III-41.b), qui correspondra à un paramètre de maille c légèrement plus élevé. Malgré ces réserves, nous conservons l'identification de ce nouveau film selon le composé β' - SrTa_2O_6 .

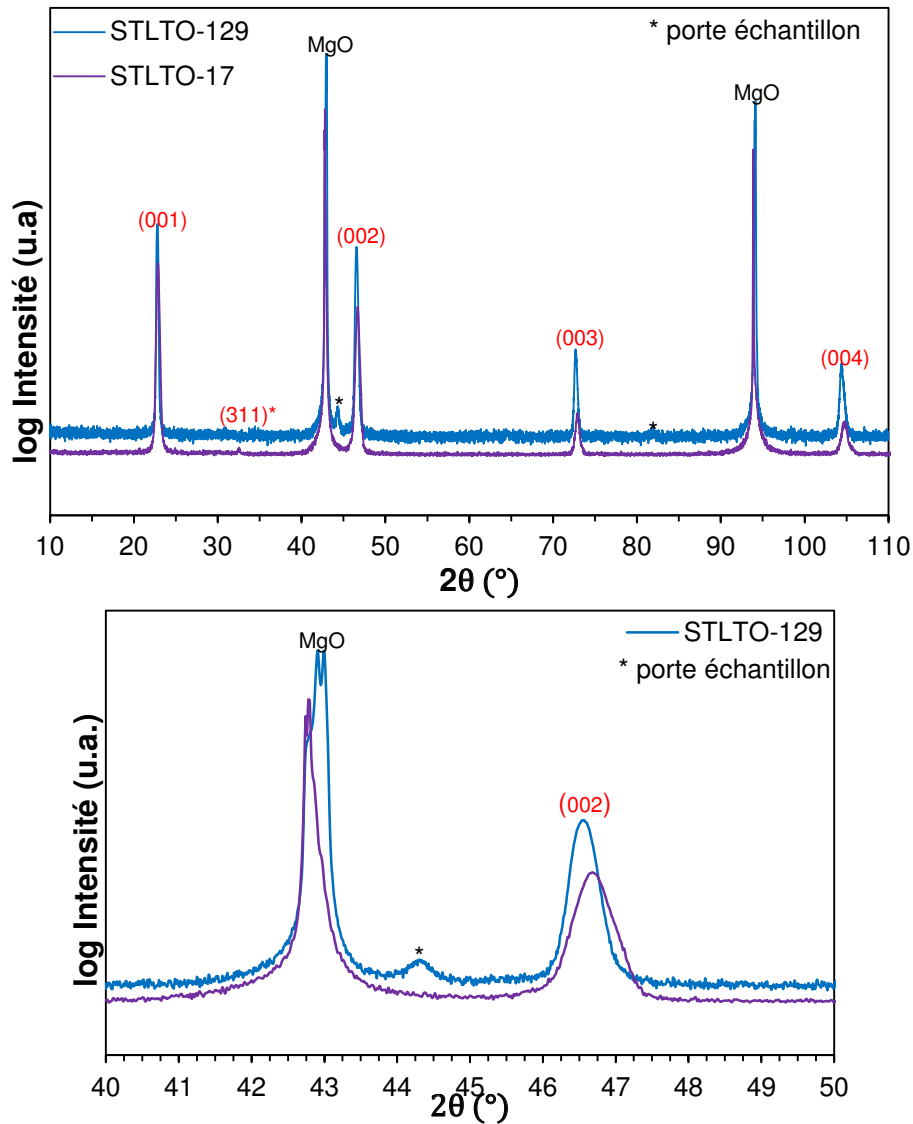


Figure III-41 : Diagrammes de diffraction des rayons X θ - 2θ des films STLTO déposés à partir d'une cible enrichie (bleu) et d'une cible non-enrichie (violet).

5.4 Mesures diélectriques basses fréquences

Le film STLTO-129 déposé avec la cible enrichie a été mesuré à 10 kHz. Les permittivités relevées sont $\epsilon' = 40$ et les tangentes de pertes sont $\tan\delta = 5.10^{-3}$. En comparant ces valeurs à un film semblable déposé avec cible non-enrichie ($\epsilon' = 127$ et $\tan\delta = 8.10^{-3}$), on remarque que les permittivités obtenues avec la cible enrichie sont beaucoup plus faibles qu'auparavant.

L'objectif principal de ces nouveaux dépôts était d'obtenir des films stœchiométriques. L'enrichissement de la cible à l'aide des pastilles $\text{Sr}_{1,4}\text{Ta}_{0,6}\text{O}_{15}$ n'a pas eu l'effet souhaité, les films restent déficitaires en strontium. Ils cristallisent selon le composé β' - SrTa_2O_6 avec une orientation selon les plans (00 ℓ).

6 DISCUSSION

Le films déposés dans les différentes études que nous avons menées ont tous été assimilés à la phase $\text{Sr}_{2,83}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$, qui peut être apparentée à β' - SrTa_2O_6 . Ces deux phases appartiennent à la famille des TTB, bronzes de tungstène quadratiques. Comme les perovskites, cette famille procède de l'empilement d'octaèdres MO_6 , mais la structure finale est différente : elle laisse apparaître des volumes vacants, ou sites, qui peuvent être inoccupés ou remplis par des cations dont la taille sera en relation avec le volume disponible^{12,13}. Ainsi, dans les TTB de formule générale $\text{A}_2\text{BC}_2\text{M}_5\text{O}_{15}$, apparaissent, au sein de l'empilement des octaèdres MO_6 , les sites "A", "B" et "C" (Figure III-42.a) de coordinences respectives 15, 12 et 9. Les sites "A" pentagonaux et "B" carrés sont de taille moyenne ou grande et accueillent des cations tels que Ba^{2+} , Sr^{2+} , K^+ (Figure III-43) ; les sites "C" sont de petites tailles et ils sont, soit inoccupés, soit remplis de petits cations tels Li^+ ou Na^+ . M représente des cations fortement chargés comme Ta^{5+} , Nb^{5+} , Ti^{4+} . La maille résultante (Figure III-42.b) est quadratique avec $a \sim 12,5 \text{ \AA}$ et $c \sim 4 \text{ \AA}$.

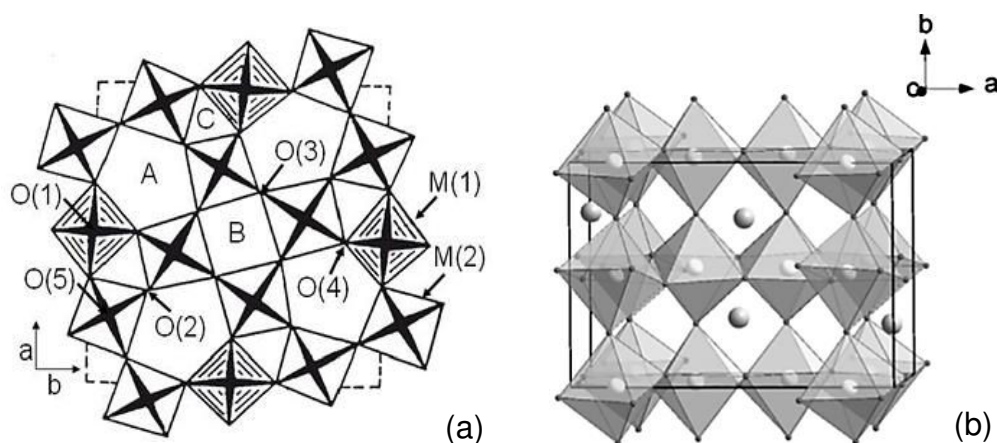


Figure III-42 : (a) Projection dans le plan (001) de la structure bronze de tungstène¹⁴ et (b) de la maille quadratique résultante

Site cristallographique	Valence					
	+I	+II	+III	+IV	+V	+VI
A pentagonal	Na^+ , K^+ , Tl^+	Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Eu^{2+}	Ln^{3+} , Bi^{3+}	Ce^{4+} , Th^{4+} , U^{4+}		
B carré	K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+	Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+}				
C	Li^+ , Na^+	Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}				
M		Mg^{2+} , V^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}	Mg^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+}	Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Nb^{4+}	V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{5+}	Mo^{6+} , W^{6+}

Figure III-43 : Cations insérables dans les différents sites de la structure TTB « Adapté de la Ref¹² »

Comme nous le voyons, les oxydes de structure TTB présentent une grande variété de formulations chimiques en relation avec la diversité des cations pouvant remplir les différents sites. Ces derniers peuvent être occupés par plusieurs types de cations et un même cation peut occuper plusieurs types de sites. Ce "désordre" cationique semble favoriser un comportement ferroélectrique de type relaxeur pour les composés TTB. Comme dans la plupart des structures constituées d'octaèdres MO_6 , la ferroélectricité des TTB est liée aux distorsions du réseau cristallin en termes, ici, de rotation et basculement des octaèdres et de taux d'occupation des sites "A", "B" et "C"¹⁵. A l'état paraélectrique, la plupart des TTB ont pour groupe spatial $P4/mbm$ et, à l'état ferroélectrique, le groupe $P4bm$; ils présentent un axe de polarisation selon l'axe $[001]$ ^{12,13}.

Les composés que nous avons étudiés contiennent des cations Sr^{2+} et Ta^{5+} , et des cations La^{3+} et Ti^{4+} . L'analyse élémentaire et structurale des films déposés est compatible avec une structure de type TTB. Dans ce cas, les Sr^{2+} pourront se positionner en sites A pentagonaux et/ou sites B carrés, les La^{3+} en sites A pentagonaux et les Ta^{5+} et Ti^{4+} constitueront les ions métalliques M de la structure. Il est également envisageable que les Sr^{2+} se positionnent en sites M, comme cela a été suggéré par M.R. Brophy¹⁶ dans son étude du recuit sous air de films $SrTaO_2N$.

Des TTB contenant les 4 cations Sr^{2+} , Ta^{5+} , La^{3+} et Ti^{4+} n'ont pas été reportés dans la littérature. Les compositions TTB les plus proches sont les suivantes (avec des teneurs en Ti beaucoup plus élevées) : tout s'abord, $Sr_5RTi_3Ta_7O_{30}$ ($R = Sm, Y$)¹⁷ sous forme de céramiques qui présentent des permittivités de 116 et 108, respectivement, avec des pertes de l'ordre de $4 \cdot 10^{-3}$ à 1 MHz ; d'autre part, $Sr_4R_2Ti_4Ta_6O_{30}$ ($R = Pr, Eu$)¹⁸, avec des permittivités de 181 et 192, respectivement, avec des pertes inférieures à $8 \cdot 10^{-3}$ à 1 MHz. La céramique $Sr_4Eu_2Ti_4Ta_6O_{30}$ présente une ouverture du cycle P-E (Figure III-44); on note la forme arrondie de l'hystérèse.

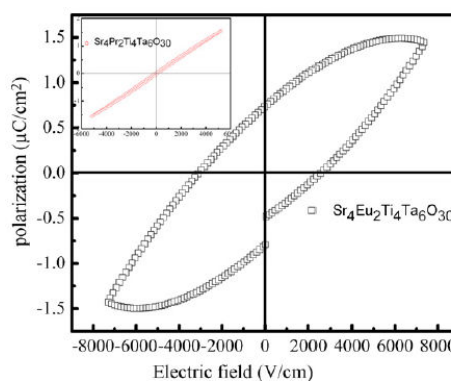


Figure III-44 : Cycles P-E mesurés sur céramiques $Sr_4R_2Ti_4Ta_6O_{30}$ ($R = Pr, Eu$)¹⁸

On peut aussi citer les TTB à base de niobium, et non pas de tantale. Les céramiques $\text{Sr}_4\text{CaLaTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ ¹⁹ présentent des permittivités plus élevées, de l'ordre de 1100 à 10 kHz avec des pertes voisines de 0,1. Le cycle P-E est ouvert avec l'existence de pics de courant de commutation. Les céramiques $\text{Sr}_4\text{La}_2\text{Ti}_4\text{Nb}_6\text{O}_{30}$ ²⁰ montrent des permittivités proches de 600 à 10 kHz avec des pertes inférieures à 0,01.

Pour les TTB à base de baryum, des céramiques $\text{Ba}_3\text{La}_3\text{Ti}_5\text{Ta}_5\text{O}_{30}$ ²¹ montrent des permittivités de 128 avec des pertes de l'ordre de 10^{-3} à 1 MHz, alors que des films $\text{Ba}_6(\text{Ta}_8\text{Ti}_2)\text{O}_{30}$ ²² déposés par ablation laser montrent une permittivité de 400 associée à une accordabilité de 60 % pour des pertes de 0,2.

En réalité, ces compositions sont très diverses, en céramiques ou en films, élaborées avec des objectifs différents, faibles pertes ou ferroélectricité ; finalement, la composition des films STLTO s'avère plus proche des compositions de type SrTa_2O_6 .

Kim et al.⁹ proposent l'existence des phases α - SrTa_2O_6 , β - SrTa_2O_6 et β' - SrTa_2O_6 (Figure III-45). Les composés β' - SrTa_2O_6 et $\text{Sr}_{2,83}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ sont des TTB cristallisant dans des mailles quadratiques de groupe d'espace $P4/mbm$; leurs paramètres de maille sont très proches (Figure III-46). Comme énoncé précédemment, la permittivité de β - SrTa_2O_6 est de 28 alors que celle de β' - SrTa_2O_6 est de 108 (Figure III-47); il n'a pas été montré de caractère ferroélectrique.

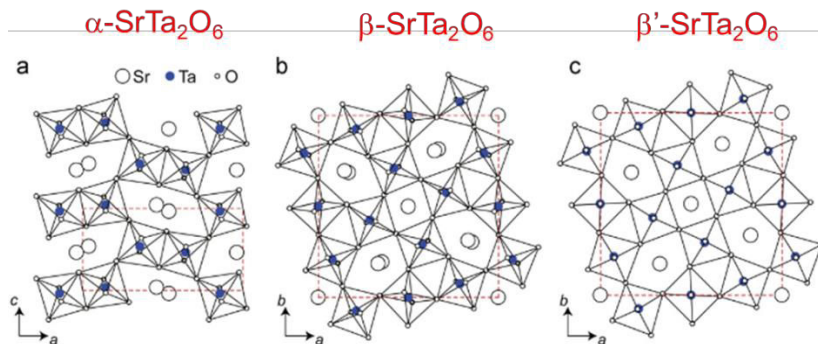


Figure III-45 : Composé SrTa_2O_6 : (a) phase α , de maille orthorhombique, (b) phase β , de maille pseudo-quadratique et (c) phase β' de maille quadratique⁹

Type	Space group	a (Å)	b (Å)	c (Å)
α - SrTa_2O_6	<i>Pnma</i>	11.013	7.632	5.621
	^a	11.006	7.638	5.622
	^a	10.99	7.62	5.62
β - SrTa_2O_6	<i>Pbam</i>	12.3643	12.4312	3.8617
	^a	12.366	12.434	3.8623
	<i>C</i> --- ^b	17.538	17.607	3.862
	^a	12.37	12.43	3.86
β' - SrTa_2O_6	<i>P4/mbm</i>	12.389		3.868
	^a	12.40		3.87
	^a	12.38		7.72
$\text{Sr}_{2,84}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$	<i>P4/mbm</i>	12.282		3.864
$\text{Sr}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$	<i>P4/mbm</i>	12.379		3.8796

^a Not specified.

^b *Cmm2*, *Cm2m*, *C222*, or *Cmmm*.

Figure III-46 : Tableau récapitulatif des phases, groupes d'espace et paramètres de maille des différentes formes cristallines du composé SrTa_2O_6 ⁹

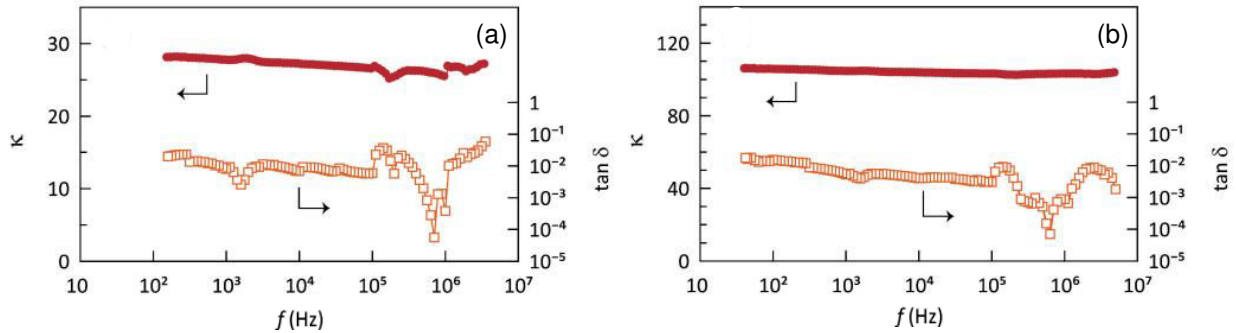


Figure III-47 : Permittivité (κ) et tangentes de pertes ($\tan\delta$) des composés (a) β - SrTa_2O_6 et (b) β' - SrTa_2O_6 mesurés à 295 K en fonction de la fréquence¹⁰

Différentes études ont été menées sur le composé SrTa_2O_6 en couches minces. Ainsi, Regnery et al.²³ ont décrit le dépôt CVD de films dont le ratio Sr/Ta varie de 0,40 à 1,48. Pour $0,40 \leq \text{Sr/Ta} \leq 0,60$, ils apparentent les films à des TTB ; la permittivité est $\epsilon' = 100 - 110$ avec $\tan\delta \sim 0,1$. Pour $\text{Sr/Ta} \geq 0,80$, les films montrent la signature DRX de la perovskite $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$; leurs permittivités sont plus faibles ($\epsilon' = 40$), ainsi que leurs pertes diélectriques ($\tan\delta = 3 \cdot 10^{-3}$). Aucune accordabilité n'est reportée dans cet article. Lu et al.²⁴ ont reporté le dépôt sol-gel de films SrTa_2O_6 cristallisant en structure TTB à partir de $T_S = 800^\circ\text{C}$; la permittivité est $\epsilon' \sim 110$ avec des pertes $\tan\delta \sim 7 \cdot 10^{-3}$. Dans cette étude, une accordabilité des films est mesurée avec des $\Delta C/C_0$ de l'ordre de 6 % à 500 kV/cm. Leur valeur $\Delta C/C_0 \sim 2$ % mesurée à 280 kV/cm peut être comparée à l'accordabilité $A = 8,4$ % que nous avons mesuré sur le film STLTO-82 déposé également à $T_S = 800^\circ\text{C}$. Notre valeur légèrement supérieure ; peut résulter de l'effet intrasèque de l'ajout de La et Ti dans nos films, qui exalterait la réponse diélectrique de ces TTB ou, simplement, de la qualité de la croissance cristalline de cet échantillon, car nous avons vu que les caractéristiques diélectriques des films STLTO dépendent fortement de ce paramètre résultant des conditions de dépôt.

7 CONCLUSION

Les propriétés structurales, optiques et diélectriques des films minces déposés par pulvérisation cathodique radiofréquence à partir d'une cible STLTO de composition $x = 1,65$ ont été mesurées. L'impact de différents paramètres de dépôts a été sondé tels que la puissance RF, la température du substrat, le temps de dépôt (épaisseur) ainsi que le pourcentage de dioxygène dans le gaz réactif.

Les mesures élémentaires des différents films ont montré une stœchiométrie Sr/Ta dans la gamme 0,50 - 0,56. Ces ratios ne correspondent pas au composé souhaité $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{98,35}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_{1,65}$, de ratio Sr/Ta = 1. Les caractérisations structurales ont permis d'identifier les films à un composé isotype à $\text{Sr}_{2,83}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ (ou β' - SrTa_2O_6); ces composés appartiennent à la famille des bronzes de tungstène quadratiques.

L'étude en température a été réalisée entre 25°C et 900°C. Les vitesses de dépôt sont d'environ 160 nm/h. Les band gap mesurés sont compris entre 4,35 et 4,50 eV et ne semblent pas être impactés par la température du substrat. Les analyses DRX ont montré qu'une température minimale de 825°C est nécessaire à la cristallisation des films d'épaisseur 370 nm; les films présentent une orientation selon leur axe \vec{c} . Les films cristallisés présentent des permittivités plus élevées (jusqu'à 131) que les films non-cristallisés (≈ 30); la cristallisation entraîne également une augmentation des tangentes de pertes passant de quelques 10^{-3} à environ 1.10^{-2} . Les films cristallisés présentent une accordabilité; par exemple $A \approx 14\%$ (@800 kV/cm) pour le film d'épaisseur 880 nm présentant une texturation {620} et {001}. Les mesures de polarisation effectuées sur ces films n'ont pas permis de démontrer le caractère ferroélectrique des échantillons.

Afin de mieux appréhender la nouvelle phase constituant nos films, une céramique β' - SrTa_2O_6 a été réalisée. La permittivité mesurée à 10 kHz est $\epsilon' = 123$ et $\tan\delta = 7,7.10^{-3}$; il n'y a pas d'accordabilité. Toujours dans le but de se rapprocher le plus possible des films déposés, une céramique $(\text{SrTa}_2\text{O}_6)_{98,35}(\text{LaTi}_2\text{O}_{5,5})_{1,65}$ a également été mise en œuvre; la permittivité mesurée est $\epsilon' = 180$ et $\tan\delta = 5.10^{-3}$. Ce composé présente donc de meilleures permittivités que le TTB sans lanthane ni titane, mais toujours pas d'accordabilité.

Pour finir, nous avons effectué un enrichissement de la cible de pulvérisation à l'aide de pastilles riches en strontium $(\text{Sr}_{1,4}\text{Ta}_{0,6}\text{O}_{2,9})$ déposées à la surface de celle-ci. Malgré cet enrichissement, le ratio Sr/Ta n'excède pas 0,4. Les mesures diélectriques indiquent des permittivités plus faibles (≈ 40) que précédemment bien que les films soient cristallisés et texturés.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Hu, J.; Zhang, J.; Fu, Z.; Weng, J.; Chen, W.; Ding, S.; Jiang, Y.; Zhu, G. Fabrication of Electrically Bistable Organic Semiconducting/Ferroelectric Blend Films by Temperature Controlled Spin Coating. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (11), 6325–6330.
- (2) Lefki, K.; Dormans, G. J. M. Measurement of Piezoelectric Coefficients of Ferroelectric Thin Films. *J. Appl. Phys.* **1994**, 76 (3), 1764–1767.
- (3) Zhang, S.-T.; Rouvière, J.-L.; Consonni, V.; Roussel, H.; Rapenne, L.; Pernot, E.; Muñoz-Rojas, D.; Klein, A.; Bellet, D. High Quality Epitaxial Fluorine-Doped SnO₂ Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis: Structural and Physical Property Investigation. *Mater. Des.* **2017**, 132, 518–525.
- (4) Liu, G.; Wei, J.; Zhao, R.; Qiu, J.; Gao, J. Growth, Microstructure and Transport Properties of Ultrathin Epitaxial La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ Films Prepared by Laser Molecular Beam Epitaxy. *Vacuum* **2018**, 148, 117–123.
- (5) Di, X.; Muralt, P. Highly (100)-Oriented Metallic LaNiO₃ Grown by RF Magnetron Sputtering. In *2017 Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric (ISAF)/International Workshop on Acoustic Transduction Materials and Devices (IWATMD)*; 2017; pp 33–36.
- (6) Scarisoreanu, N.; Filipescu, M.; Ioachim, A.; Toacsan, M. I.; Banciu, M. G.; Nedelcu, L.; Dutu, A.; Buda, M.; Alexandru, H. V.; Dinescu, M. BST Thin Films Obtained by PLD for Applications in Electronics. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253 (19), 8254–8257.
- (7) Yan, C.; Zhang, Q. Y. Study on Low-Energy Sputtering near the Threshold Energy by Molecular Dynamics Simulations. *AIP Adv.* **2012**, 2 (3), 032107.
- (8) BESSOT, J.-J. Dépôts par pulvérisation cathodique. *Tech. de l'Ing.* **1985**, 1–24.
- (9) Kim, J.-Y.; Kim, Y.-I. Local Structure and Dielectric Behavior of Tetragonal Tungsten Bronzes β-SrTa₂O₆ and β'-SrTa₂O₆. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2015**, 123.
- (10) Lichtenberg, F.; Herrnberger, A.; Wiedenmann, K.; Mannhart, J. Synthesis of Perovskite-Related Layered A_nB_nO_{3n+2} = ABOX Type Niobates and Titanates and Study of Their Structural, Electric and Magnetic Properties. *Prog. Solid State Chem.* **2001**, 29 (1–2), 1–70.
- (11) Nougaret, L.; Combette, P.; Pascal-Delannoy, F. Growth of Lithium Tantalate Thin Films by Radio-Frequency Magnetron Sputtering with Lithium Enriched Target. *Thin Solid Films* **2009**, 517 (5), 1784–1789.
- (12) Waroquet, A. Couches-minces dans le système K-Nb-O : croissance épitaxiale et nanostructuration par PLD de phases pérovskite, TTB et lamellaires. phdthesis, Université Rennes 1, 2015.
- (13) Albino, M. Synthèse et caractérisation structurale et diélectrique de céramiques et de monocristaux relaxeurs de structure TTB. phdthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013.
- (14) Montgomery, S. R.; Yarrison-Rice, J.; Pederson, D. O.; Salamo, G. J.; Miller, M. J.; Clark, W. W.; Wood, G. L.; Sharp, E. J.; Neurgaonkar, R. R. Self-Pumped Phase Conjugation in the Red in Photorefractive Ba_{0.5}Sr_{1.5}K_{0.25}Na_{0.75}Nb₅O₁₅ and Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb₂O₆ with Cerium in 9-Fold Coordinated Sites. *JOSA B* **1988**, 5 (8), 1775–1782.
- (15) Fan, J.; Yang, B.; Wei, L.; Wang, Z. B-Cation Effect on Relaxor Behavior and Electric Properties in Sr₂NaNb_{5-x}Sb_xO₁₅ Tungsten Bronze Ceramics. *Ceram. Int.* **2016**, 42 (3), 4054–4062.

- (16) Brophy, M. Synthesis and Stability of Perovskite Oxynitrides. Thesis, New York State College of Ceramics at Alfred University. Kazuo Inamori School of Engineering., 2010.
- (17) Fang, L.; Zhang, H.; Yang, J. F.; Meng, F. H.; Yuan, R. Z. Structural and Dielectric Properties of $\text{Sr}_5\text{RTi}_3\text{Ta}_7\text{O}_{30}$ (R=Sm, Y) Ceramics. *Mater. Lett.* **2004**, *58* (11), 1777–1780.
- (18) Li, C.; Fang, L.; Peng, X.; Hu, C.; Wu, B. Characterization and Dielectric Properties of $\text{Sr}_4\text{M}_2\text{Ti}_4\text{Ta}_6\text{O}_{30}$ (M=Pr and Eu) Ceramics. *J. Alloys Compd.* **2010**, *500* (1), L9–L11.
- (19) Zerihun, G.; Gong, G.; Huang, S.; Yuan, S. Dielectric and Relaxor Ferroelectric Properties of $\text{Sr}_4\text{CaLaTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ Tetragonal Tungsten Bronze Ceramics. *Ceram. Int.* **2015**, *41* (9, Part B), 12426–12431.
- (20) Wei, T.; Li, C. P.; Zhou, Q. J.; Li, Z. P.; Li, P.; Wu, J.; Yang, X. F. Structure, Upconversion Photoluminescence, and Dielectric Properties of Ho^{3+} - and Yb^{3+} -Codoped Tetragonal Tungsten Bronze $\text{Sr}_4\text{La}_2\text{Ti}_4\text{Nb}_6\text{O}_{30}$. *Mater. Res. Bull.* **2015**, *64*, 395–400.
- (21) Chen, X. M.; Sun, Y. H.; Zheng, X. H. High Permittivity and Low Loss Dielectric Ceramics in the $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ System. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2003**, *23* (10), 1571–1575.
- (22) Cho, C. M.; Kim, J.-R.; Noh, J. H.; Hong, K. S. Effects of Ta-Substitution on the Dielectric Properties of $\text{Ba}_6\text{Ti}_2(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_8\text{O}_{30}$ Thin Films. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27* (8), 2927–2931.
- (23) Regnery, S.; Thomas, R.; Ehrhart, P.; Waser, R. SrTa_2O_6 Thin Films for High-K Dielectric Applications Grown by Chemical Vapor Deposition on Different Substrates. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97* (7), 073521.
- (24) Lu, L.; Nishida, T.; Echizen, M.; Uchiyama, K.; Uraoka, Y. Capacitance–Voltage and Leakage-Current Characteristics of Sol–Gel-Derived Crystalline and Amorphous SrTa_2O_6 Thin Films. *Thin Solid Films* **2012**, *520* (9), 3620–3623.

CHAPITRE IV :

LES FILMS MINCES (Sr,La)(Ta,Ti)O₂N ET
SrTaO₂N

CHAPITRE IV :	151
1 FILMS MINCES OXYNITRURES (SR,LA)(TA,Ti)O₂N	155
1.1 OPTIMISATION DES CONDITIONS DE DEPOT	155
1.1.1 Vitesse de dépôt	156
1.1.2 Analyses optiques	157
1.1.3 Analyses élémentaires	157
1.1.4 Analyses structurales	158
1.1.5 Analyses morphologiques	158
1.2 PROPRIETES DIELECTRIQUES DES FILMS STLTON	159
2 RECUIV DES FILMS OXYNITRURES STLTON	161
2.1 RESULTATS DE LA LITTERATURE ET ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DE POUVRE SrTAO ₂ N...	161
2.2 RECUIVS SOUS AIR DES FILMS STLTON	163
2.3 MESURES DIELECTRIQUES D'UN FILM STLTON RECUIV	168
2.4 DISCUSSION	168
3 FILMS MINCES OXYNITRURES SrTAO₂N	171
3.1 REALISATION DE LA CIBLE SrTAO ₂ N	171
3.1.1 Synthèse de la poudre SrTaO ₂ N	171
3.1.2 Analyses structurales des poudres au cours de la nitruration	172
3.1.3 Analyse élémentaire de la poudre SrTaO ₂ N	174
3.1.4 Mise en forme de la cible SrTaO ₂ N	174
3.2 REALISATION DES DEPOTS	175
3.3 INFLUENCE DU SUBSTRAT	176
3.3.1 Analyses élémentaires	176
3.3.2 Analyses structurales	177
3.3.3 Morphologie de surface	181
3.4 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE SUBSTRAT	182
3.4.1 Analyses Optiques	183
3.4.2 Analyses élémentaires	183
3.4.3 Analyses structurales	184
3.4.4 Analyses morphologiques	185
3.5 FILMS STON DEPOSES SUR VERRE (FG)	186
3.5.1 Analyses optiques	186
3.5.2 Propriétés diélectriques	188
4 ETUDE DES PROPRIETES DE PHOTOCATALYSE DES FILMS SrTAO₂N	189
4.1 LA PHOTOCATALYSE, UN MAILLON DE LA CHAINE ENERGIE	189
4.1.1 L'énergie solaire, une ressource à exploiter	190
4.1.2 Panneaux Photovoltaïques	190
4.1.3 Les piles à combustible à hydrogène	191
4.1.4 Production de l'Hydrogène – Photocatalyseur	191
4.1.5 Modèle d'étude de la photocatalyse : les films minces	193

4.2	MESURES PHOTOCATALYTIQUES A L'AIDE DES FILMS STON	195
4.2.1	<i>Mesures de la voltampérométrie par balayage linéaire (LSV)</i>	195
4.2.2	<i>Analyse des durées de vie</i>	199
4.3	CONCLUSION	200
5	CONCLUSION	201
	BIBLIOGRAPHIE	203

Dans la continuité des travaux antérieurs de l'équipe, des films SrTaO₂N (STON) ont été déposés dans le but de tester leurs propriétés photocatalytiques sous lumière visible. J'ai procédé au dépôt et à la caractérisation physico-chimique des échantillons déposés. L'étude de photocatalyse a été effectuée à l'Université KAUST en Arabie Saoudite, dans les laboratoires Kaust Catalysis Center (KCC) et Physical Sciences and Engineering Division (PSE) sous la direction du Prof. K. Takanebe. J'ai pu me rendre pendant un mois et demi dans cette université où j'ai travaillé en collaboration avec le Dr. A. Ziani. Les films STON ont été déposés à partir d'une cible oxynitruure SrTaO₂N, en travaillant dans un plasma réactif Ar + N₂ et en utilisant différents types de substrat.

Dans le prolongement des chapitres précédents, j'ai également étudié les films oxynitruures (Sr,La)(Ta,Ti)O₂N (STLTON) déposés dans l'optique d'étudier leurs propriétés diélectriques et de sonder leur caractère ferroélectrique, à l'instar de ce que nous avons effectué sur les céramiques et les couches minces oxydes STLTO. De plus, comme nous l'avons vu au Chapitre 1, de nombreux résultats de la littérature montrent des valeurs de permittivité élevées pour cette classe de matériaux, qui pourraient augurer d'un comportement ferroélectrique. Les films STLTON ont été déposés à partir de la cible oxyde STLTO utilisée pour les films oxydes, en travaillant dans un plasma réactif Ar + N₂.

L'étude des films STLTON va être présentée dans le paragraphe suivant ; viendra ensuite une partie concernant leur recuit sous air. Ce chapitre se terminera par l'étude des propriétés photocatalytiques des films STON.

1 FILMS MINCES OXYNITRURES (Sr,La)(Ta,Ti)O₂N

1.1 Optimisation des conditions de dépôt

Nous avons déposé les films STLTON avec le même équipement que celui utilisé pour les films oxydes STLTO, en particulier la cible est la même, de composition oxyde (Sr₂Ta₂O₇)_{98,35}(La₂Ti₂O₇)_{1,65}. Dans la série de dépôts présentée ci-après, nous avons fait varier le pourcentage de N₂ dans le mélange (Ar + N₂) de 5 à 75 %. Les autres paramètres de dépôt sont restés fixes : puissance radiofréquence P_{RF} = 90 W, pression totale P_T = 29 mTorr, température de substrat T_S = 800°C, valeurs optimales issues de l'étude M. Haydoura¹. La cible est prépulvérisée pendant 5 heures à chaque changement du pourcentage de N₂ afin de la nitrurer en surface (cible « empoisonnée »). Les échantillons de cette série et leurs

caractéristiques sont présentés dans le Tableau IV-1; ils ont été déposés sur des substrats de MgO (001) et de Nb-SrTiO₃ (001).

% N ₂	P _{RF} (W)	T _S (°C)	Temps de dépôt	Film	Epaisseur (nm)	E _g (eV)	Sr/Ta
5	90	800	5h50	STLTON-105	1830	2,2	0,94
15				STLTON-107	1680	endommagé	0,95
25				STLTON-116	1030	2,3	0,99
30				STLTON-113	980	2,2	0,98
50				STLTON-109	690	2,4	1,06
75			8h00	STLTON-111	360	2,4	1,07

Tableau IV-1 : Conditions de dépôt et caractéristiques de couches minces (Sr,La)(Ta,Ti)O₂N déposées par pulvérisation cathodique sur MgO

1.1.1 Vitesse de dépôt

Examinons tout d'abord la variation de la vitesse de dépôt en fonction du pourcentage de N₂ dans le plasma, Figure IV-1.

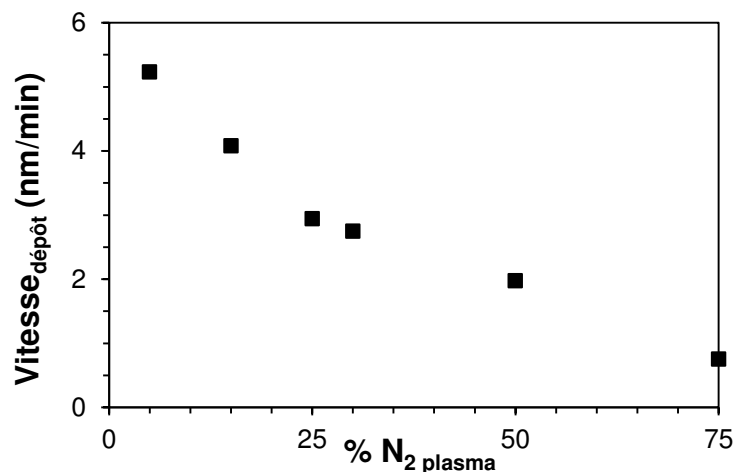


Figure IV-1: Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du pourcentage de N₂ dans le plasma de pulvérisation du dépôt de films minces (Sr,La)(Ta,Ti)O₂N

Nous voyons que la vitesse de dépôt diminue avec le pourcentage en N₂ : elle varie d'environ $v = 5,25$ nm/min à $v = 0,75$ nm/min quand le pourcentage de diazote passe de $\%N_2 = 5$ à $\%N_2 = 75$. Cette diminution est due au fait que quand la proportion de N₂ augmente dans le plasma, celle d'Ar diminue. L'argon ($Z_1 = 18$, $M_1 = 39,95$ g/mol) est un élément plus lourd que l'azote ($Z_2 = 7$, $M_2 = 14,01$ g/mol) qui induit un rendement de pulvérisation des espèces plus élevé, comme montré par la relation III-2. De nombreuses publications²⁻⁴ attestent d'une telle diminution de la vitesse de dépôt sous gaz réactif.

1.1.2 Analyses optiques

Les band-gap des films déposés sous différents pourcentages de N₂ dans le plasma montrent des valeurs très proches entre 2,2 et 2,4 eV (Tableau IV-1). Les courbes relatives au film STLTON-116 déposé sous %N₂ = 25 sur MgO sont visibles en Figure IV-2. Nos valeurs de E_g sont proches des valeurs de la littérature concernant le composé SrTaO₂N : par exemple, Yamasita et al.⁵ et Kim et al.⁶ ont déterminé un band gap E_g = 2,1 eV sur poudres par réflectance UV-Vis tandis que Oka et al.⁷ mesuraient une valeur E_g = 2,3 eV sur les films minces épitaxiés.

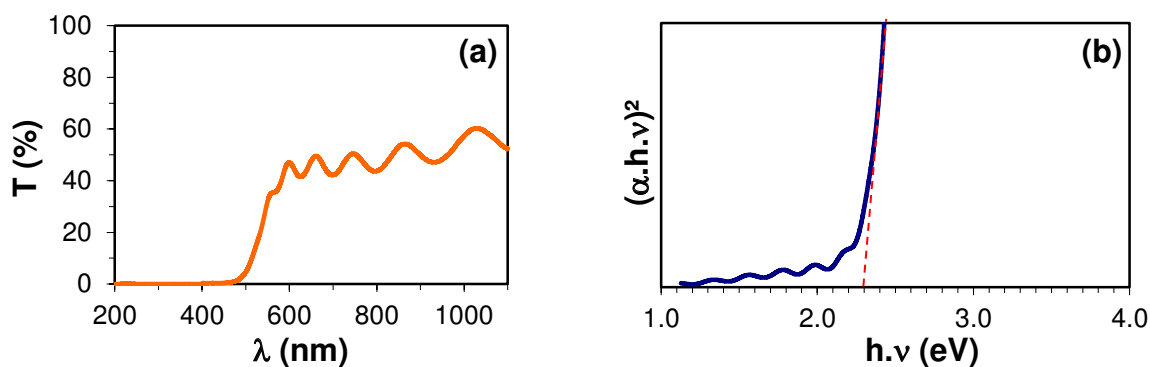


Figure IV-2: (a) Transmittance UV-visible et (b) détermination du band-gap du film STLTON-116 déposé sur MgO sous %N₂ = 25

1.1.3 Analyses élémentaires

Le fait remarquable de cette série de dépôts est la stœchiométrie Sr/Ta qui se situe aux alentours de 1 pour tous les échantillons. La Figure IV-3 montre cependant que ce ratio est fonction du pourcentage de N₂ : plus ce dernier augmente, plus le ratio Sr/Ta augmente. Nous situons le ratio désiré (= 1) pour un %N₂ ~ 25. Rappelons qu'un ratio proche de 0,55 était systématiquement obtenu pour le dépôt des couches oxydes STLTO.

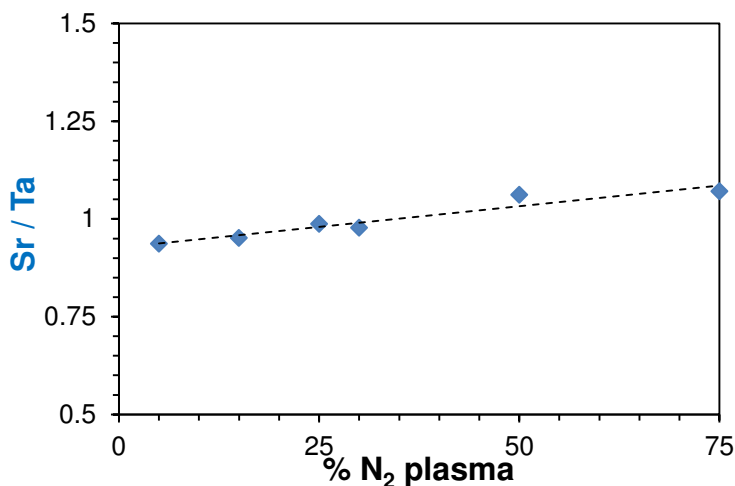


Figure IV-3: Evolution du ratio Sr/Ta en fonction du pourcentage de N₂ dans le plasma de pulvérisation pour des films minces (Sr,La)(Ta,Ti)O₂N

1.1.4 Analyses structurales

La Figure IV-4 montre les diagrammes de diffraction de rayons X des différents films déposés sur MgO. L'ensemble des pics est indexable selon un composé isotype à SrTaO_2N (Fiche JCPDS 79-1311, Annexe 1.h) sans aucun pic parasite. On remarque que les pics $(00l)$ sont très intenses ; en relation avec la très faible intensité observée du pic (112) (intensité max de la fiche JCPDS), on en déduit que ces couches sont texturées avec une direction préférentielle d'orientation selon l'axe \vec{c} .

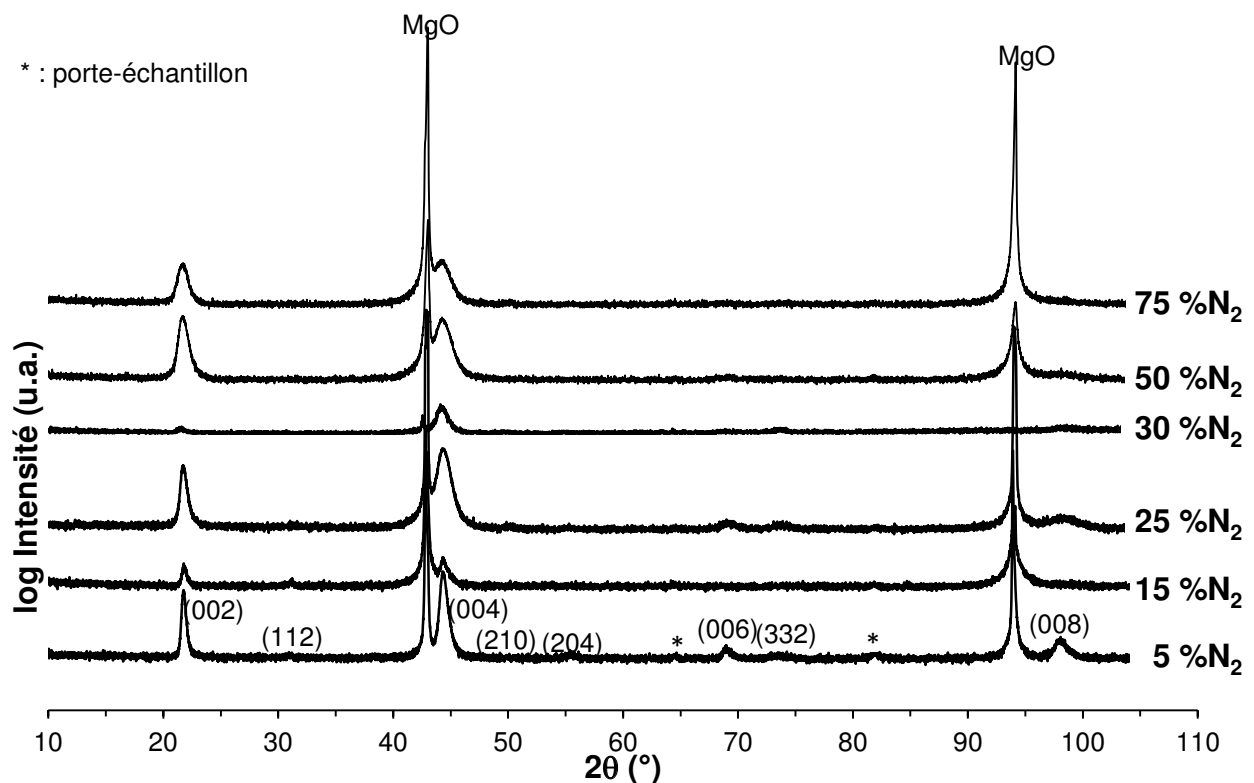


Figure IV-4: Diagrammes de diffraction des rayons X θ - 2θ des couches $(\text{Sr,La})(\text{Ta,Ti})\text{O}_2\text{N}$ déposées sur MgO avec différents pourcentages de N_2 dans le plasma. Indexation selon SrTaO_2N

En corrélation avec les résultats de composition chimique et de band-gap, nous pouvons donc conclure que nous avons déposé le composé oxynitride souhaité isotype à SrTaO_2N .

1.1.5 Analyses morphologiques

La Figure IV-5 montre les morphologies de surface déterminées par MEB des différentes couches oxynitrides déposées. Nous observons des surfaces lisses avec des grains de taille submicronique.

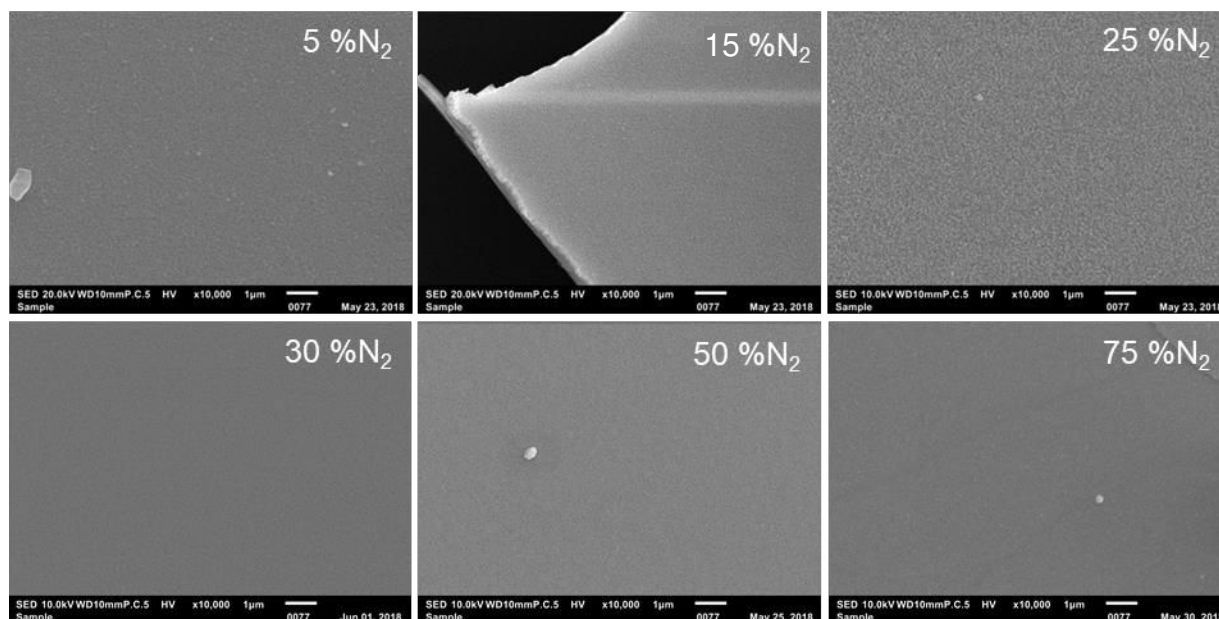


Figure IV-5 : Morphologies de surface observées par MEB des couches minces $(Sr,La)(Ta,Ti)O_2N$ déposées sur MgO par pulvérisation cathodique réactive avec différents pourcentages de N_2 dans le plasma. Le film à 15 % N_2 est abîmé, seul un fragment est visible

1.2 Propriétés diélectriques des films STLTON

La Figure IV-6 montre l'évolution de la permittivité et des tangentes de pertes des films minces STLTON en fonction du pourcentage de N_2 dans le plasma. Les valeurs sont résumées dans le Tableau IV-2.

% N_2	Film	Permittivité (ϵ')	Tangentes de pertes ($\tan\delta$)	Accordabilité (%)
5	STLTON-105	975	2	0
15	STLTON-107	685	1	0
25	STLTON-116	685	0,8	0
30	STLTON-113	2765	1,6	0
50	STLTON-109	1060	1	0
75	STLTON-111	500	1,45	0

Tableau IV-2: Conditions de dépôt et caractéristiques de couches minces $(Sr,La)(Ta,Ti)O_2N$ déposées par pulvérisation cathodique

On remarque tout d'abord des valeurs de permittivité très élevées, allant jusqu'à 2765 pour l'échantillon déposé sous % $N_2 = 30$. Parallèlement, les pertes associées sont également très grandes (comprises entre 0,8 et 2). Ces pertes sont évidemment trop élevées pour que ces films oxynitrides puissent être utilisés en tant que diélectriques. A ce niveau, les films sont considérés comme des semi-conducteurs.

L'échantillon déposé sous $\%N_2 = 25$ présente les pertes les moins élevées (0,8) ; cet échantillon correspond au rapport Sr/Ta = 0,99 très proche de 1 et sa croissance cristalline est texturée.

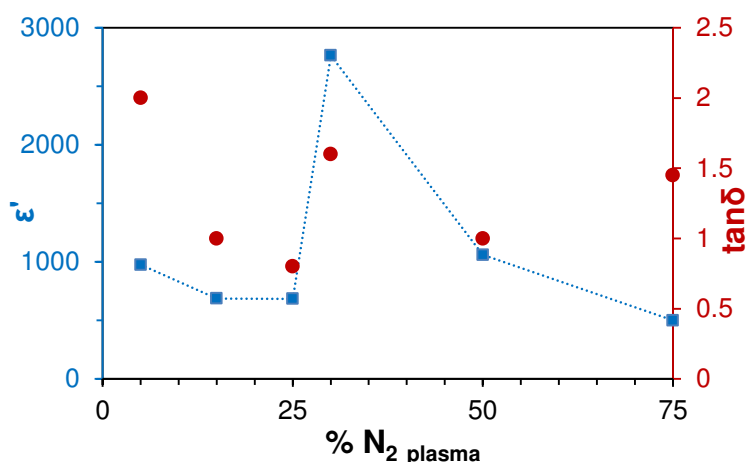


Figure IV-6 : Evolution de la permittivité et des tangentes de pertes en fonction du pourcentage de N_2 dans le plasma de pulvérisation pour des couches minces $(Sr,La)(Ta,Ti)O_2N$

Aucune accordabilité des films oxynitrides n'a été observée (Figure IV-7, film déposé avec $\%N_2 = 25$) ; les valeurs montrées sont constantes, mais, en réalité, les mesures ne tiennent plus après un champ de 50 kV/cm, et les pertes augmentent brutalement. A partir de cette valeur de champ, on active des charges libres dans le matériau ou aux interfaces qui induisent un courant et des pertes diélectriques importantes. Outre le caractère semi-conducteur du composé, ces pertes peuvent être liées à l'existence de défauts dans le film.

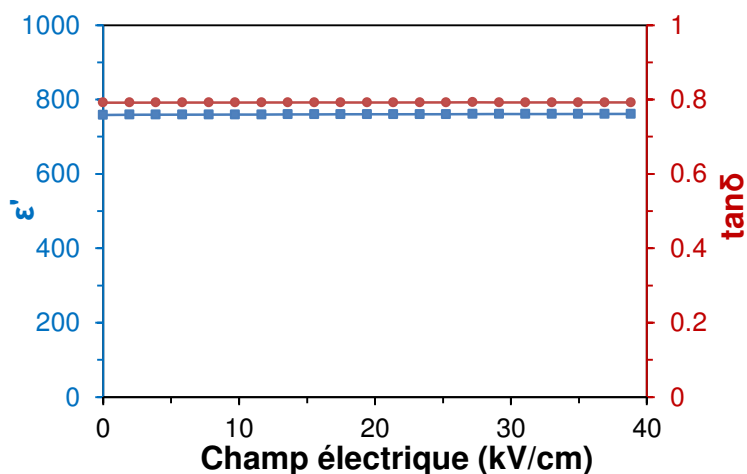


Figure IV-7: Evolution en fonction du champ appliqué de la permittivité ϵ' et des tangentes de pertes $\tan\delta$ pour le film STLTON-116 déposé sous 25 % N_2

En comparaison avec les couches minces oxydes, nous voyons donc que, bien que les couches oxynitrides correspondent au composé perovskite souhaité, leurs caractéristiques diélectriques se détériorent. Leurs permittivités sont supérieures à celles des oxydes, comme

montré dans la littérature, mais les pertes sont aussi très élevées. Surtout, nous montrons que le composé oxynitride n'est pas accordable comme les céramiques et les couches minces STLTO oxydes et qu'il n'est donc pas ferroélectrique à l'échelle macroscopique.

2 RECUIT DES FILMS OXYNITRIDES STLTON

Au vu du ratio Sr/Ta très proche de 1 des films STLTON, nous avons imaginé pouvoir recuire ces échantillons sous air pour décomposer l'oxynitride en oxyde et ainsi pouvoir synthétiser le composé stœchiométrique $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2)_{98,35}(\text{La}_2\text{Ti}_2)_{1,65}\text{O}_7$, ce que nous n'avons pu obtenir en pulvérisant directement la cible oxyde sous O₂.

2.1 Résultats de la littérature et analyse thermogravimétrique de poudre SrTaO₂N

Le Gendre et al.⁸ puis Rachel et al.⁹, entre autres, ont montré que le recuit sous air de nombreux composés oxynitrides, dont des perovskites, menait, avant la production de l'oxyde final à haute température, à la formation de phases intermédiaires contenant des paires azote - azote (N≡N). Dans les analyses thermogravimétriques (ATG) de poudres (Figure IV-8), réalisées sur SrTaO₂N et sous différents mélanges O₂ / Ar, la phase intermédiaire est visible et associée au palier s'étendant approximativement entre 600°C et 1000°C occasionnant une prise de masse supérieure à celle menant à l'oxyde final. Cet excès de masse correspond à une rétention d'azote. Sur cette figure, nous voyons également que l'atmosphère réactionnelle oxydante doit contenir au moins 10 %vol. en dioxygène pour conduire, au-delà de 1000°C, à une phase Sr₂Ta₂O₇ oxyde pure et cristallisée. La phase intermédiaire, stable en dessous de 1000°C peut être préparée par oxydation de l'oxynitride par recuit sous air statique à une température proche du seuil réactionnel (T ≈ 600°C).

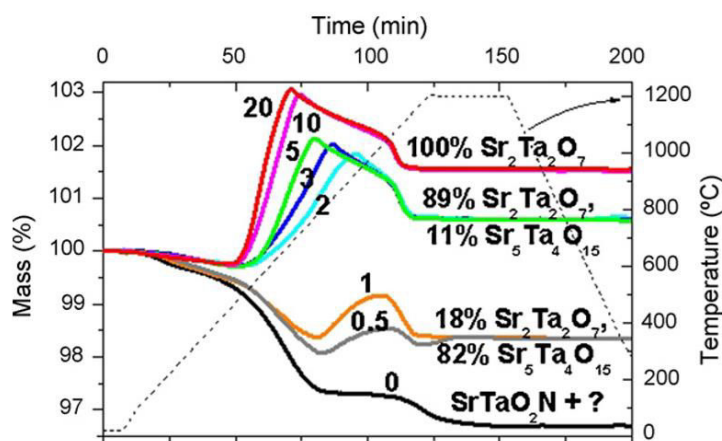


Figure IV-8: Analyse thermogravimétrique de poudres SrTaO₂N recuites sous air sous différentes concentrations en dioxygène (l'échelle des températures à droite se réfère au cycle thermique en pointillés noirs ; les courbes en couleur se réfèrent aux différentes concentrations en O₂ pendant les recuits, concentrations indiquées par les chiffres sur ces courbes)¹⁰

Afin de définir plus exactement le domaine de stabilité de l'oxynitride SrTaO_2N , nous avons nous-même procédé à l'oxydation thermique sous air statique de poudre par ATG (TA SDT-Q600) (la synthèse de cette poudre est détaillée dans le paragraphe §3 suivant). La rampe de montée utilisée est de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à atteindre une température de 1200°C .

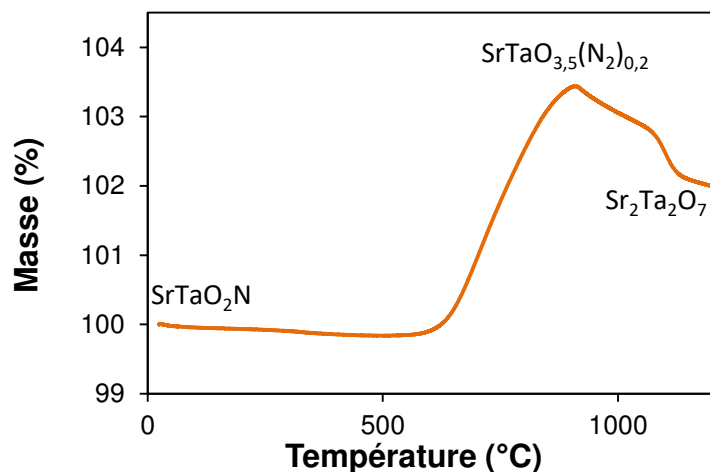
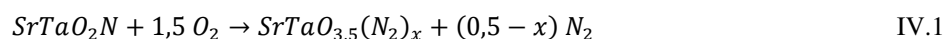


Figure IV-9 : Analyse thermogravimétrique sous air de la poudre SrTaO_2N

L'analyse de la courbe (Figure IV-9) indique une augmentation caractéristique de la masse à partir de 600°C jusqu'à atteindre un maximum à 800°C . Cette augmentation de masse est associée à la synthèse de la phase intermédiaire $\text{SrTaO}_{3,5}(\text{N}_2)_x$ d'après l'équation IV.1 et provient de la rétention d'une partie de l'azote nitrure initial sous forme de paires azote $\text{N}\equiv\text{N}$ piégées dans la structure. La présence de cette liaison $\text{N}\equiv\text{N}$ a été confirmée par XPS¹¹ et spectroscopie Raman¹² dans la littérature. Au-dessus de 800°C , la masse commence à décroître jusqu'à atteindre un palier ; cette perte est associée à la rupture de liaison entre ce diazote interstitiel et la structure oxyde hôte. Nous pouvons associer ce mécanisme à l'équation IV.2. L'analyse de la différence de masse entre la phase intermédiaire et l'oxyde final $\text{SrTaO}_{3,5}$ ou $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ permet d'évaluer la quantité d'azote piégée dans la phase intermédiaire. Dans notre cas, et comme précédemment montré par Aguiar et al.¹⁰ par couplage ATG / Spectroscopie de masse, un dégagement concomitant de CO_2 (lié à la carbonatation de l'oxynitride) vient perturber la position exacte des paliers de l'ATG. On peut néanmoins estimer une formulation de la phase intermédiaire à 900°C proche de $\text{SrTaO}_{3,5}(\text{N}_2)_{0,2}$.



A partir de ces données, et au vu de la très faible quantité de matière dans les films minces (c'est aussi pour cela que nous ne pouvons pas faire d'analyse ATG sur couche mince), nous avons décidé d'effectuer les recuits des films STLTON à des températures de recuit T_R échelonnées de 450 à 1000°C .

2.2 Recuits sous air des films STLTON

Le Tableau IV-3 rassemble les conditions de recuit et les caractéristiques avant et après recuit des films STLTON testés. Les recuits ont été effectués sous air pendant 4 heures avec une rampe de montée et de descente en température de 2°C/min. Il s'agit, pour chaque recuit, d'échantillons différents. Les spectres de transmittance et les DRX des films étudiés sont montrés en Figure IV-10 et Figure IV-11, respectivement.

		Sr/Ta	Sr (%at.)	Ta (%at.)	N (%at.)	Autre (%at.)	Eg (eV)
STLTON-as	As-deposited	1,00	17,5	17,5	24,5		2,3
STLTON-450	Recuit 450°C	-	-	-	-		2,3
STLTON-550	Recuit 550°C	1,14	12,0	10,5	9,5		4,5
STLTON-600	Recuit 600°C	0,88	11,0	12,5	9,0		4,6
STLTON-650	Recuit 650°C	1,11	15,0	13,5	8,5		4,1
STLTON-1000	Recuit 1000°C	0,95	9,5	10,0	0	+ 19 Mg	

Tableau IV-3: Conditions de recuit et caractéristiques avant/après de couches minces STLTON d'épaisseur 1030 nm recuites sous air

L'analyse EDS montre deux choses. D'une part, le ratio Sr/Ta reste proche de 1 pour les différentes températures de recuit, sans tendance avérée. D'autre part, on note la présence d'azote dans tous les films recuits excepté celui traité à plus haute température ($T_R = 1000^\circ\text{C}$). La quantité d'azote présente dans les films post recuit à température proche de 600°C est compatible avec la formulation d'une phase intermédiaire telle que déterminée précédemment par ATG sous air.

En ce qui concerne la transmittance, le film de départ oxynitride montre une absorption dans le domaine visible avec un band-gap $E_g = 2,3$ eV. L'absorption dans le visible perdure pour un recuit à $T_R = 450^\circ\text{C}$ sans déplacement conséquent du band-gap ($E_g = 2,2$ eV). La situation change radicalement pour $T_R \geq 550^\circ\text{C}$: les films n'absorbent plus dans le visible; les valeurs de band gap étant toutes proches de 4,6 eV, valeur légèrement supérieure au band-gap de l'oxyde Sr₂Ta₂O₇ tel que déterminé sur poudre par Kudo et al.¹³. On note pour $T_R = 550^\circ\text{C}$ ou 600°C une forte diminution de la transmittance qui est sans doute à mettre en relation avec l'aspect mat des échantillons dû à des surfaces rugueuses, comme nous le verrons par la suite sur les images MEB. La couche à $T_R = 1000^\circ\text{C}$ n'a pas été mesurée en transmittance car, comme nous allons le voir, il ne subsiste que très peu de film sur le substrat (assez cependant pour faire les caractérisations EDS, MEB et DRX).

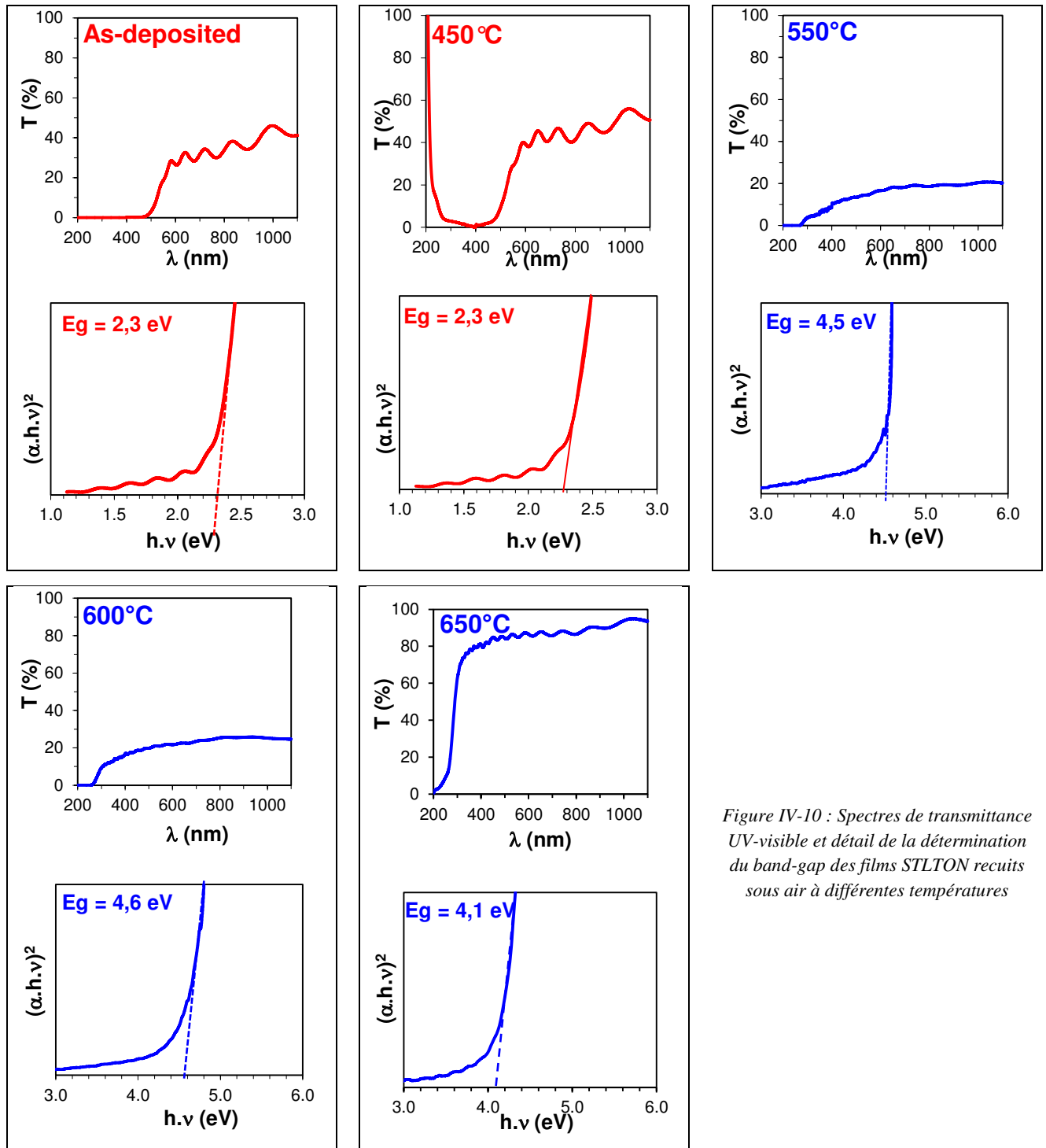


Figure IV-10 : Spectres de transmittance UV-visible et détail de la détermination du band-gap des films STLTON recuits sous air à différentes températures

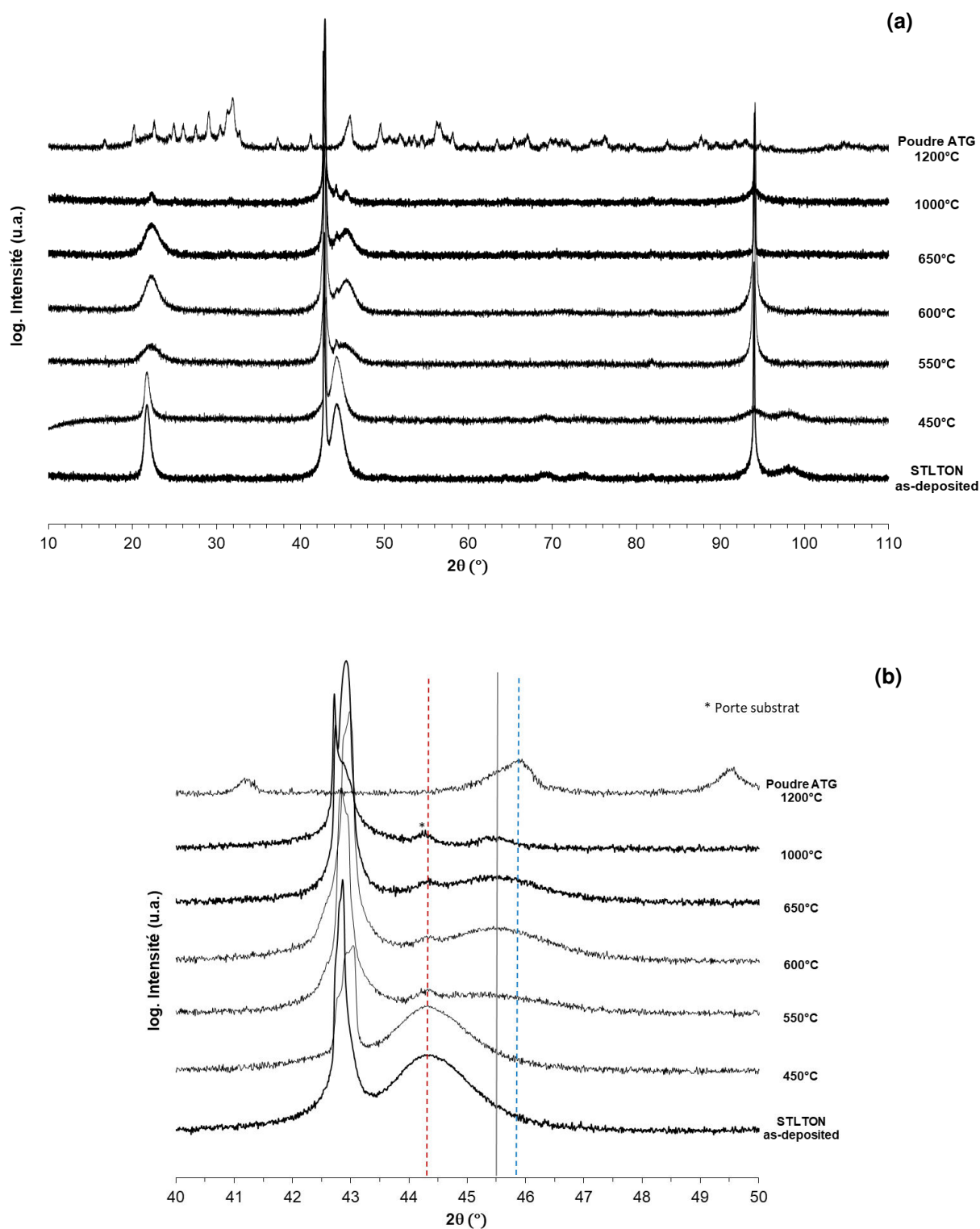


Figure IV-11: (a) Vue d'ensemble et (b) détail des diagrammes de diffraction des rayons X $\theta-2\theta$ des couches STLTON recuites sous air à différentes températures. Nous avons également fait figurer le diagramme d'une couche oxyde STLTO as-deposited et d'une poudre $SrTaO_2N$ recuite en ATG à 1200°C sous air. Les droites verticales orange et bleues sont des repères visuels des positions angulaires des pics de diffraction des couches STLTON et STLTO as-deposited. La verticale en pointillés gris localise le pic de diffraction des échantillons recuits.

L'analyse DRX montre que le recuit à $T_R = 450^\circ\text{C}$ n'affecte pas la signature DRX de l'échantillon qui reste celle de l'oxynitride "STLTON as-deposited". Par contre, pour $T_R \geq 550^\circ\text{C}$, on note un élargissement et un décalage des pics de diffraction vers de plus hautes valeurs angulaires (Figure IV-11.b) ; la position angulaire des pics de diffraction reste alors constante, y compris pour $T_R = 1000^\circ\text{C}$. En comparant cette position à celle de la poudre STLTO recuite par ATG à 1200°C ("STLTO poudre"), on constate qu'elle ne correspond pas ; elle se situe à une position intermédiaire entre celle de l'oxynitride "as-deposited" et celle de l'oxyde "poudre". En calculant les paramètres de maille à partir de la relation de Bragg et en considérant les pics comme les (002) d'une maille pseudo-cubique, on retrouve cette tendance (Figure IV-12), avec les trois séries de valeurs : oxynitride avec $c_{PC} \approx 4,08 \text{ \AA}$, intermédiaires avec $c_{PC} \approx 3,99 \text{ \AA}$ et oxyde avec $c_{PC} \approx 3,95 \text{ \AA}$. Par ailleurs, on observe que toutes les couches recuites ont conservé une cristallisation orientée avec la présence de pics intenses. Comme observé sur poudre¹², la formation de la phase intermédiaire semble se faire en conservant le type structural de l'oxynitride initial. Sur poudre, l'amorphisation est beaucoup plus nette et il n'y a pas de changement de paramètre de maille.

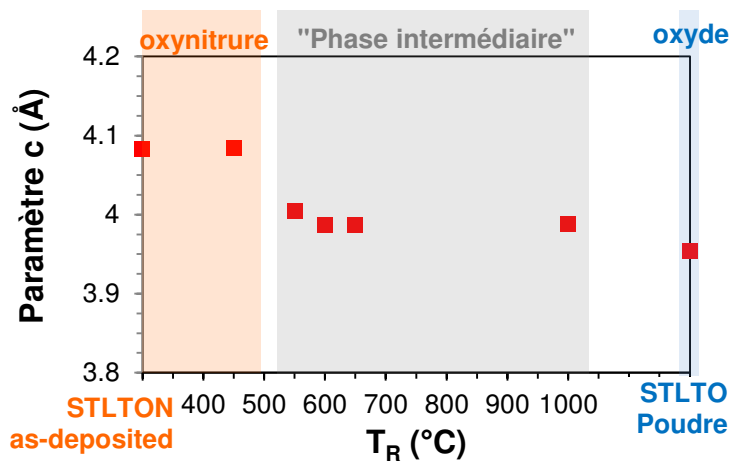


Figure IV-12 : Paramètres de maille pseudo-cubique des différents échantillons de l'étude du recuit des couches minces STLTON.

Les morphologies de surface sont visibles en Figure IV-13. A fort grossissement, la microstructure même des couches minces est observée : le film oxynitride initial "as-deposited" est finement granulaire avec des tailles de grains en dessous de 100 nm ; cette granularité s'accroît avec la température de recuit puis, finalement à $T_R = 1000^\circ\text{C}$, le film est très lisse. A faible grossissement, on peut voir la tenue des films sur le substrat à mesure que la température de recuit augmente. A $T_R = 550^\circ\text{C}$, le film subit des dommages avec la création de « cratères » où le film commence à se détacher et la présence de trous où le film s'est complètement arraché ; ceci est également visible à $T_R = 600^\circ\text{C}$. Ce phénomène

s'accroît à $T_R = 650^\circ C$ avec la présence de nombreux trous dans le film ; à $T_R = 1000^\circ C$, le film ne subsiste qu'à l'état de fragments sur le substrat.

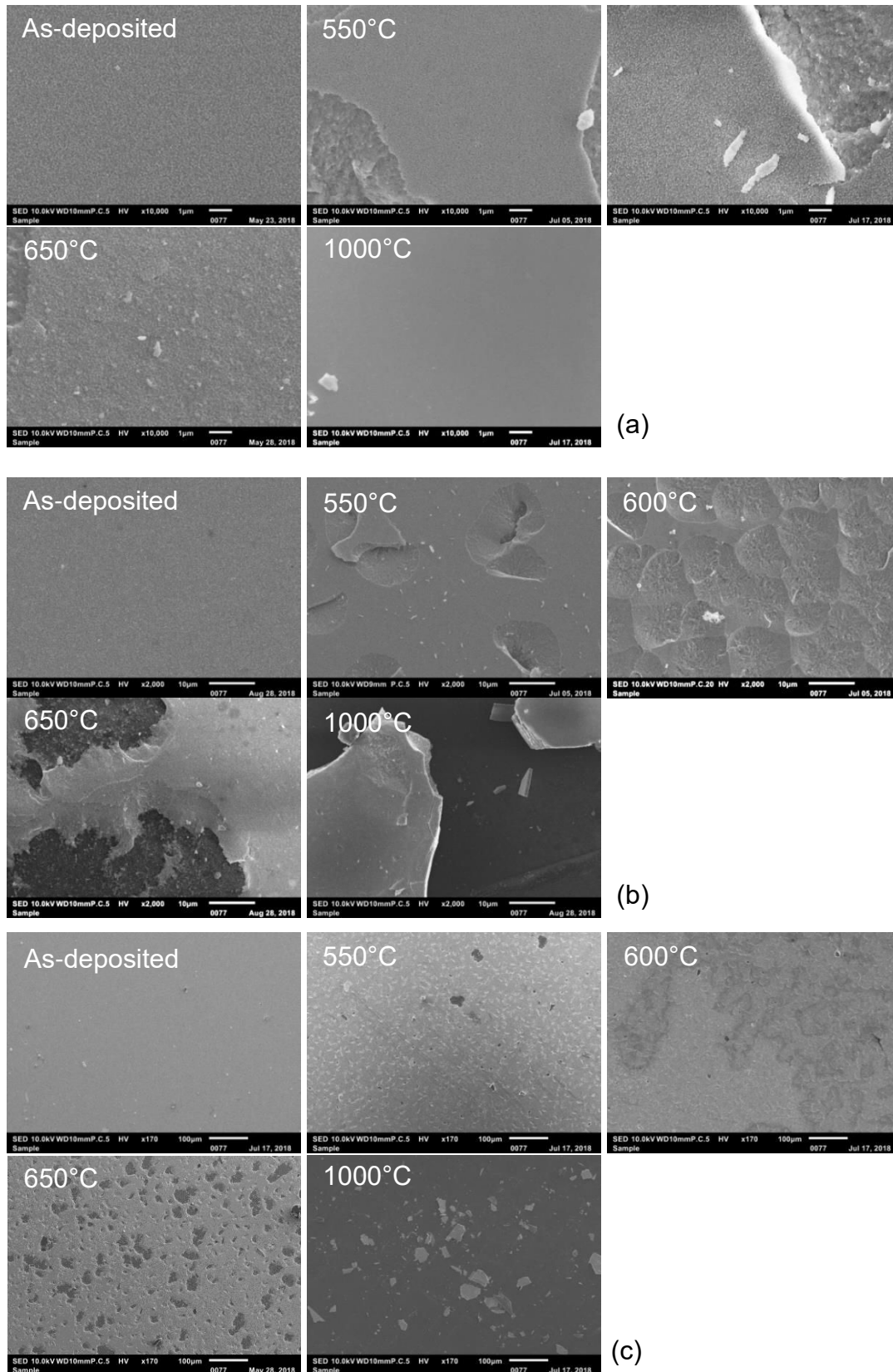


Figure IV-13 : Morphologies de surface vues par MEB de couches minces STLTON recuites sous air à différentes températures : (a) fort, (b) moyen et (c) faible grossissement.

Ces différents résultats montrent que nous ne sommes pas parvenus à la composition oxyde désirée. La caractérisation diélectrique va cependant être faite et nous avons choisi le film recuit à $T_R = 600^\circ\text{C}$ car c'est celui qui présente la cristallisation texturée la plus marquée tout en ayant une surface suffisamment continue pour pouvoir déposer les plots de métallisation pour la mesure sous pointes.

2.3 Mesures diélectriques d'un film STLTON recuit

Un recuit à $T_R = 600^\circ\text{C}$ a donc été effectué sur un film oxynitrué déposé sur Nb:STO afin de procéder à des mesures diélectriques post-recuit.

Avant recuit, le film possédait les caractéristiques suivantes : $\epsilon' \sim 2350$ avec des pertes très élevées $\tan\delta \sim 3,5$ à une fréquence de 10 kHz, et le film ne supportait pas la mise sous tension. Après recuit, on note une évolution notable : la permittivité reste élevée ($\epsilon' \sim 2200$) mais les pertes ont fortement chuté à $\tan\delta \sim 0,07$. La Figure IV-14.a montre en outre une évolution de la permittivité sous champ, qui passe de $\epsilon' = 2200$ à $\epsilon' = 1620$ ce qui correspond à une accordabilité de 26 % à 30 kV/cm. Les tangentes associées restent relativement constantes, de $\tan\delta \sim 0,07$ à $\tan\delta \sim 0,18$ à 30 kV/cm. Au-delà, le film ne tient plus la tension et les pertes s'envolent.

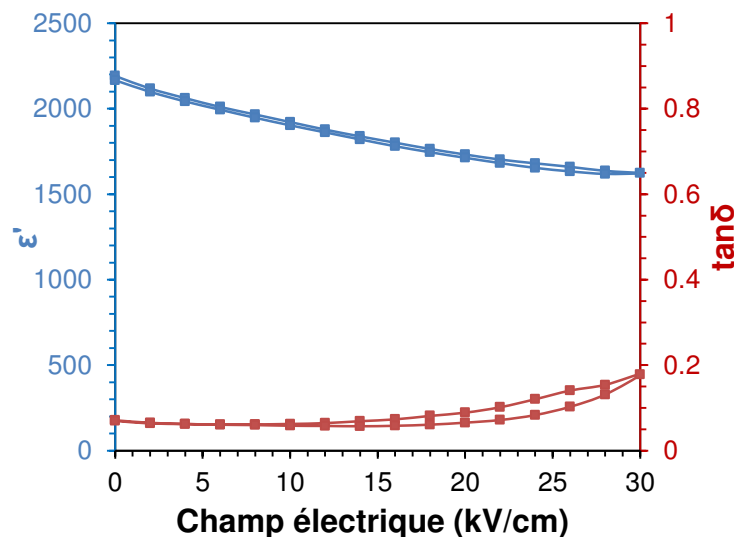


Figure IV-14 : Evolution sous champ électrique de la permittivité et des tangentes de pertes du film déposé sur Nb:STO et recuit à 600°C sous air pendant 4 h. Fréquence : 10 kHz

2.4 Discussion

Plusieurs marqueurs contribuent à la signature caractéristique des phases intermédiaires produites par oxydation sous air des poudres oxynitruées à des températures proches de 600°C ^{8,9,11,12} :

- Présence d'azote significative : le dosage élémentaire indique, en fonction des oxynitrides étudiés, une rétention d'azote importante représentant entre 20 et 80 % de l'azote initialement présent dans la structure oxynitride. La présence de diazote moléculaire en interaction faible avec la matrice oxyde hôte est confirmée par XPS (pic N_{1s} entre 402 et 404 eV) et par spectroscopie Raman (signal intense associé à la bande N≡N à 2330 cm⁻¹).
- Band gap supérieur 3,2 eV : les phases intermédiaires produites sur poudres sur plus d'une dizaine de compositions et de systèmes cristallins différents sont toutes de couleur blanche alors que les oxynitrides précurseurs sont généralement colorés.
- Amorphisation importante de la structure lors du passage de l'oxynitride à la phase intermédiaire mais conservation du type structural initial.

De tels marqueurs ont-ils été observés pour nos films oxynitrides recuits ?

La présence d'azote dans les films recuits à T_R = 550, 600 et 650°C est confirmée par analyse EDS et la teneur évaluée est compatible avec l'analyse thermogravimétrique réalisée sur poudre. La formulation proposée, SrTaO_{3,5}(N₂)_{0,2}, impliquerait que 40 % de l'azote initialement présent dans le film oxynitride reste piégé dans la phase intermédiaire à l'image de ce qui avait été observé sur poudre.

La transparence et les valeurs de band gap proches de 4,5 eV mesurées sur films de type intermédiaire confirment la perte du caractère Nitrure. L'aspect mat de la surface des échantillons est dû à leur endommagement et à la modification résultante de la rugosité de surface.

Les films de type intermédiaire présentent une signature DRX plus complexe à transposer. On observe bien un élargissement des pics de diffraction qui pourrait être associé à une amorphisation partielle de la structure liée à la présence des molécules de diazote en interaction faible, mais le déplacement des pics de diffraction associé à une réduction du paramètre de maille pseudo-cubique n'avait jamais été observé sur les systèmes sondés sur poudre.

La question reste donc ouverte sur la nature exacte des couches oxynitrides recuites. S'agit-il de phases oxydes, de phases intermédiaires, de nouvelles phases oxynitrides ? Il y a quelques mois, au laboratoire, M. Chevaucherie en stage de Master 1 avait entrepris une étude de la post-nituration de couches oxydes Sr₂Ta₂O₇ et oxynitrides SrTaO₂N¹⁴, c'est-à-dire la réciproque de l'étude actuelle (le but était alors d'obtenir des teneurs en azote faibles dans les couches minces). Après amorphisation d'une couche STON (par recuit sous air à 550°C

pendant 23 h) et recuit sous NH_3 à 950°C pendant 36 h, l'échantillon présentait des pics de diffraction à des positions angulaires intermédiaires entre celles de l'oxynitruure STON "as-deposited" et celles d'un oxyde STO "as-deposited" (Figure IV-15). La similitude entre cette étude et l'actuelle dénote certainement d'un comportement particulier des couches minces recuites, non encore reporté dans la littérature. Une étude dédiée sera entreprise prochainement, notamment au travers d'analyses Raman permettant de mettre en évidence l'existence ou non des paires ($\text{N}\equiv\text{N}$) signature de ces composés originaux.

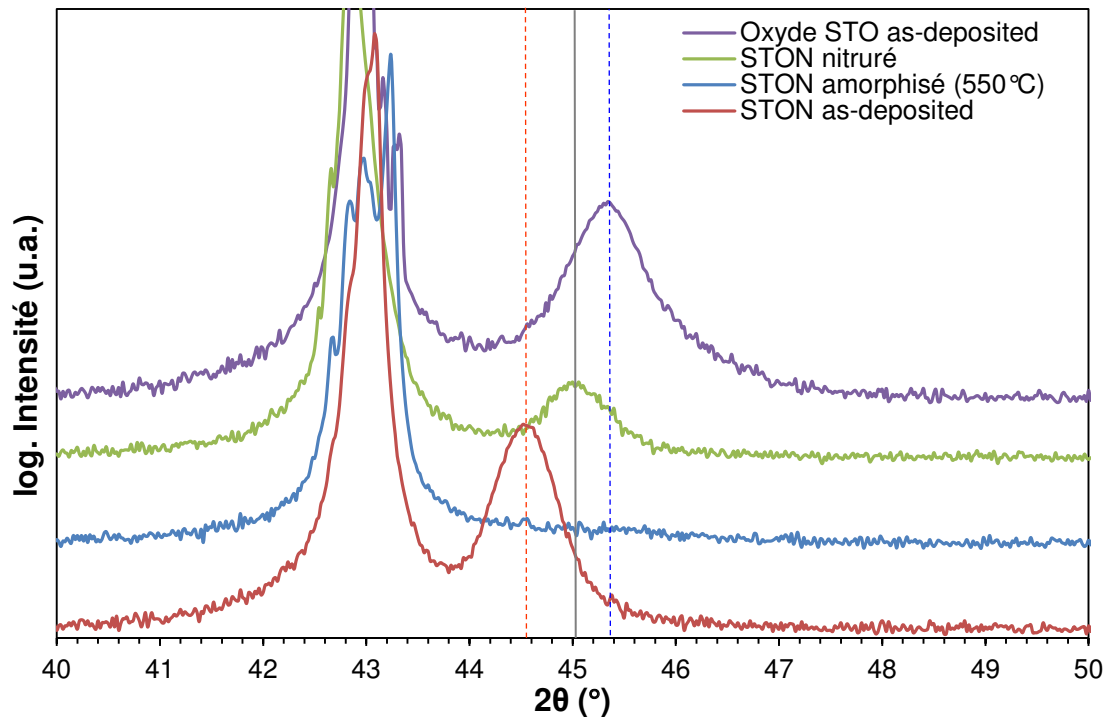


Figure IV-15 : Diagrammes de diffraction des rayons X $\theta-2\theta$ des films SrTaO_2N as-deposited, après amorphisation sous air à 550°C puis après recuit sous NH_3 à 950°C pendant 36 heures. Film oxyde $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ comme référence (violet)

Le recuit des films oxynitruures a permis d'obtenir une accordabilité. Cependant, il subsiste de l'azote dans les films et la composition oxyde stœchiométrique n'est pas encore atteinte.

Notre étude devra donc être complétée et finalisée. Il faudra utiliser une pression partielle en O_2 plus élevée pendant le recuit et optimiser le process afin de conserver les films intacts et donc mesurables. Cela pourrait passer par le dépôt de films STLTON polycristallins, déposés sur d'autres types de substrats.

3 FILMS MINCES OXYNITRURES SrTaO₂N

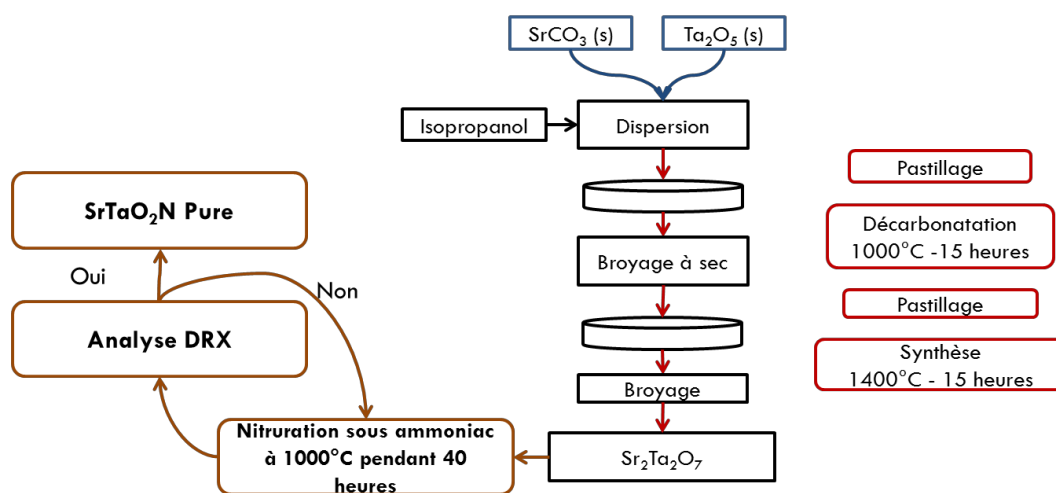
Dans cette partie, nous allons tout d'abord présenter la réalisation de la cible de pulvérisation, puis nous détaillerons le dépôt des films comprenant des séries réalisées en faisant varier la nature et la température de substrat. Nous terminerons en présentant les résultats des caractérisations photocatalytiques (photolyse de l'eau).

3.1 Réalisation de la cible SrTaO₂N

Au sein de notre équipe de recherche, de nombreux films oxynitrures LaTiO₂N et SrTaO₂N ont été synthétisés dans le passé par pulvérisation de cibles oxydes La₂Ti₂O₇ et Sr₂Ta₂O₇. Afin d'obtenir des films de composition SrTaO₂N, nous avons souhaité, dans le cadre de cette thèse, utiliser une cible de composition identique aux films voulus. De la poudre SrTaO₂N en quantité suffisante a ainsi été synthétisée et la cible de pulvérisation a ensuite été mise en forme. J'ai réalisé ce processus multi-étapes à l'ISCR de Rennes avec l'aide du Dr. F. Cheviré et du Dr. F. Tessier.

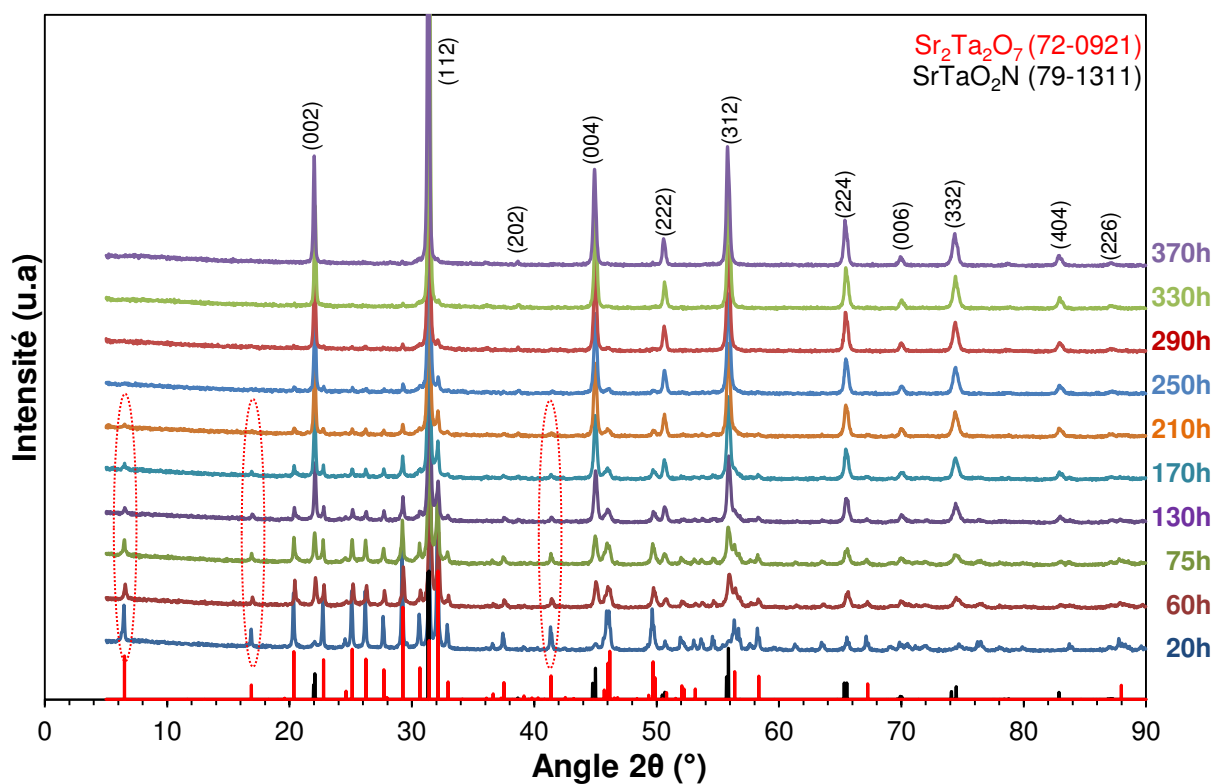
3.1.1 Synthèse de la poudre SrTaO₂N

La première étape consiste à synthétiser le composé oxyde Sr₂Ta₂O₇. La méthode utilisée est similaire à celle présentée dans le chapitre II pour les poudres STLTO, en utilisant, cette fois ci, uniquement les réactifs SrCO₃ et Ta₂O₅. Une fois le composé Sr₂Ta₂O₇ synthétisé, la poudre est mise dans un four tubulaire sous ammoniac à 1000°C. Après deux nitrurations successives de 20 h et 40 h, la poudre est récupérée et analysée par diffraction de rayons X afin de s'assurer que le composé SrTaO₂N est bien formé. Si la poudre nitrurée contient encore des traces de la phase oxyde Sr₂Ta₂O₇, elle est remise à nitrurer pendant 40 heures. Pour nitrurer 40 grammes de poudre, 370 heures de traitement thermique (Figure IV-16) cumulées ont été nécessaires.

Figure IV-16 : Schéma synthétique de la synthèse de la poudre SrTaO_2N

3.1.2 Analyses structurales des poudres au cours de la nitruration

Les diagrammes enregistrés à la fin des différentes étapes de nitruration (Figure IV-17) ont été acquis dans les mêmes conditions que celles énoncées dans le chapitre II pour les poudres STLTO, avec pour seule différence que le temps de comptage par pas était de 40 secondes au lieu de 400.

Figure IV-17 : Diagrammes de diffraction des rayons X θ - 2θ du composé $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ - SrTaO_2N pour différentes durées de nitruration sous ammoniac à 1000°C (le dernier diagramme est indexé selon le composé SrTaO_2N)

Après une nitruration de 20 heures, la poudre obtenue est majoritairement constituée de la phase Sr₂Ta₂O₇, les raies de diffraction à 6,50°, 16,88° et 41,37° sont bien visibles (encerclés de rouge dans la Figure IV-17) et ne peuvent être associées au composé SrTaO₂N. Après plus de 130 heures de nitruration, un mélange majoritairement constitué du composé SrTaO₂N est obtenu ; les raies à 22,07, 45,01 et 74,49° sont de plus en plus intenses, tandis que les raies de Sr₂Ta₂O₇ décroissent en intensité. Enfin, après 370 heures de nitruration, tous les pics sont indexables selon la phase SrTaO₂N (Fiche JCPDS-79-1311), la phase oxyde est donc entièrement (ou ultra-majoritairement) nitrurée.

La maille du composé SrTaO₂N a pu être représentée (Figure IV-18) selon le groupe d'espace (I-42m) (maille orthorhombique) à l'aide du logiciel VESTA.

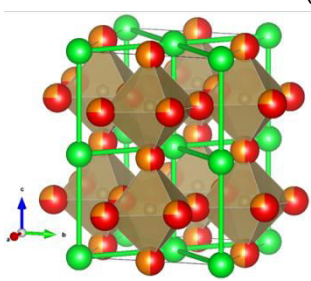
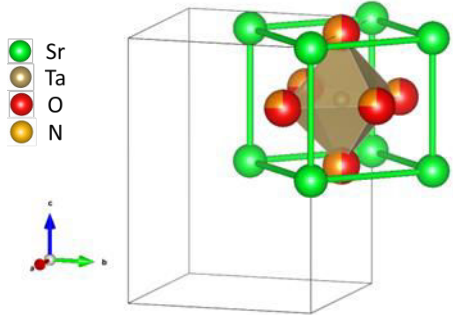
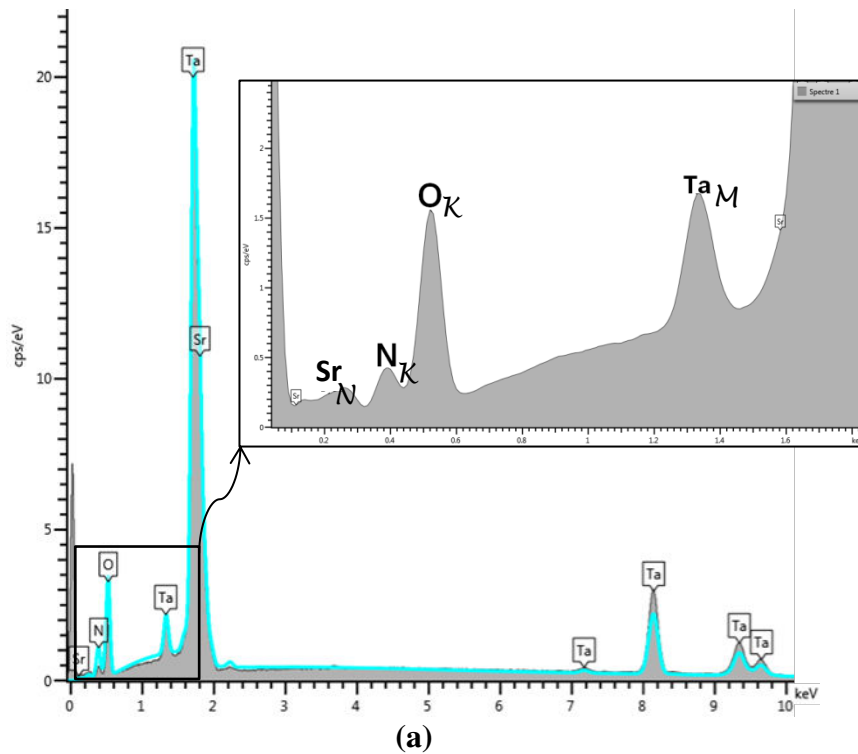
Composé		SrTaO ₂ N				
Groupe d'espace		I-42m (121)				
a (Å)		5,713				
b (Å)		5,713				
c (Å)		7,978				
Maille du composé			Motif SrTaO ₂ N			
(a)			(b)			
						
Atome	Label	x	y	z	Occ (multi)	
Sr	Sr1	0	0	½	1 (2)	
Sr	Sr2	0	0	0	1 (2)	
Ta	Ta1	0	½	¼	1 (4)	
O	O1	0	½	0	0,5 (4)	
O	O2	0,2703	0,2703	0,2387	0,75 (8)	
N	N1	0	½	0	0,5 (4)	
N	N2	0,2703	0,2703	0,2387	0,25 (8)	

Figure IV-18 : Représentation (a) de la maille SrTaO₂N, (b) du motif élémentaire et des positions atomiques

3.1.3 Analyse élémentaire de la poudre SrTaO₂N

L'analyse élémentaire de la poudre SrTaO₂N (Figure IV-19) a été effectuée par EDS à 10 kV sur de la poudre SrTaO₂N compactée puis métallisée avec 5 nm d'or. L'analyse servira de référence (« standardisation ») pour les couches STON déposées par la suite.

L'analyse montre un très bon ratio Sr/Ta avec une valeur égale à 1,01. Par ailleurs, l'oxygène (44,7 vs. 40 %at) et l'azote (28,5 vs 20 %at.) sont bien détectés mais présentent des teneurs trop importantes par rapport à la théorie. Cette sur-stœchiométrie est expliquée par le fait que l'EDS présente des difficultés à mesurer les éléments légers et donc que l'incertitude sur ces éléments est plus élevée que sur les cations plus lourds ; les valeurs mesurées ne doivent donc pas être prises comme absolues, mais comme relatives.



Echantillon	Sr (%at.)	Ta (%at.)	O (%at.)	N (%at.)	Sr/Ta
Poudre STON	13,47	13,33	44,7	28,5	1,01

(b)

Figure IV-19 : Analyse EDS de la poudre SrTaO₂N : (a) spectre et (b) tableau rassemblant les teneurs atomiques et le ratio Sr/Ta

3.1.4 Mise en forme de la cible SrTaO₂N

La cible oxynitride (Figure IV-20) a été réalisée en utilisant 40 grammes de poudre SrTaO₂N qui ont été compactés à l'aide d'une pastilleuse de 75 mm de diamètre sous une pression de 15 tonnes. Contrairement à la cible STLTO (chapitre III), la cible oxynitride STLTON n'est pas mise au four pour un frittage léger car tout traitement thermique à

température supérieure à 600°C peut entraîner l'oxydation du composé oxynitride, comme vu précédemment (Figure IV-9). Cette limitation a donc entraîné l'impossibilité d'utiliser un ajout de frittage (liant organique), car il n'aurait pas pu être éliminé sans risque de dénaturer la composition de la cible ; cette dernière est donc très fragile comme le montrent les légères fissures observables sur la Figure IV-20 .

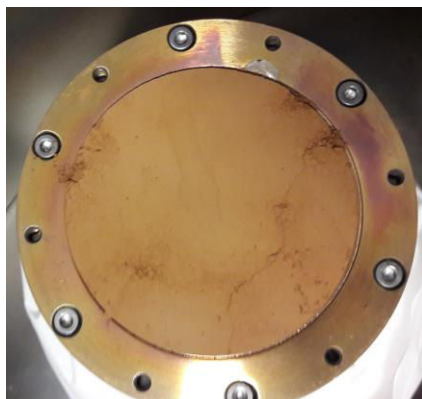


Figure IV-20 : Cible $SrTaO_2N$ sur son porte-cible

3.2 Réalisation des dépôts

Les films présentés dans ce chapitre ont été réalisés par pulvérisation cathodique sous atmosphère réactive $\text{Ar} + \text{N}_2$ à partir de la cible $SrTaO_2N$. Les dépôts ont été réalisés sur différents substrats, afin d'étudier l'impact de la nature du substrat (monocristal, amorphe, métallique, oxyde transparent) sur les propriétés des films déposés. Ces substrats, fournis par KAUST, ont également des rôles spécifiques dans notre étude :

- MgO , FG (*Fused Glass*) : transmittance et étude DRX
- Nb:SrTiO_3 : mesures diélectriques
- Pt/Ti/FG ; Niobium ; Tantale ; Au/Ti/FG et FTO^{15} (oxyde d'étain dopé au fluor, F:SnO_2) : étude photocatalytique.

Le *Fused Glass* est la dénomination utilisée pour le verre de quartz ; contrairement à un verre classique de type sodocalcique ($T_g \approx 600^\circ\text{C}$), ce verre de silice contenant peu ou pas de modificateurs de réseau peut être chauffé à des températures bien plus importantes ($T_g \approx 1200^\circ\text{C}$). Ce substrat, vitreux, isolant et transparent, ne peut donc pas être utilisé en tant qu'électrode en photocatalyse ; il va cependant servir pour la caractérisation optique effectuée en Arabie Saoudite à l'Université KAUST.

Une petite surface des substrats Pt/Ti/FG , Au/Ti/FG et FTO sera recouverte par un masque lors des dépôts afin de conserver une zone conductrice à l'avant de l'échantillon pour les mesures électriques car, contrairement aux substrats conducteurs (Niobium, Tantale, Nb:STO), leur face arrière n'est pas conductrice.

3.3 Influence du substrat

Cette première série de films a été réalisée avec une température de substrat $T_S = 800^\circ\text{C}$, en utilisant une puissance $P_{RF} = 60\text{ W}$, avec une atmosphère Ar/N₂ (75/25) (%vol.) à une pression $P_T = 13\text{ mTorr}$ (pression basse choisie pour minimiser la délamination des films sur les substrat). La puissance RF de dépôt a été choisie assez basse (60 W) pour ne pas endommager la cible qui n'est que de la poudre compactée. La durée de ces dépôts a été fixée à 2 heures ; les photos des films sont présentées Figure IV-21 et les conditions de dépôt en Tableau IV-4.

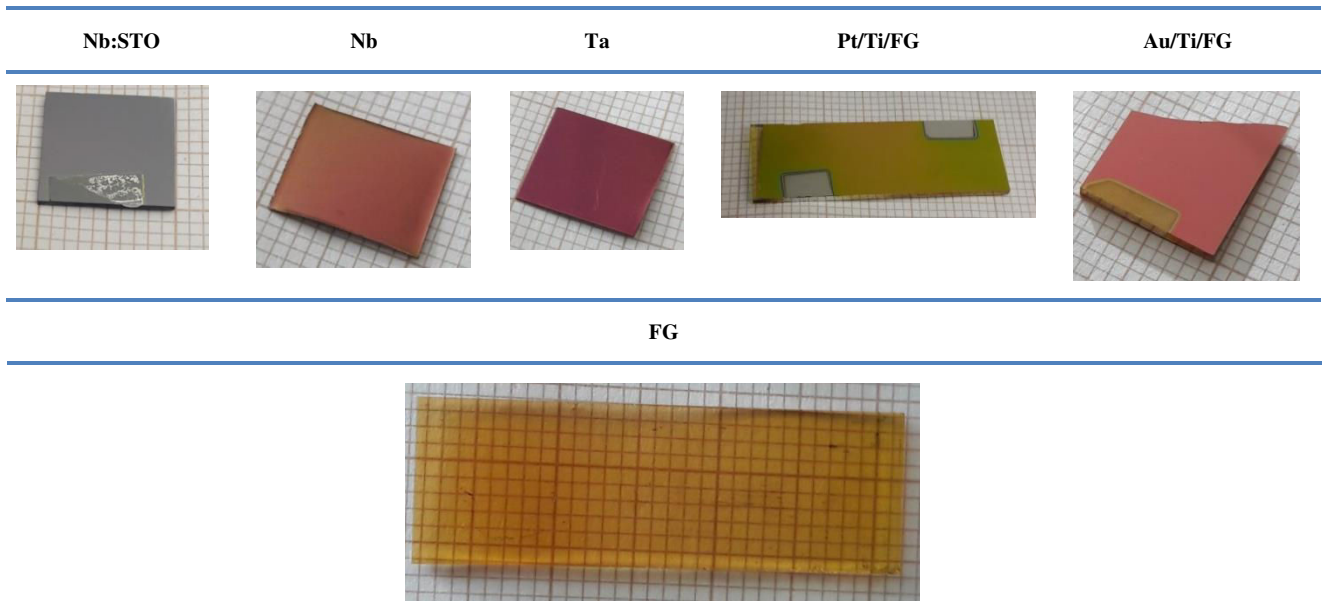


Figure IV-21 : Photos des films STN déposés sur différents substrats à $T_S = 800^\circ\text{C}$ et sous %N₂ = 25

Echantillons	Substrats	T_S ($^\circ\text{C}$)	Puissance RF (W)	Temps (h)	%N ₂ (%vol.)	P_T (mTorr)
STON-101	Nb:STO	800	60	2	25	13
STON-52	Nb					
STON-50	Ta					
STON-102	Pt/Ti/FG					
STON-53	Au/Ti/FG					
STON-55	FG					

Tableau IV-4 : Liste des échantillons STON de l'étude en fonction de la nature du substrat utilisé lors des dépôts par pulvérisation cathodique

3.3.1 Analyses élémentaires

La composition chimique des films a été étudiée par EDS. Les analyses ont montré des résultats très similaires quel que soit le substrat utilisé et le rapport Sr/Ta est toujours très proche de 1 (Tableau IV-5). Les quantités d'azote mesurées sont supérieures aux 20 %at.

attendus, mais lorsqu'on observe la courbe théorique tracée par le logiciel (Figure IV-22), on peut remarquer que l'azote est effectivement surestimé. Nous concluons que les films STON ont bien la composition attendue ; la nature du substrat n'a donc pas impacté la composition des films déposés.

Echantillons	Substrats	Sr (%at.) (Raie L)	Ta (%at.) (Raie M)	O (%at.) (Raie K)	N (%at.) (Raie K)	Sr/Ta
STON-101	Nb:STO	18,5	18,1	39,1	24,2	1,02
STON-52	Nb	18,8	18,6	41,5	21,3	1,01
STON-50	Ta	18,6	18,6	42,3	20,5	1,00
STON-102	Pt/Ti/FG	18,9	18,8	41,4	20,9	1,01
STON-53	Au/Ti/FG	18,1	18,3	42,4	21,1	0,99
STON-55	FG	17,9	17,4	44,9	19,8	1,03

Tableau IV-5 : Analyses élémentaires EDS des films SrTaO₂N déposés sur différents substrats

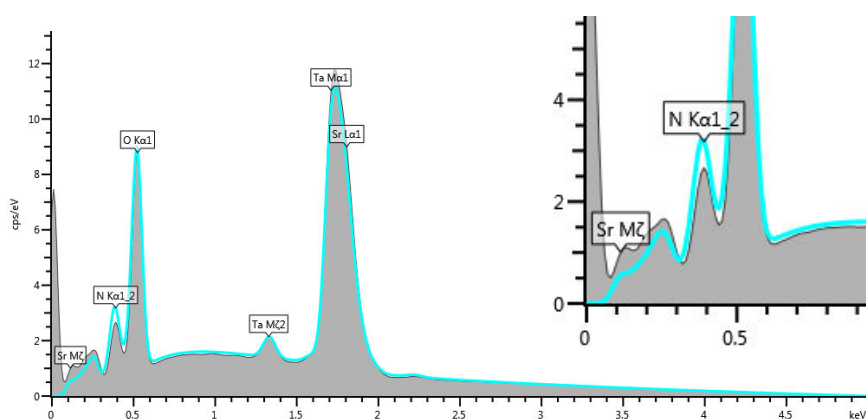


Figure IV-22 : Spectre du film SrTaO₂N (STON-50) déposé sur Ta, avec en encart, un zoom de la raie de l'azote

3.3.2 Analyses structurales

Les analyses DRX des films de cette série ont été réalisées en mesure $\theta/2\theta$ en conservant la raie K _{β} du cuivre afin d'obtenir des intensités de pics plus élevées et ainsi détecter l'existence éventuelle de phases parasites en très faible quantité. Les différents substrats ont été analysés avant dépôt afin de bien localiser leurs pics de diffraction pour ne pas les confondre avec ceux du film. Les diffractogrammes sont présentés en Figure IV-23 à Figure IV-28.

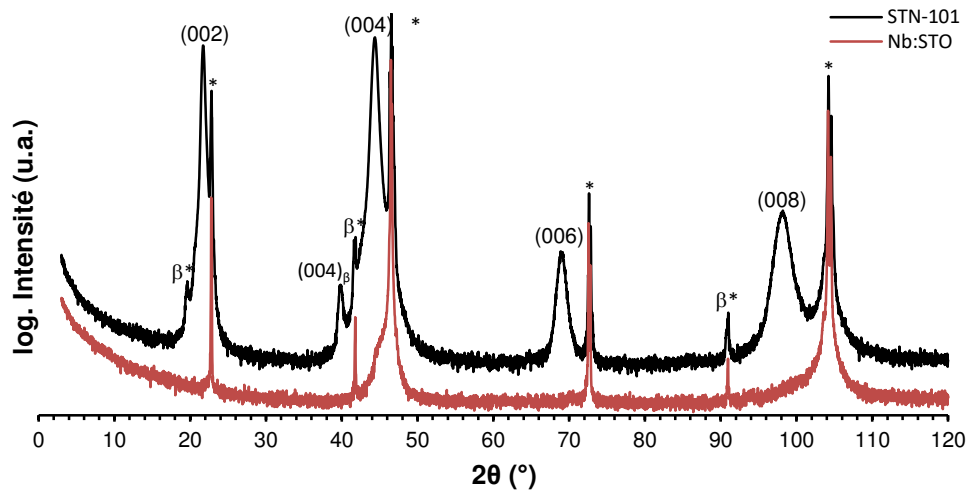


Figure IV-23 : Diagrammes de diffraction des rayons X $\theta-2\theta$ du film STON-101 déposé sur Nb:STO (noir) et du substrat nu (rouge). Indexation selon SrTaO_2N . (*) pics appartenant au substrat

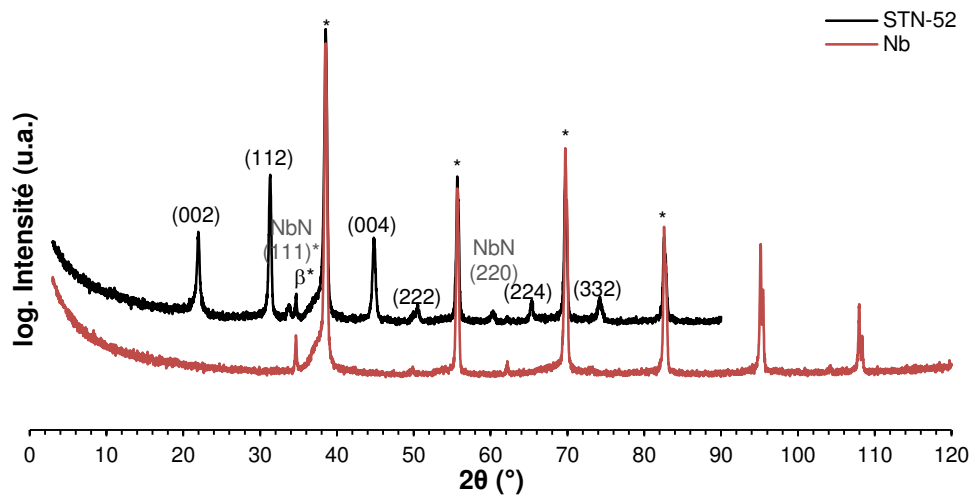


Figure IV-24 : Diagrammes de diffraction des rayons X $\theta-2\theta$ du film STON-52 déposé sur Niobium (noir) et du substrat nu (rouge). Indexation selon SrTaO_2N . (*) pics appartenant au substrat

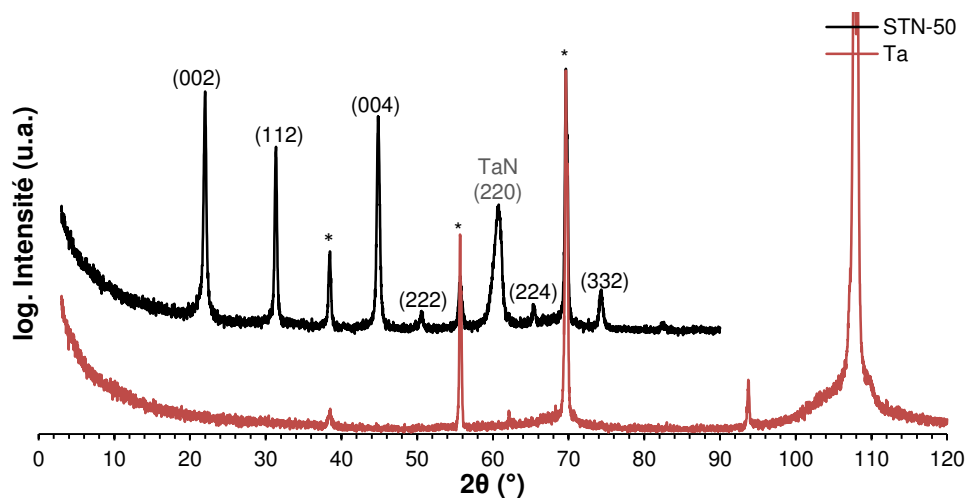


Figure IV-25 : Diagrammes de diffraction des rayons X $\theta-2\theta$ du film STON-50 déposé sur Tantalum (noir) et du substrat nu (rouge). Indexation selon SrTaO_2N et selon TaN (JCPDS 49-1283). (*) pics appartenant au substrat

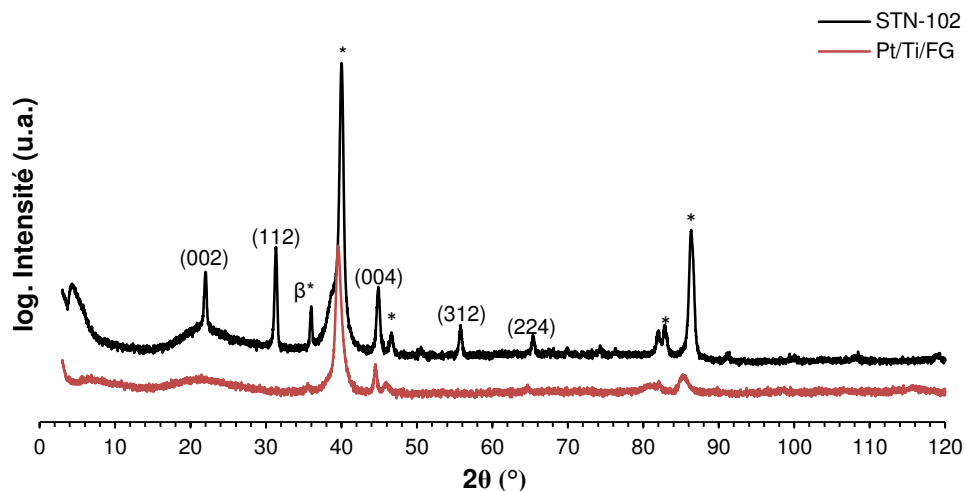


Figure IV-26 : Diagrammes de diffraction des rayons X $\theta-2\theta$ du film STON-10 déposé sur Pt/Ti/FG (noir) et du substrat nu (rouge). Indexation selon SrTaO₂N. (*) pics appartenant au substrat

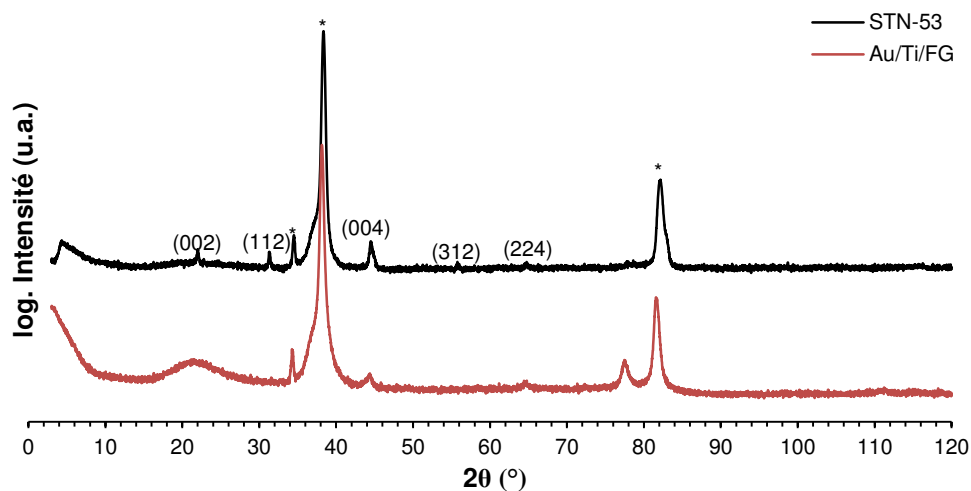


Figure IV-27 : Diagrammes de diffraction des rayons X $\theta-2\theta$ du film STON-53 déposé sur Au/Ti/FG (noir) et du substrat nu (rouge). Indexation selon SrTaO₂N. (*) pics appartenant au substrat

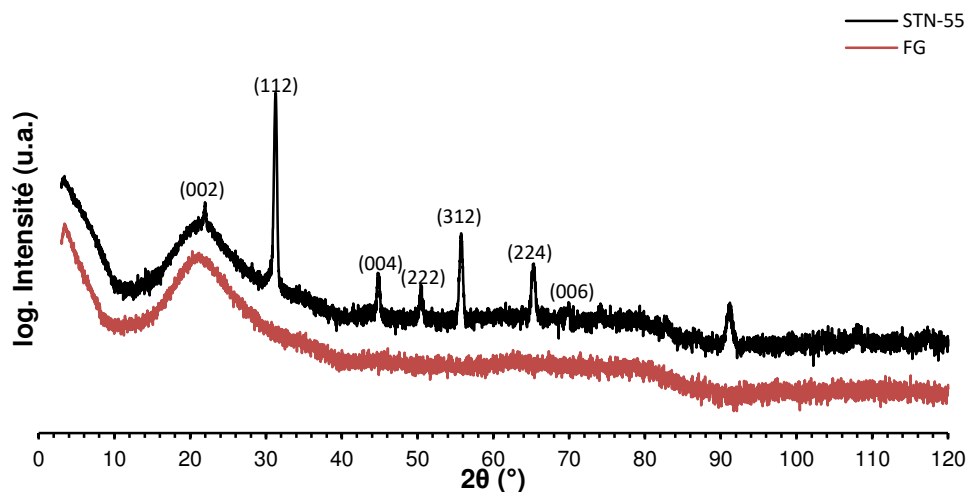


Figure IV-28 : Diagrammes de diffraction des rayons X $\theta-2\theta$ du film STON-55 déposé sur Fused Glass (noir) et du substrat nu (rouge). Indexation selon SrTaO₂N

Quel que soit le substrat, les films déposés sont identifiés comme SrTaO₂N mais présentent des texturations différentes. Pour quantifier l'orientation des films minces, les facteurs de Lotgering^{16,17} (F_L) ont été calculés. Ce facteur compare l'orientation d'un film par rapport à un matériau orienté aléatoirement (i.e. une poudre) ; il peut varier de 0 pour un film non-orienté à 1 pour un film strictement orienté. Le facteur de Lotgering (F_L) est calculé en utilisant la relation IV.3, considérant une orientation ($00l$) des films :

$$F_L = \frac{P_{00l} - P_{0(00l)}}{1 - P_{0(00l)}} \text{ avec } P_{(00l)} = \frac{\sum I_{(00l)}}{\sum I_{(hkl)}} \quad \text{IV.3}$$

où (hkl) est utilisé pour toutes les familles de plan, $I(00l)$ et $I(hkl)$ sont les intensités des pics indexés ($00l$) et (hkl) et l'indice 0 est relatif au diffractogramme de référence de la poudre (données JCPDS) (Intensité = hauteur de pic).

Les facteurs F_L des différents films sont présentés en Tableau IV-6.

Echantillons	Substrats	Facteur de Lotgering F_L	Orientation
STON-101	Nb:STO	1,00	Texturé
STON-52	Nb	0,35	Faiblement orienté
STON-50	Ta	0,72	Texturé
STON-102	Pt/Ti/FG	0,50	Texturé
STON-53	Au/Ti/FG	0,67	Texturé
STON-55	FG	0,11	Polycristallin

Tableau IV-6 : Facteurs de Lotgering des films SrTaO₂N déposés sur différents substrats

Pour le film déposé sur Nb:STO, seuls les pics ($00l$) sont visibles sur le diffractogramme (Figure IV-23), le film possède donc un facteur de Lotgering égal à 1.

Les films déposés sur Nb (Figure IV-24) et Ta (Figure IV-25) présentent un nombre plus important de pics ; ces derniers correspondent aux plans (hkl) de forte intensité dans la fiche JCPDS 79-1311 du composé SrTaO₂N, les films sont donc polycristallins. On calcule des facteurs de Lotgering, respectivement, $F_L = 0,35$ et $F_L = 0,72$, ce qui dénote d'une certaine orientation des films ; leur croissance pourrait donc être qualifiée de "texturée polycristalline". On observe pour le film déposé sur Ta un pic assez intense à $2\theta \sim 60,6^\circ$ qui peut correspondre à du nitrure de tantale TaN (JCPDS 49-1283, Annexe 1.i) avec une texturation (220)^{18,19}. Ce pic se retrouve pour le film déposé sur Nb avec une intensité moindre ; ce composé peut être identifié comme du NbN²⁰, le pic (111)* est aussi observé sur ce substrat. Le film étant constitué de deux phases SrTaO₂N et TaN, les réponses photocatalytiques de ce film pourraient être modifiées et ne pas correspondre uniquement à la contribution de la phase SrTaO₂N.

On retrouve les pics (hkl) pour les films déposés sur substrats Pt/Ti/FG et Au/Ti/FG ; ils affichent un degré d'orientation important, avec $F_L = 0,50$ et $0,67$, respectivement. Globalement, les pics sur Au/Ti/FG sont de très faible intensité. Le film déposé sur Fused Glass présente un $F_L = 0,11$; ce film est donc très peu orienté, il est pratiquement polycristallin.

Nous constatons que les films étudiés ont des orientations très différentes, le substrat influence donc très fortement la cristallisation du composé $SrTaO_2N$. Le substrat présentant le désaccord de maille (m) le plus faible avec $SrTaO_2N$ est le substrat monocristallin Nb:STO ($m = + 3,3\%$) et c'est, bien sûr, le substrat qui promeut la meilleure texturation du film STON. A l'opposé, le substrat FG amorphe induit une croissance polycristalline.

3.3.3 Morphologie de surface

L'état de la morphologie de surface des films a été analysé par MEB (Figure IV-29).

Les films déposés sur Nb:STO, Pt/Ti/FG et FG possèdent une surface lisse, ce qui est à mettre en relation avec la surface très lisse des substrats nus, Nb:STO et FG étant achetés à l'état poli miroir. Le film déposé sur Au/Ti/FG présente quant à lui de légères fissures ; comme ces fissures ne sont pas observées sur le substrat Pt/Ti/FG, on peut conjecturer que c'est le film d'or qui s'est fissuré après dépôt sur Ti/FG et que ce relief s'est répercuté sur le film STON déposé. Cette rupture est sans doute en relation avec le coefficient de dilatation thermique de l'or²¹ ($14,1.10^{-6}.K^{-1}$) qui est éloigné de celui du titane²² ($\approx 9.10^{-6}.K^{-1}$) tandis que le platine²¹ a un coefficient similaire de ($9,1.10^{-6}.K^{-1}$) à celui du titane. Pour le film sur substrat métallique Nb, l'état de la surface semble plus chaotique, ceci pouvant être induit par une rugosité initiale de substrat plus élevée. Le film déposé sur Ta présente une surface très particulière, constituée de sphères plus ou moins alignées ; on observe aussi des joints de grains. Cette morphologie pourrait être due à la préparation métallographique initiale des substrats Ta.

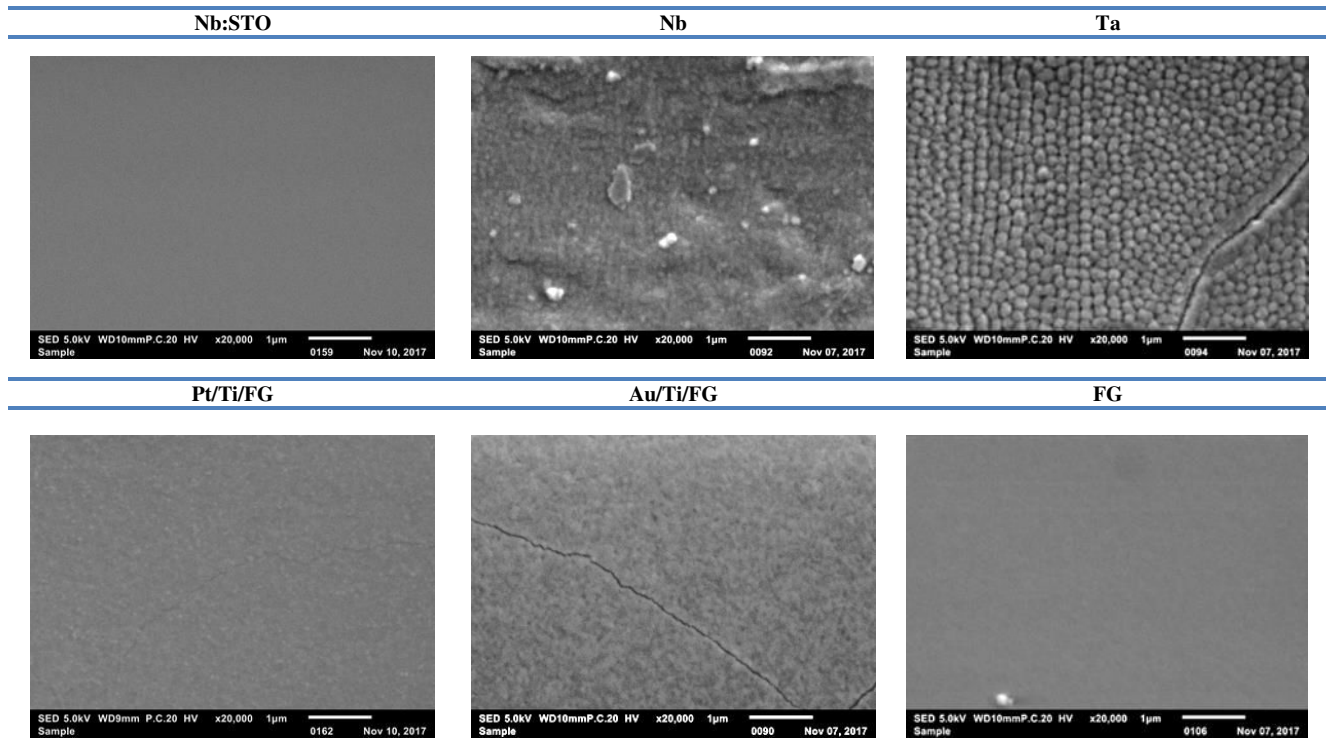


Figure IV-29 : Images MEB des films STON déposés sur différents substrats par pulvérisation cathodique

3.4 Influence de la température de substrat

Après avoir observé l'effet du substrat sur les films SrTaO_2N à une température fixe $T_s = 800^\circ\text{C}$, une deuxième série de dépôts a été réalisée à des températures plus faibles sur le substrat FTO. Ce substrat a été sélectionné afin de réaliser l'étude photocatalytique, mais il a pour inconvénient de ne pouvoir être chauffé à haute température. Le but de cette série est donc de déterminer la température de cristallisation minimale des films STON. Les dépôts sur FTO ont été réalisés dans les mêmes conditions que précédemment, seule la température de substrat été modifiée.

Les films sont présentés Tableau IV-7.

Echantillons	Substrats	T_s ($^\circ\text{C}$)	Puissance RF (W)	Temps (h)	vol% N_2	P_{tot} (mTorr)
STON-103	MgO	400	60	2	25	13
STON-104	FTO					
STON-56	MgO	550				
STON-57	FTO					
STON-59	MgO	600				
STON-60	FTO					
STON-62	MgO	650				
STON-63	FTO					

Tableau IV-7 : Films SrTaO_2N déposés sur substrats FTO et MgO à différentes températures de substrat

3.4.1 Analyses Optiques

Les spectres de transmittance des films STON déposés sur MgO à différentes températures sont présentés Figure IV-30. En traçant les courbes de Kubelka-Munk (Figure IV-30, encart), les band gap de ces films ont été déterminés et montrent un faible décalage avec la température de dépôt, allant de 2,6 à 2,4 eV pour des températures de substrats allant de 400 à 650°C. Ces valeurs sont proches de celles précédemment mesurée sur poudres^{23,24} (2,1 eV) ou sur films minces⁷ (2,27 eV).

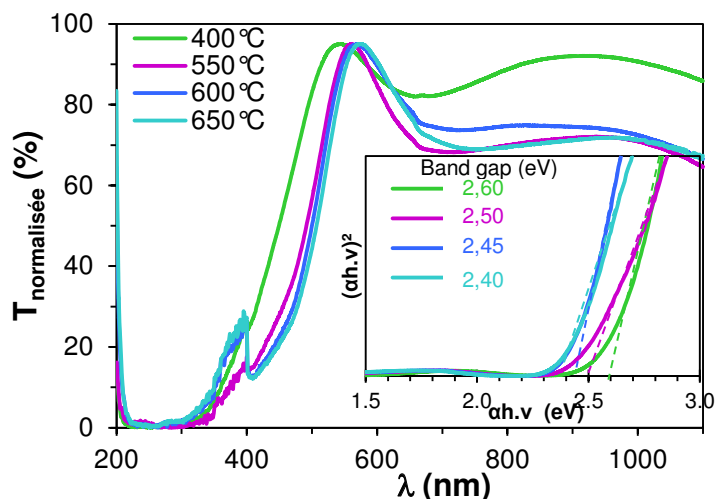


Figure IV-30 : Spectres de transmittance UV-Visible des films STON déposés à partir d'une cible SrTaO₂N par pulvérisation cathodique à différentes températures (en encart, les courbes pour la détermination du band gap). Un saut en transmittance est visible à 400 nm, celui-ci est causé par une défaillance sur l'appareil lors du changement de lampe

3.4.2 Analyses élémentaires

La Figure IV-31 montre l'évolution de la teneur des films en Sr, Ta et N ainsi que le ratio Sr/Ta en fonction de la température de dépôt. La température du substrat ne semble pas impacter la composition des films. On note une légère sur-stœchiométrie en strontium (Sr ≈ 21 %at. et Ta ≈ 17,5 %at.) par rapport à la valeur attendue de 20 %at ; le ratio Sr/Ta est donc supérieur à 1.

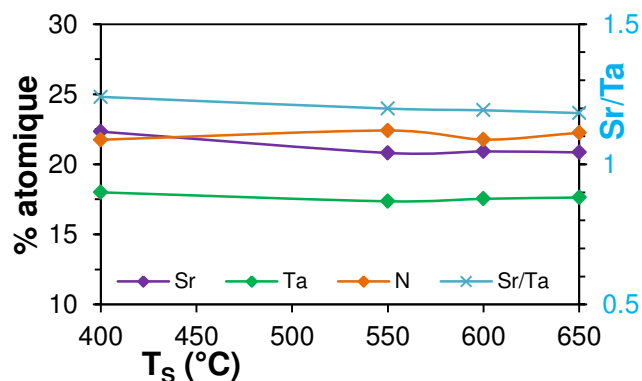


Figure IV-31 : Evolution des pourcentages atomiques de strontium, tantale et azote (axe de gauche) et du rapport Sr/Ta (axe de droite) des films STON déposés à différentes températures sur substrat FTO.

3.4.3 Analyses structurales

Les diagrammes DRX $\theta-2\theta$ des différents films déposés sur FTO sont présentés Figure IV-32. Nous observons que les films sont tous cristallisés, y compris celui déposé à la température la plus basse ($T_s = 400^\circ\text{C}$). Ceci est assez remarquable au vu des températures de synthèse élevées utilisées pour la synthèse de poudres oxynitrures²³ (dans notre cas, $T_{\text{synthèse}} = 1000^\circ\text{C}$, §3.1).

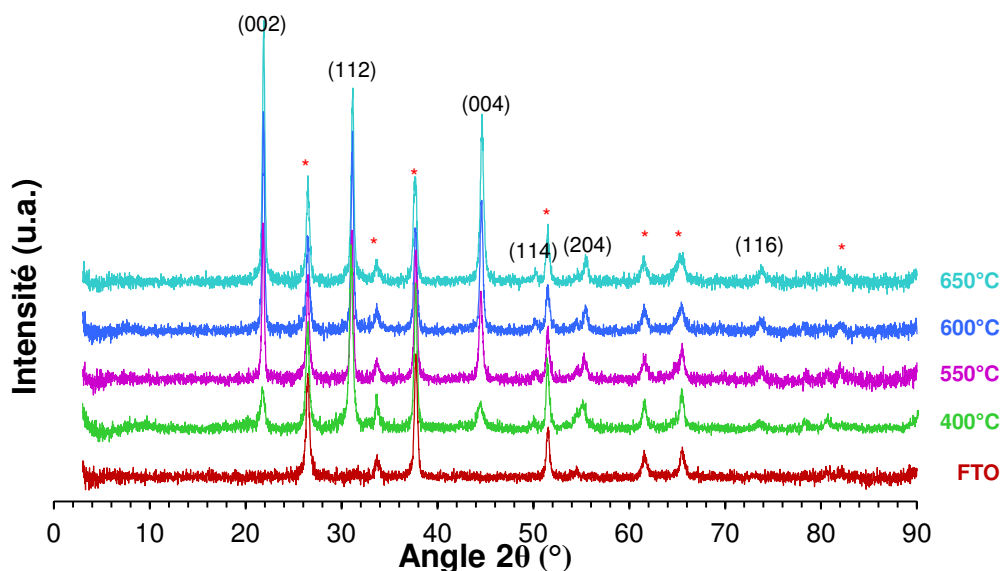


Figure IV-32 : Diagrammes de diffraction des rayons X $\theta-2\theta$ des films SrTaO_2N déposés sur FTO à différentes températures. Indexation selon SrTaO_2N . (*) pics appartenant au substrat

Le film déposé à une température $T_s = 400^\circ\text{C}$ possède une faible orientation avec un facteur de Lotgering $F_L = 0,29$ (Tableau IV-8). L'augmentation de la température de dépôt induit un accroissement de l'orientation comme le traduit l'évolution monotone du facteur de Lotgering (Figure IV-33).

Echantillon	Substrats	T_s ($^\circ\text{C}$)	Facteur de lotgering F_L	Orientation
STON-104	FTO	400	0,29	Polycristallin
STON-57		550	0,57	Texturé
STON-60		600	0,59	Texturé
STON-63		650	0,64	Texturé

Tableau IV-8 : Conditions de dépôt et facteurs de Lotgering des films STON déposés sur FTO

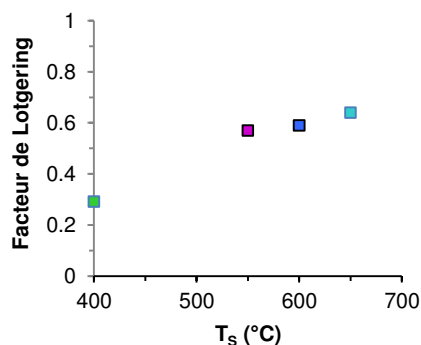


Figure IV-33: Evolution du facteur de Lotgering des films STON déposés sur FTO

Les diagrammes DRX des films STON déposés sur MgO sont présentés Figure IV-34. Les films déposés sur ce substrat sont également tous cristallisés ; mais, contrairement aux films déposés sur substrat FTO, ces films ne montrent pas d'orientation.

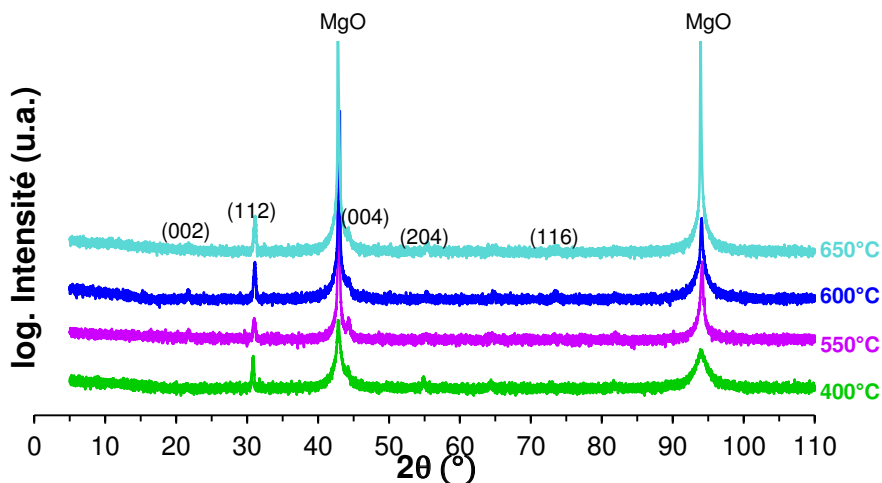


Figure IV-34 : Diagrammes de diffraction des rayons X $\theta-2\theta$ des films STON déposés à différentes températures sur MgO. Indexation selon $SrTaO_2N$

3.4.4 Analyses morphologiques

La morphologie de surface des films STON déposés sur FTO à différentes températures de substrat sont montrées en Figure IV-35. On voit une structure finement granulaire et très dense quelle que soit la température de dépôt. La taille des grains, typiquement inférieure à 100 nm, semble augmenter très légèrement avec la température de dépôt.

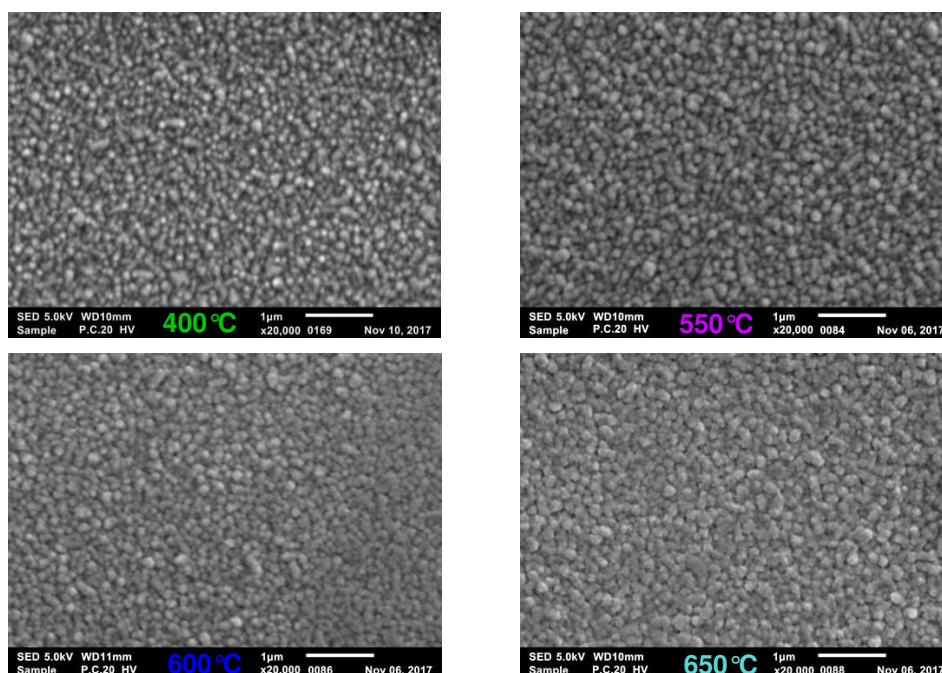


Figure IV-35 : Images MEB des films $SrTaO_2N$ déposés sur FTO à des températures allant de 400 à 650°C

3.5 Films STON déposés sur verre (FG)

Cette série de dépôts concerne des échantillons caractérisés dans l'équipe de recherche KCC à l'Université de KAUST.

3.5.1 Analyses optiques

Les mesures optiques présentées dans cette partie ont été réalisées sur des films SrTaO₂N déposés sur verre FG (Tableau IV-9). Les mesures ont été faites à l'aide d'un spectrophotomètre (JASCO J-670) possédant une sphère d'intégration qui permet de mesurer simultanément l'absorption et la réflectance du film. Les épaisseurs des films ont été mesurées à l'aide d'un palpeur à stylet de forte sensibilité (BRUKER, Dektak 8).

Films	Ts (°C)	Epaisseur (nm)
STN-97	800	100
STN-55		200
STN-99	600	400
STN-95		

Tableau IV-9 : Films SrTaO₂N déposés sur verre FG

Les spectres de transmittance (Figure IV-38.a), de réflectance (Figure IV-38.b) sont tracés en utilisant les relations IV.4 et IV.5. A partir de ces mesures, l'absorbance (Figure IV-38.c) et le coefficient d'absorption (Figure IV-38.d) peuvent être déduits d'après les relations IV.6 et IV.7. Les différents phénomènes optiques sont schématisés en Figure IV-36 ; R_x correspond aux réflexions du film et R_y à celles du substrat.

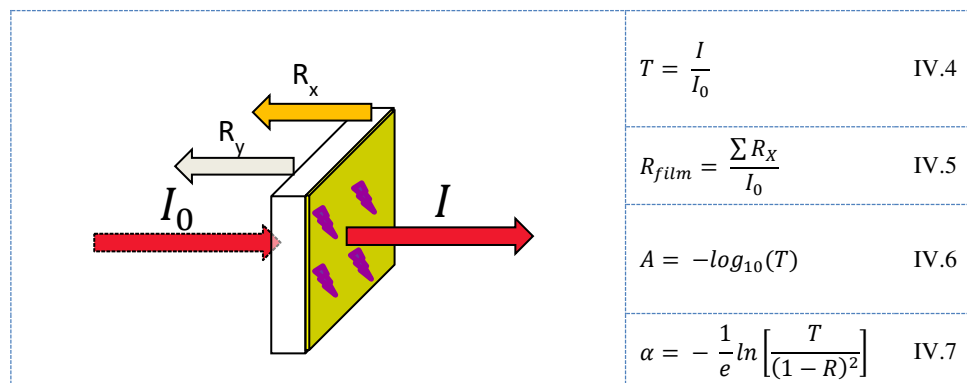


Figure IV-36 : Schéma des phénomènes optiques présents pendant la mesure. Absorption du matériau en violet

A partir du coefficient d'absorption calculé précédemment, les courbes de Kubelka-Munk ont pu être tracées pour déterminer le band gap (Figure IV-37.a) des films. Les band gaps (directs⁷) ont été mesurés légèrement supérieurs à 2,3 eV quelle que soit l'épaisseur du film. Les films SrTaO₂N possèdent donc des propriétés optiques homogènes

dans cette gamme d'épaisseur. Pour le film déposé à $T_S = 600^\circ\text{C}$, le band gap est de 2,4 eV (Figure IV-37.b) ; la température de dépôt a donc un impact limité sur les propriétés optiques du matériau.

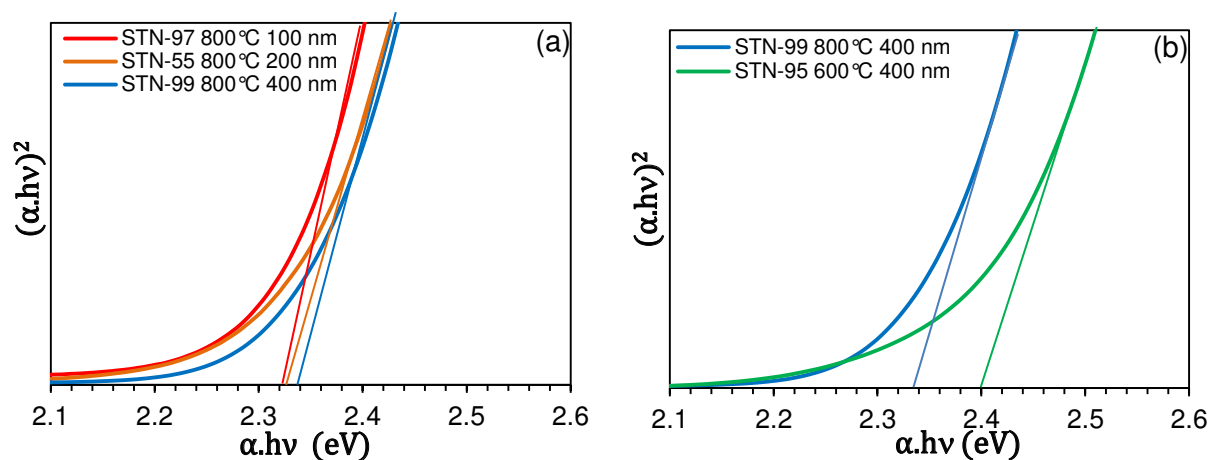
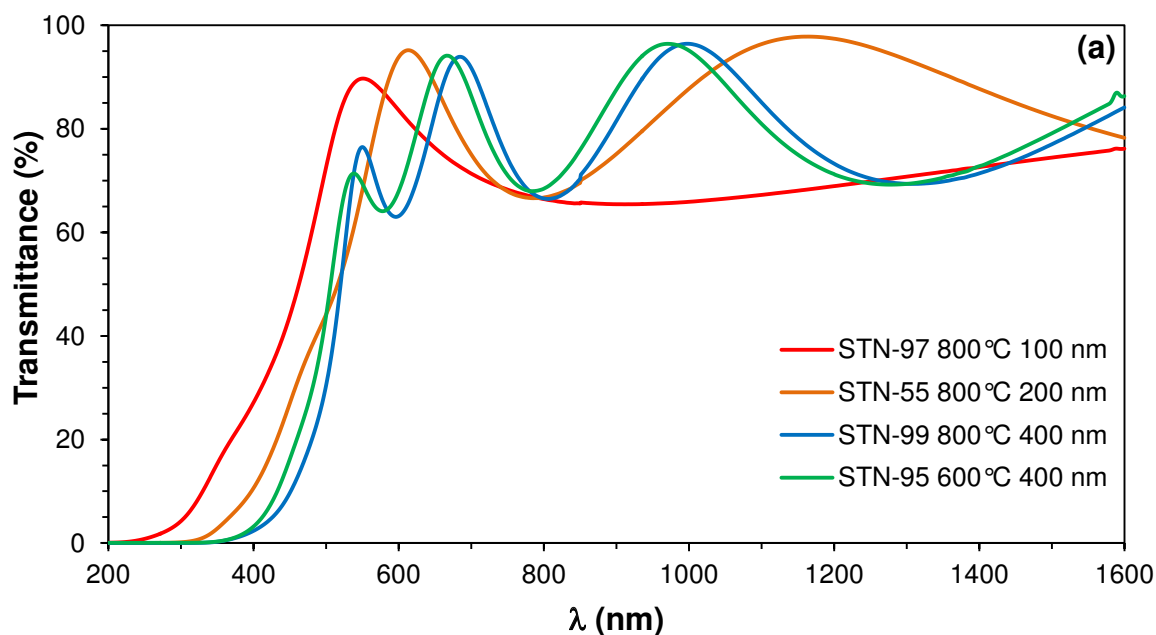


Figure IV-37 : Courbes de Kubelka-Munk des films (a) déposés à 800°C avec différentes épaisseurs et (b) d'épaisseurs 400 nm déposés à différentes températures

Les coefficients d'absorption (Figure IV-38.d) des films atteignent des valeurs de $100\,000.\text{cm}^{-1}$ pour une longueur d'onde de 400 nm. Trapalis et al.²⁵ ont pu mesurer des coefficients similaires sur un composé nitrure Zn_3N_2 ($\alpha \approx 150\,000.\text{cm}^{-1}$, 400 nm) étudié pour ces propriétés optiques et électriques. Afin de capter un maximum de photons, il est important d'avoir des coefficients d'absorption élevés et ainsi permettre la réalisation de films d'épaisseur plus faible où le déplacement des charges au sein du matériau sera facilité.



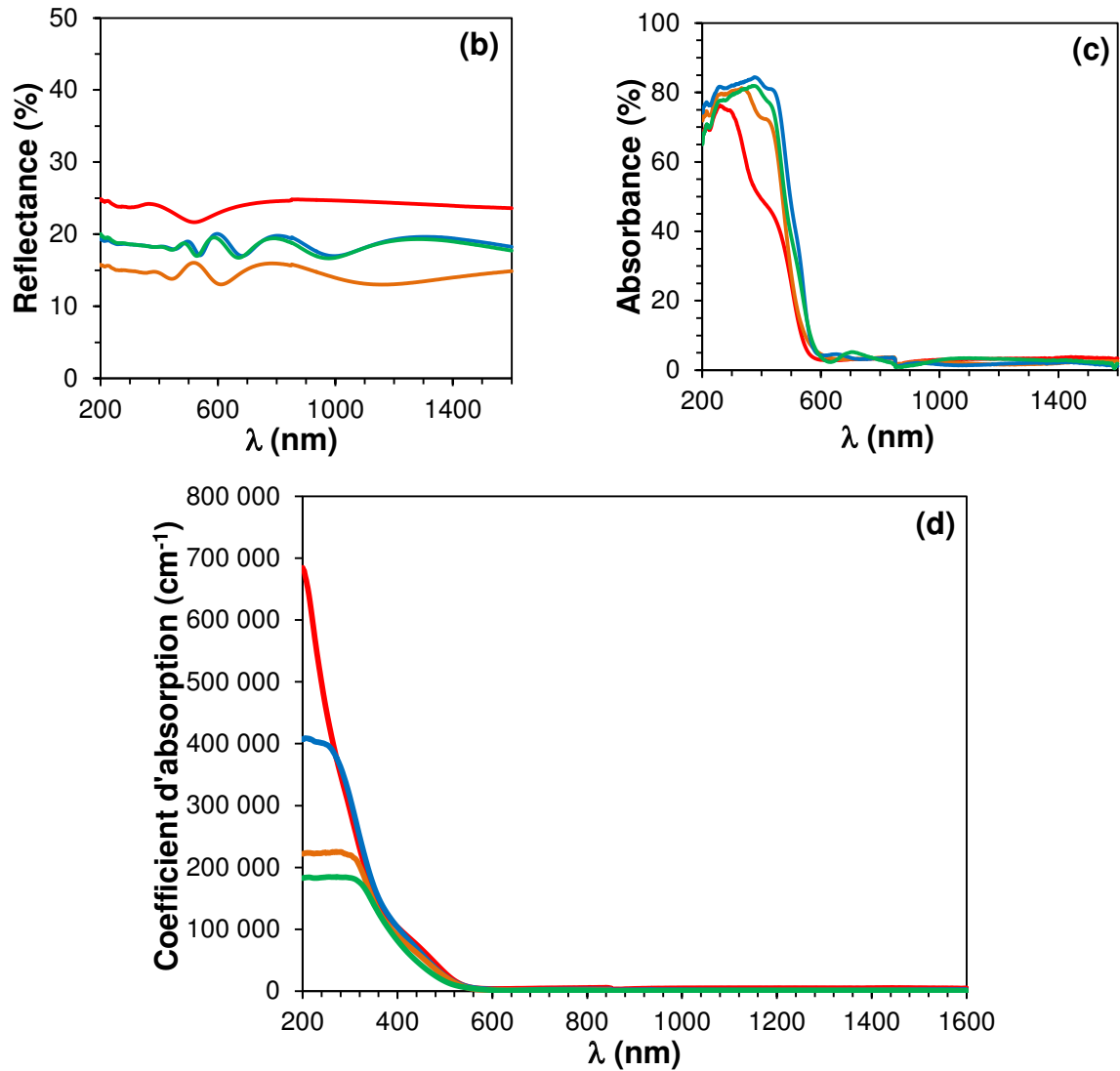


Figure IV-38 : (a) Transmittance, (b) réflectance du film, (c) absorbance et (d) coefficient d'absorption des films $SrTaO_2N$ déposés sur verre FG

3.5.2 Propriétés diélectriques

Les propriétés diélectriques des films dans le domaine UV-Visible ont pu être calculées à partir des mesures effectuées précédemment et en utilisant les relations suivantes :

$$k = \frac{\alpha(m) \cdot \lambda}{4 \cdot \pi} \quad (IV.8) \quad \varepsilon' = n^2 - k^2 \quad (IV.9)$$

$$n = \frac{(1 + R)}{(1 - R)} + \sqrt{\frac{4 \cdot R}{(1 - R)} - k^2} \quad (IV.10) \quad \varepsilon'' = 2 \cdot n \cdot k \quad (IV.11)$$

Les permittivités (Figure IV-39) montrent une assez forte fluctuation en fonction de l'énergie des photons incidents (1 et 3 eV). Ceci est dû au fait que la permittivité est calculée à partir de la réflectance, mais dans cette gamme, la réflectance présente des franges d'interférences ce qui vient perturber l'exploitation de la réponse optique.

Les permittivités moyennes sont comprises entre 4,5 et 8 avec des tangentes de pertes comprises entre 0,2 et 0,7 pour des énergies de photon comprises entre 1 et 3 eV. Nos permittivités sont comparables à celles de Ta₂O₅ montrant une permittivité optique de 4,4²⁶. Dans cette gamme de fréquence, des valeurs élevées de ϵ' permettent une meilleure séparation des charges photoinduites.

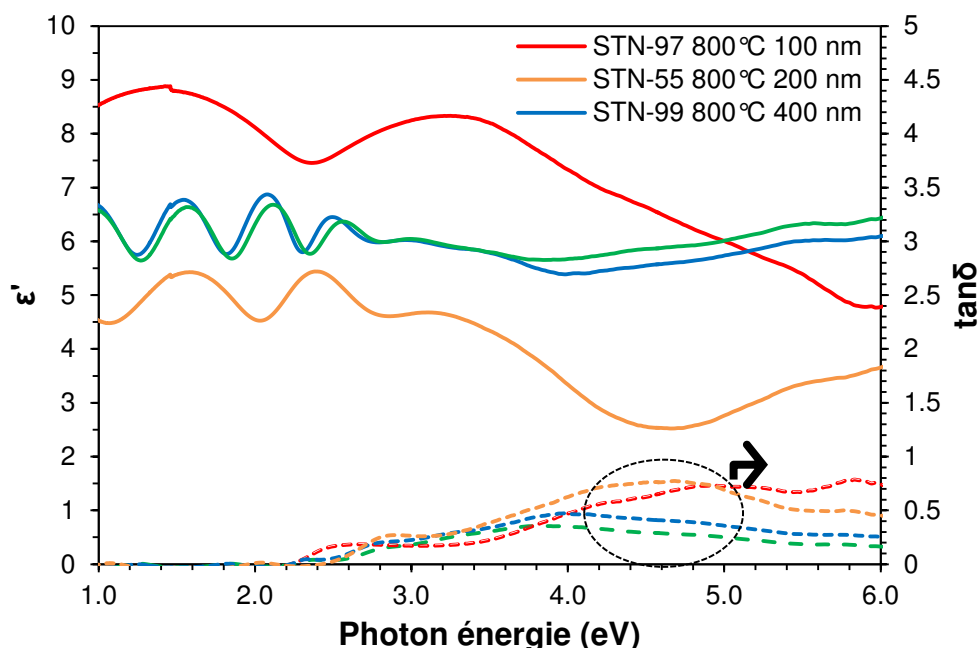


Figure IV-39 : Permittivité (ϵ') et tangentes de pertes ($\tan\delta$) des films STON déposés sur Fused-Glass

4 ETUDE DES PROPRIETES DE PHOTOCATALYSE DES FILMS SrTaO₂N

4.1 La photocatalyse, un maillon de la chaîne Energie

Le réchauffement climatique est aujourd'hui un sujet planétaire de premier plan. Le déplacement des présidents et vice-présidents du monde entier à la COP 21 à Paris en Décembre 2015 a montré l'importance et l'intérêt des différentes nations pour résoudre ce problème. La COP 21 s'est terminée par la validation d'un accord international sur le climat, fixant comme objectif une limitation du réchauffement climatique entre 1,5 et 2°C d'ici 2100. Pour ce faire, l'utilisation des énergies fossiles doit progressivement diminuer pour faire place à des énergies dites renouvelables. Parmi les différentes voies possibles, une est particulièrement attractive car elle correspond à une source d'énergie inépuisable à l'échelle humaine : l'énergie solaire.

4.1.1 L'énergie solaire, une ressource à exploiter

Notre soleil est composé à 75 %m. d'hydrogène et de 25% m. d'hélium. Son rayonnement est dû à la fusion nucléaire de ces éléments se produisant en son coeur. Ce rayonnement est essentiel à la vie sur Terre, il permet d'avoir de l'eau à l'état liquide et une température où la vie est possible via la photosynthèse. La terre reçoit en permanence une puissance de $1,7 \cdot 10^{17} \text{ J.s}^{-1}$, une majorité est absorbée ($1,2 \cdot 10^{17} \text{ J.s}^{-1}$), le reste est réfléchi. Sur une année, la quantité d'énergie absorbée par la Terre est $3\,850 \text{ ZJ}^{27}$ (ZJ, 10^{21} Joules) et le besoin énergétique humain est 0,5 ZJ. Le défi qui reste désormais à accomplir est de pouvoir convertir une petite fraction de l'énergie reçue en énergie stockable et réutilisable. Une voie possible est présentée dans les paragraphes suivants.

4.1.2 Panneaux Photovoltaïques

Les panneaux voltaïques ont commencé à voir le jour dans les années 90 mais leur essor s'est fait à la fin des années 2000, grâce à l'augmentation conséquente de leur rendement et la diminution de leur coût. Avec un rendement de conversion énergétique de l'ordre de 17 %, un panneau solaire bien éclairé en Europe (puissance reçue de l'ordre de 1 kW/m^2) délivre une puissance électrique de 170 W/m^2 . Cependant, un panneau solaire n'est que très peu « bien éclairé »... Au cours d'une même journée, la position du soleil et la couverture nuageuse évoluent. L'alternance jour/nuit ainsi que la saisonnalité conduisent à considérer, en Europe, une capacité de production proche de 160 kWh/an/m^2 . Ainsi, pour couvrir les besoins énergétiques de la France, il faudrait développer un parc de 3100 km^2 .

Par essence, les panneaux photovoltaïques fournissent de l'électricité au réseau électrique par intermittence (jour / nuit ; ensoleillé / nuageux) ; afin de fournir un débit en adéquation avec la demande, il est nécessaire de pouvoir stocker une partie de l'énergie électrique produite sous ensoleillement intense. Plusieurs solutions existent :

- Mécaniques (station de transfert d'énergie par pompage d'un volume d'eau entre deux réservoirs d'altitudes différentes ; stockage d'énergie par air comprimé dans des cavités souterraines ; stockage inertiel...)
- Stockage électromagnétique (supercondensateurs)
- Electrochimique (batteries électrochimiques ou stockage d'énergie grâce à l'hydrogène)

Cette dernière possibilité consiste à alimenter un électrolyseur qui utilisera l'énergie électrique pour décomposer l'eau en dioxygène et dihydrogène. Ce dernier sera comprimé, liquéfié ou stocké sous forme d'hydrure métallique.

Pour libérer cette énergie stockée chimiquement, plusieurs solutions existent également :

- Utiliser le dihydrogène dans une centrale à gaz spécialement conçue à cet effet
- Synthétiser du méthane (à partir d'oxydes de carbone et de dihydrogène) pour l'injecter dans une centrale à gaz classique
- Alimenter une pile à combustible

Il faut garder à l'esprit que chacun de ces étages de conversion (énergie solaire → énergie électrique → énergie chimique (stockage) → énergie électrique → énergie mécanique) a un rendement limité ($0,2 < \eta < 0,8$) et que le rendement global est le produit de ces rendements d'étapes... Toute suppression d'étape est donc hautement recherchée : c'est pourquoi la production directe de dihydrogène par photolyse de l'eau à la surface d'un photocatalyseur fait l'objet de recherches intensives depuis les années 70²⁸.

4.1.3 Les piles à combustible à hydrogène

Une fois l'énergie stockée sous forme de H₂, une pile à combustible peut être utilisée et va produire de l'électricité à l'aide de la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau²⁹. Dans le cas de la pile à d'hydrogène, les réactifs sont donc l'hydrogène H₂ et l'oxygène O₂ sous forme gazeuse et le produit de la réaction est uniquement de l'eau H₂O. Cette réaction nécessite également l'emploi d'un catalyseur, le platine, et d'une membrane échangeuse d'ions (ou d'un électrolyte oxyde solide) et d'électrodes. Le rendement constaté d'une pile à hydrogène peut atteindre entre 50 et 60 %.

4.1.4 Production de l'Hydrogène – Photocatalyseur

De nombreux projets utilisant l'hydrogène comme nouveau vecteur énergétique dans les voitures, bus et même trains ont vu le jour ces dernières années ; il est prédit que d'ici à 2050, 1/5 de l'énergie totale consommée utilise ce vecteur hydrogène³⁰ en combinant une source d'énergie adaptée (idéalement solaire) et un système de conversion de rendement convenable et durable.

La première méthode pour produire du dihydrogène est d'utiliser des sources fossiles (méthane, pétrole, charbon) ; ces voies (reformage du gaz naturel par de la vapeur d'eau surchauffée, gazéification du charbon de bois...) représentent aujourd'hui 94 % de la production mondiale de dihydrogène. Cette voie implique de déstocker des ressources fossiles ce qui n'est pas sans impact sur l'environnement. Une source plus écologique et quasi-inépuisable d'atomes d'hydrogène est à notre disposition : l'eau H₂O. Il est donc

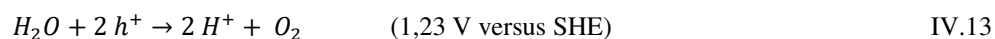
possible de stocker de l'énergie sous forme chimique (énergie de liaison) en décomposant, par électrolyse, de l'eau en dioxygène et dihydrogène. Le coût actuel de cette voie (qui nécessite tout d'abord de produire du courant) conduit à une utilisation limitée (1% du dihydrogène produit en France).

L'option en voie de développement est un procédé « one-shot » ne nécessitant pas la production d'électricité préalablement à la production du vecteur hydrogène : la photocatalyse. La dissociation de l'eau (H₂O) en dihydrogène H₂ et dioxygène O₂ sous une irradiation de photons est possible au contact direct d'un matériau photoactif appelé photocatalyseur. C'est un matériau semi-conducteur permettant la réalisation la photocatalyse de l'eau modélisable en plusieurs étapes :

- 1) Absorption d'un photon par le photocatalyseur permettant la création d'une paire électron-trou
- 2) Migration des électrons et des trous vers les sites réactionnels de surfaces (contact avec l'eau / présence de co-catalyseurs ou de molécules pièges adsorbées et réactives)
- 3) Formation de dihydrogène par réduction des protons H⁺ avec les électrons photo-générés :



- 4) Formation de dioxygène par oxydation de l'eau par les trous photo-générés :



- 5) Libération et séparation des espèces formées

Il est énergétiquement nécessaire que le semi-conducteur possède une bande de conduction positionnée négativement par rapport au potentiel de réduction de l'eau et une bande de valence positionnée positivement par rapport au potentiel d'oxydation de l'eau³¹ (Figure IV-40). Il est cinétiquement nécessaire (surtension) que la largeur du band-gap soit nettement supérieure à 1,23 eV (énergie associée à différence de potentiel entre les couples de l'eau). Par ailleurs, si l'on souhaite convertir des photons du domaine du visible, il est indispensable que le photocatalyseur absorbe des photons d'énergie inférieure à 3,1 eV. On voit alors que les matériaux candidats à la photocatalyse devront présenter une structure de bande à la fois bien positionnée et une largeur de bande interdite comprise entre 2 et 3 eV.

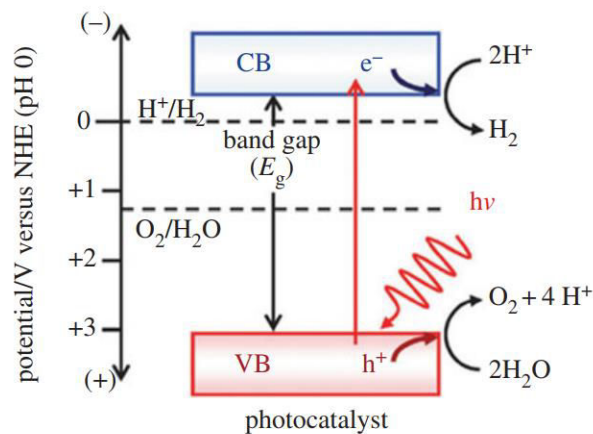


Figure IV-40 : Processus de décomposition de l'eau à l'aide d'un seul semi-conducteur photoactif

4.1.5 Modèle d'étude de la photocatalyse : les films minces

L'objectif de notre étude est de sonder le potentiel de l'oxynitride SrTaO₂N et de mesurer quelques-unes de ses caractéristiques intrinsèques pour alimenter un modèle qui permettra de comprendre les phénomènes physiques responsable d'un comportement photocatalytique. Les matériaux ont été étudiés sous la forme film mince non composite afin de pouvoir évaluer plus facilement un photocourant. Il est important de noter que les meilleurs résultats de photocatalyse sont obtenus actuellement sur des systèmes plus complexes (Figure IV-41) faisant intervenir des surfaces spécifiques élevées, une augmentation de l'absorption de la lumière à l'aide de pigments additionnels, une meilleure exposition des facettes, des phases mixtes incluant des co-catalyseurs, etc... Dans notre cas, le premier objectif de l'étude n'est pas la performance mais la détermination des propriétés et verrous induits par le matériau photocatalyseur, ici SrTaO₂N.

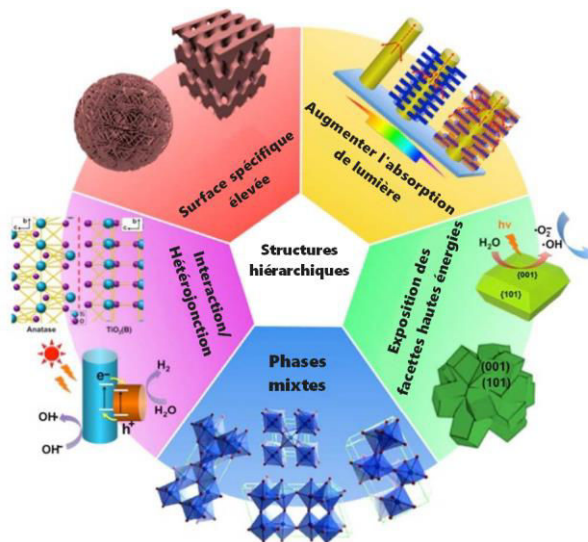


Figure IV-41 : Schéma de principe de photocatalyseurs structurés hiérarchisés selon leurs fonctions. « Adaptée de la Ref³² »

Le fonctionnement d'un système photocatalytique peut être schématisé comme une combinaison de 6 rouages (Figure IV-42) comprenant :

- (1) L'absorption de photons par le photocatalyseur et création de la paire électron e^- / trou h^+ pouvant être caractérisées par des mesures optiques afin de déterminer le band gap
- (2) Séparation des excitons : caractérisée par la constante diélectrique du milieu et l'énergie de liaison, notée R_{ex} (Energie nécessaire pour séparer e^- et h^+)
- (3) Diffusion des porteurs de charge : associable à des mesures de temps de vie, mobilité, concentration et longueur de diffusion (L)
- (4) Transport des porteurs vers les sites catalytiques de surface : impacté par la conductivité du milieu, la densité de charge en surface (mesure de potentiels de surface) et le niveau d'énergie des porteurs
- (5) Efficacité catalytique : associé à une énergie d'activation
- (6) Transfert de masse : lié à la capacité de la solution aqueuse à désencombrer la surface catalytique des produits formés (mesure de coefficient de diffusion)

Pour espérer réaliser la photocatalyse de l'eau, il est nécessaire que tous les rouages fonctionnent (Figure IV-42) ; la vitesse résultante sera dépendante du rouage le plus lent et c'est donc celui-là qu'il faudra optimiser en premier.

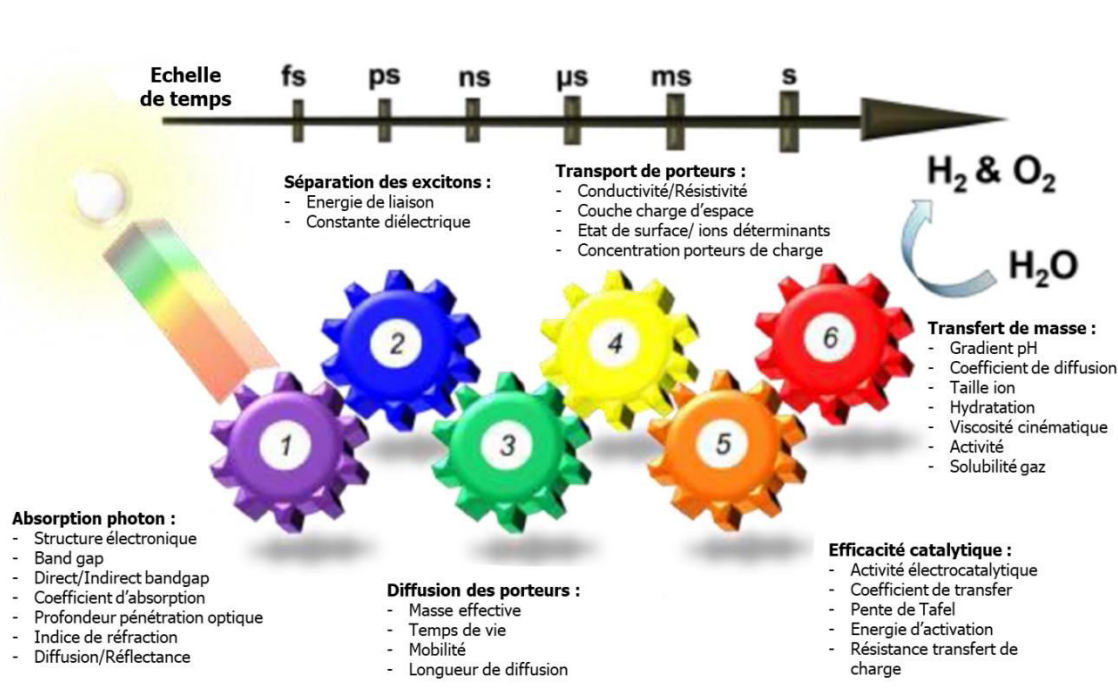


Figure IV-42 : Paramètres associés à la photocatalyse. La dissociation de l'eau est possible que si les rendements des six engrenages décrits sur le schéma sont élevés. Les différentes échelles de temps des réactions sont également affichées. « Adaptée de la Ref³³ »

La Figure IV-43 schématise les niveaux atomiques de différents semi-conducteurs ainsi que les band gap associés. Pour que cette étape du processus (1) fonctionne, il est nécessaire que les bandes de valence et de conduction se positionnent de part et d'autre des potentiels redox de l'eau. Par ailleurs un band gap étroit permet d'absorber un nombre de photons plus important mais conduit à des excitons (h^+ et e^-) trop près en énergie des niveaux requis pour une réaction de photolyse efficace. Le composé SrTaO₂N est un oxynitride de structure de bande comparable à TaON^{34,35} et LaTiO₂N^{36,37} ; un band-gap de 2,4 eV s'ouvre entre le haut de la bande valence à caractère N_{2p} et le bas la bande de conduction essentiellement formée des orbitales 5d du tantale. Il apparaît donc adapté à la photocatalyse d'un point de vue de sa structure électronique et de ses performances optiques.

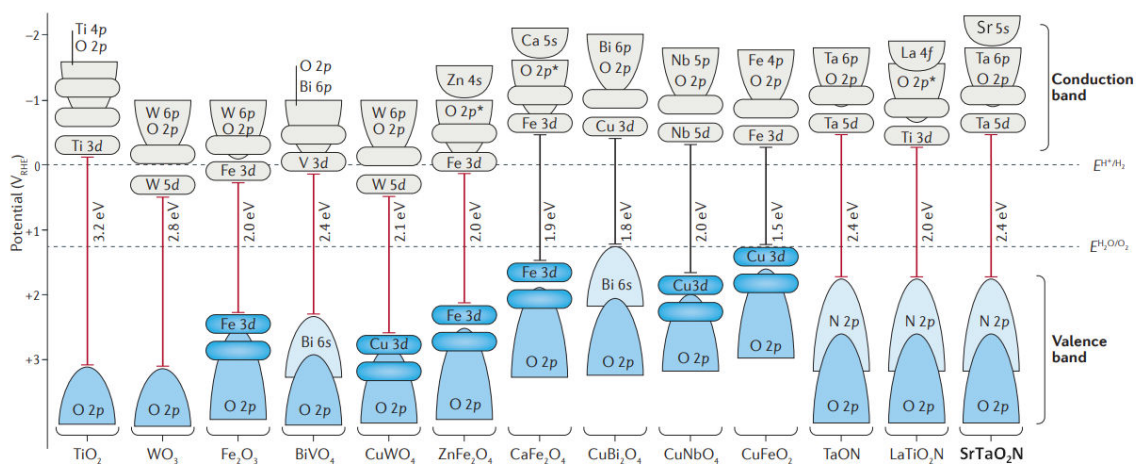


Figure IV-43 : Contribution des états des cations métalliques et des anions d'oxygène aux bandes de conduction et de valence. L'énergie du band gap (rouge pour n-type, noir pour p-type) est indiquée par rapport à l'électrode à hydrogène réversible et les niveaux d'énergie redox de l'eau. « Adaptée de la Ref³⁸ »

4.2 Mesures photocatalytiques à l'aide des films STON

4.2.1 Mesures de la voltampérométrie par balayage linéaire (LSV)

Le but de cette mesure est de déterminer à partir de quelle tension le photocatalyseur (film SrTaO₂N) permet l'oxydation de l'eau. Des études précédentes³⁹, nous avait montré qu'un autre composé oxynitride perovskite (LaTiO₂N) ne fonctionnait exclusivement que sur la demi-équation d'oxydation de l'eau. Pour effectuer cette mesure, trois électrodes sont utilisées : une électrode de travail qui est le film étudié (WE), une contre-électrode en platine (CE) et une électrode de référence (Ag/AgCl/Sat KCl) avec un potentiel standard de 0,198 V. Afin de faciliter la réaction d'oxydation, deux électrolytes ont été utilisés : NaOH (0,1 M, pH = 13) et Na₂SO₃ (1 M, pH = 9,5). Les différents potentiels mesurés par rapport à l'électrode d'argent ($E_{Ag/AgCl}$), seront exprimés par rapport au potentiel de

l'électrode réversible à hydrogène (RHE) suivant l'équation de Nernst (IV.14) afin de les rendre comparables quel que soit le pH :

$$E(RHE) = E_{Ag/AgCl} + E^{\circ}_{Ag/AgCl} + 0,059 \cdot pH \quad IV.14$$

La cellule de mesure (Figure IV-44.a) a une contenance de 100 mL et une fenêtre plate en pyrex afin de permettre l'irradiation. Cette dernière est effectuée sous un simulateur solaire ($300 < \lambda < 800$ nm) d'une puissance de 100 mW.cm^{-2} simulant un ensoleillement maximal. L'irradiation est entrecoupée à l'aide d'un cache mécanique avec une fréquence de 0,11 Hz (ouvert pour 4,5 s – fermé pour 4,5 s), afin de révéler l'influence de l'irradiation sur l'échantillon.

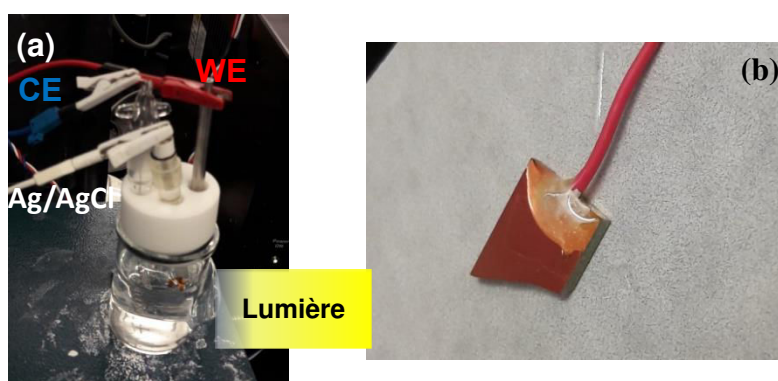


Figure IV-44 : (a) Cellule de mesure avec les électrodes ; (b) Electrode de travail

Les électrodes de travail (films) ont pu être préparées de deux manières différentes : soit en réalisant un contact mécanique entre une tige métallique et la zone métallique du film puis en protégeant cette zone avec un ruban de téflon, soit en venant souder un film de cuivre avec de l'indium à la zone métallique du film (Figure IV-44.b). La protection des surfaces métalliques est importante pour éviter l'oxydation du métal et les courants de fuite.

L'analyse consiste ensuite à mesurer l'évolution de la densité de photocourant en fonction du potentiel appliqué à l'échantillon à une fréquence d'intermittence (éclairage/obscurité) de la lumière constante. Les mesures permettent ensuite de déterminer le type de semi-conducteur (type n ou p), le potentiel de bande plate et la concentration en porteurs majoritaires.

De manière générale, nos mesures confirment bien l'activité photocatalytique des films minces oxynitrides et montrent des densités de courant faibles pour une tension de 0 V vs RHE, mais totalement comparables aux performances précédemment reportées sur d'autres films oxynitrides³⁹⁻⁴¹ dans les mêmes conditions (absence de co-catalyseurs ou de couple oxydo-réducteur sacrificiel dans le milieu réactionnel). Toutefois, aux potentiels élevés, les films semblent souffrir d'un manque de stabilité. Par exemple, les densités de courant des mesures LSV du film *STN-50*, d'épaisseur 300 nm (Figure IV-45) diminuent d'une mesure à

l'autre. Ce phénomène peut être induit par une modification de notre film (état de surface, création de défaut devenant des sites de recombinaison, etc.) dans le milieu de mesure.

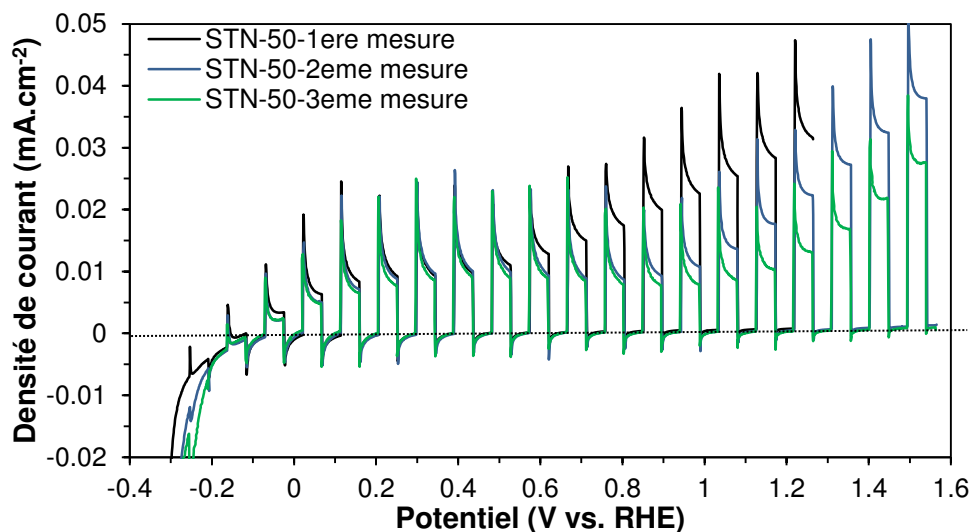


Figure IV-45 : Mesures LSV du film STN-50 (déposé sur Tantale). Electrolyte : NaOH (pH 13). Electrode référence : Ag/AgCl. CE : Platine. Lampe : 100 mW.cm⁻²

Les mesures LSV des films déposés sur substrat FTO à 600°C sont présentées Figure IV-46. Les films d'épaisseurs 200 et 400 nm ont des réponses similaires, avec un potentiel d'oxydation $\sim 0,5$ V/RHE et des densités de courant extrêmement faibles, ~ 1 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ (à 1 V/RHE). Les densités de courant visées lors de cette étude sont de l'ordre de 100 à 500 $\mu\text{A.cm}^{-2}$, soit plus de 100 fois supérieures à celles obtenues. Concernant le film d'épaisseur 800 nm, l'activité photocatalytique est à peine décelable. En effet, à trop forte épaisseur, il est possible que le film ne permette plus aux porteurs photogénérés en surface (e^- dans ce cas) d'atteindre le collecteur conducteur sur la face arrière dans des proportions suffisantes.

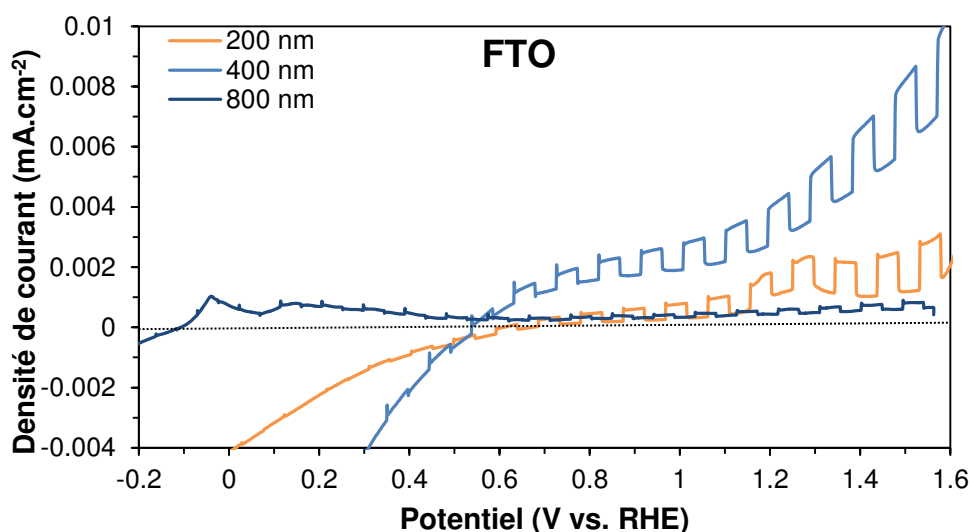


Figure IV-46 : Mesures LSV des films déposés sur FTO à $T_s = 600^\circ\text{C}$. Electrolyte : NaOH (pH 13). Electrode référence : Ag/AgCl. CE : Platine. Lampe : 100 mW.cm⁻²

Pour les films déposés sur substrat Au/Ti/FG, les densités de courant (Figure IV-47) sont très différentes entre le film de 200 nm ($3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) et celui de 400 nm ($40 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) à un potentiel de 1 V/RHE. De plus, sur le film de 400 nm, d'autres phénomènes semblent apparaître, la courbe ne suivant pas la ligne de base. Malgré des densités de courant légèrement supérieures à celles obtenues sur FTO, notamment pour la plus forte épaisseur, elles restent en deçà de nos attentes au regard de l'application visée.

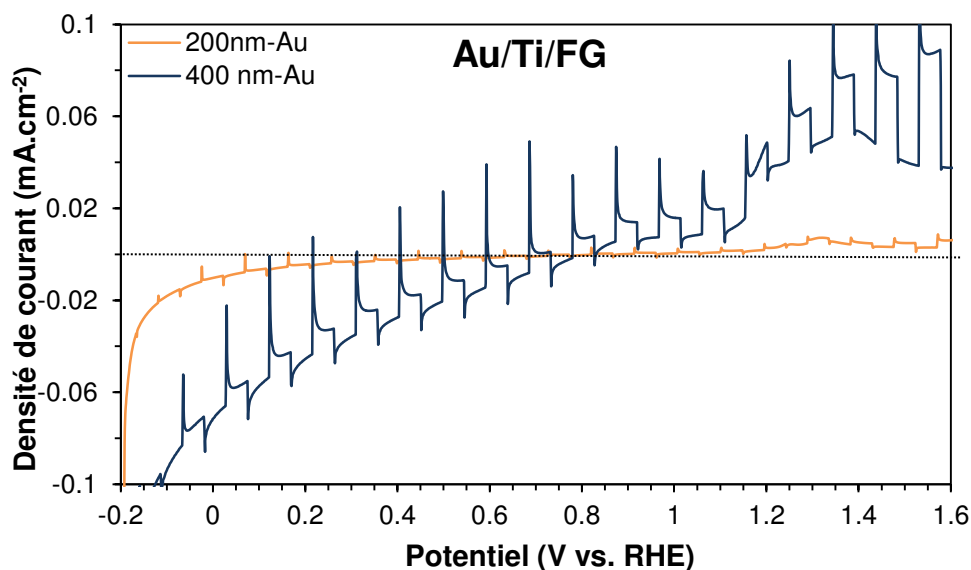


Figure IV-47 : Mesures LSV des films déposés sur Au/Ti/FG. Electrolyte : NaOH (pH 13). Electrode référence : Ag/AgCl. CE : Platine. Lampe : $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

En revanche, pour les films déposés sur substrat métallique Tantale (Figure IV-48), les potentiels d'oxydation apparaissent à des valeurs plus faibles ($\sim 0 \text{ V/RHE}$), les pics de densité de courant sont mieux définis et atteignent des valeurs intéressantes, $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le film d'épaisseur 400 nm et $25 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour celui de 200 nm (à 1 V/RHE). Il faut garder à l'esprit qu'il s'agit de la réponse du matériau en l'absence de co-catalyseur. A titre de comparaison, lors d'une étude précédente³⁹ sur des films minces de composition LaTiO_2N , nous avons montré, dans des conditions de mesures électrochimiques comparables, que l'action conjuguée de l'oxyde d'iridium (IrO_2), déposé par imprégnation, augmentait d'un facteur 16 la densité de courant mesurée passant ainsi de 5 à $80 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Sur la base de ces premiers résultats obtenus sur Tantale, l'étude de l'impact d'un co-catalyseur est à poursuivre. Les premiers essais (imprégnation à l'aide d'un co-catalyseur NiFeO) ne se sont pas avérés efficaces.

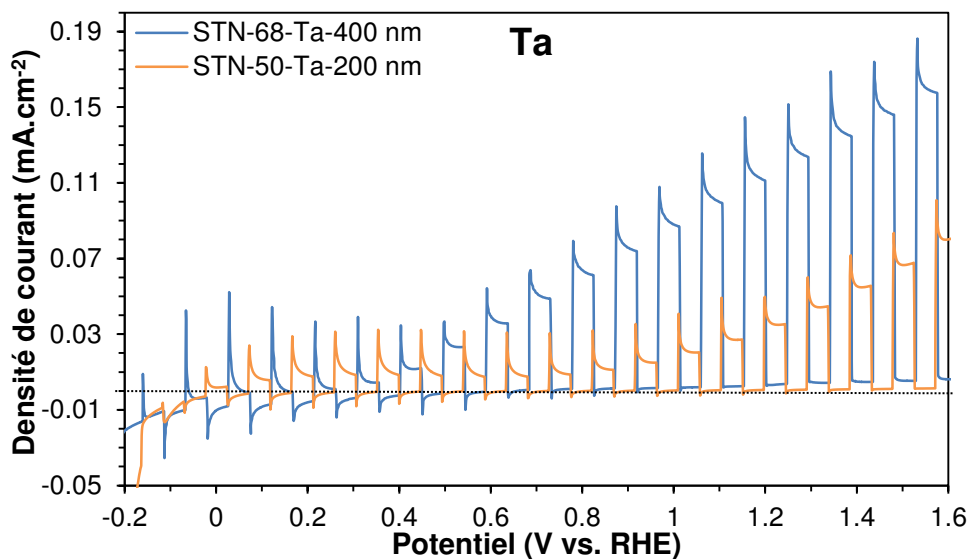


Figure IV-48: Mesures LSV des films déposés sur Tantale. Electrolyte : NaOH (pH 13). Electrode référence : Ag/AgCl. CE : Platine. Lampe : 100 mW.cm⁻²

Sur les différentes séries mesurées, on remarque que les films possédant une épaisseur voisine de 400 nm ont les meilleures réponses, quel que soit le substrat. Les mesures effectuées sur les films déposés sur FTO sont celles ayant présenté les moins bons résultats ; ceci peut être lié au substrat, mais également à la température de dépôt qui était $T_S = 600^\circ\text{C}$ contrairement aux autres films qui ont été déposés à $T_S = 800^\circ\text{C}$. Sur Ta, la réponse plus élevée peut également être liée à la présence de TaN texturé comme mis en évidence par DRX (Figure IV-25).

4.2.2 Analyse des durées de vie

L'étude des durées de vie des porteurs de charges a été effectuée par spectroscopie pompe-sonde femtoseconde (*Femtosecond Pump-probe Spectroscopy*, Annexe 8), avec l'appui du Dr. A. Ziani (KAUST). L'analyse des transitions des porteurs de charges (*transient absorption (TA)*) dans les échantillons a été réalisée en excitant les films par un faisceau laser à 320 nm, (énergie supérieur au band gap). Les spectres TA du film STON déposé sur verre (FG) de 100 nm d'épaisseur sont présentés (Figure IV-49.a), dans la gamme 400-600 nm correspondant à la zone d'absorption de notre matériau. Elle montre le changement d'absorption des transitions de charge en fonction des délais différents. Le signal d'absorption n'est acquis que lorsque le signal sonde est en retard par rapport au signal de la pompe. La Figure IV-49.b a pu être tracée pour le signal d'absorption à 580 nm pour trois films d'épaisseur différente. Après traitement des courbes, les durées de vie des transitions et leurs proportions ont pu être déterminées et reportées dans le tableau (Figure IV-49.c). Majoritairement, les durées de vie sont faibles pour les trois films (plus de 50 % sont

inférieures à 1 ps). Cependant pour l'échantillon d'épaisseur 400 nm, on observe que 16 % des transitions « vivent » plus de 1,2 ns, alors que les films d'épaisseur plus faible, 100 et 200 nm, cette proportion diminue sensiblement ($\tau = 1,5$ ns (3,7 %) et $\tau = 1,2$ ns (4,2 %), respectivement). Ceci peut être corrélé à la qualité de cristallisation du film d'épaisseur 400 nm.

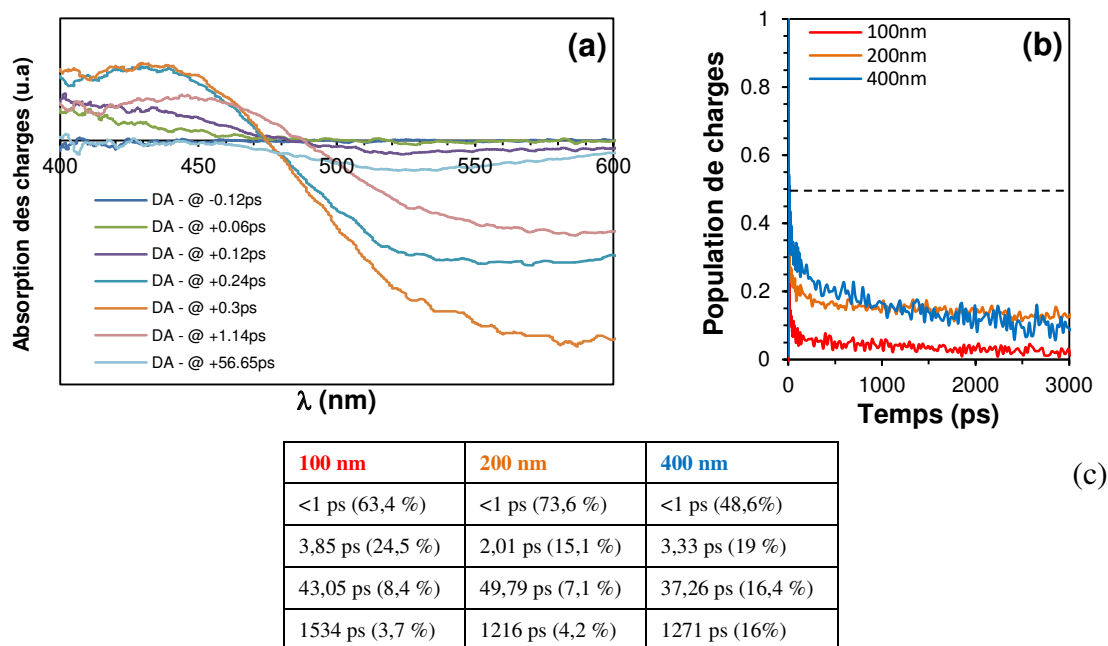


Figure IV-49 : (a) Spectres d'absorption de transition du film STON à 100 nm excité par un laser 320 nm à 13 mJ.cm^{-2} , (b) Analyse des durées de vie des charges à 580 nm avec une excitation à 320 nm sur une durée de 3000 ps, (c) Proportions des durées de vie des charges.

4.3 Conclusion

Les mesures LSV des différents films ont permis de relever des différences entre les substrats utilisés, des densités de courants plus faibles ont été mesurées sur FTO ($\approx 1 \mu\text{A.cm}^{-2}$, à 1 V/RHE) pouvant être liées à la faible température de dépôt (600°C). La plus haute valeur mesurée est de ($100 \mu\text{A.cm}^{-2}$, à 1 V/RHE) pour un film de 400 nm déposé sur tantale ; néanmoins ce film présente la particularité d'être également composé de la phase TaN. Cette valeur obtenue sans co-catalyseur et sans composé sacrificiel est comparable aux valeurs obtenues dans la littérature sur films minces oxynitures perovskites^{39,40} et semiconducteur⁴¹. Une des perspectives de cette étude serait ainsi d'intégrer au processus de dépôt, une dernière étape qui consisterait à déposer un co-catalyseur à la surface du film dans l'optique d'améliorer la réponse photocatalytique. Des mesures pour la détermination de la longueur de diffusion des porteurs et de leur mobilité sont également à envisager.

5 CONCLUSION

Les résultats de la littérature ont montré des permittivités très élevées, notamment à basse fréquence, pour les composés oxynitrides perovskites, ainsi qu'un comportement ferroélectrique local. Dans cette optique, des films oxynitrides STLTON ont été déposés par pulvérisation cathodique sous Ar + N₂ à partir d'une cible oxyde STLTO. Des dépôts homogènes et stœchiométriques isotypes à SrTaO₂N ont pu être obtenus en utilisant un %N₂ = 25 sous une puissance P_{RF} = 90 W et à une température T_S = 800°C. Contrairement aux films oxydes, les films oxynitrides arborent bien la composition souhaitée avec un ratio Sr/Ta = 1. Ces films cristallisent selon la famille de plan (00ℓ). Dans la gamme 1 – 100 kHz, leurs permittivités sont élevées (500 - 2765) ainsi que les tangentes de pertes (0,8 - 2). Contrairement aux films oxydes STLTO, les films oxynitrides STLTON ne possèdent pas d'accordabilité en champ. Afin de contourner la difficulté de déposer des films oxydes stœchiométriques par pulvérisation cathodique, des films oxynitrides ont été recuits sous air à des températures comprises entre 450 et 1000°C. Afin de réaliser l'oxydation du film sans le dégrader, une température T_R = 600°C optimale a été déterminée. Pour ces films qui contiennent encore de l'azote et qui pourraient correspondre à des phases intermédiaires, la permittivité après recuit reste élevée avec des pertes abaissées et l'existence d'une accordabilité, cependant limitée en tension.

Une seconde étude sur les films oxynitrides SrTaO₂N a été réalisée en utilisant cette fois-ci une cible oxynitride et en utilisant différents types de substrats. Les mesures EDS ont montré que tous les films possédaient bien la stœchiométrie désirée et les analyses DRX ont permis de mettre en évidence l'influence du substrat sur l'orientation du film via le calcul du facteur de Lotgering. L'impact de la température de substrat, du pourcentage d'azote et de l'épaisseur du film ont pu être étudiés.

L'étude photocatalytique des films SrTaO₂N a permis d'observer l'influence du type de substrat sur les photocourants produits sous irradiation visible. La possibilité de réaliser des films cristallisés à faible température sur substrat FTO est encourageante, mais les densités de courant sont faibles ; sur substrat métallique (Ta), les valeurs sont plus élevées (100 μA.cm⁻²) avec un photocourant positif à 1 V vs. RHE. Ces résultats nous encouragent à poursuivre l'étude de l'influence d'un co-catalyseur afin d'atteindre les densités de courant suffisantes pour l'application. Par ailleurs, les mesures de durée de vie seront à compléter par des mesures de concentrations et de mobilités des porteurs pour mieux comprendre cette étape clé du processus.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Haydoura, M. Caractérisation Diélectrique Basses et Hautes Fréquences de Céramiques et Films Minces Ferroélectriques Pour Applications En Électronique et Télécommunication; Master 2 Recherche Physique et Instrumentation; Université de Bretagne Occidentale, 2018.
- (2) Shah, H. N.; Jayaganthan, R.; Kaur, D.; Chandra, R. Influence of Sputtering Parameters and Nitrogen on the Microstructure of Chromium Nitride Thin Films Deposited on Steel Substrate by Direct-Current Reactive Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films* **2010**, 518 (20), 5762–5768.
- (3) Sproul, W. D.; Rudnik, P. J.; Graham, M. E. The Effect of N₂ Partial Pressure, Deposition Rate and Substrate Bias Potential on the Hardness and Texture of Reactively Sputtered TiN Coatings. *Surface and Coatings Technology* **1989**, 39–40, 355–363.
- (4) Lee, W.-H.; Lin, J.-C.; Lee, C. Characterization of Tantalum Nitride Films Deposited by Reactive Sputtering of Ta in N₂/Ar Gas Mixtures. *Materials Chemistry and Physics* **2001**, 68 (1), 266–271.
- (5) Yamasita, D.; Takata, T.; Hara, M.; Kondo, J. N.; Domen, K. Recent Progress of Visible-Light-Driven Heterogeneous Photocatalysts for Overall Water Splitting. *Solid State Ionics* **2004**, 172 (1), 591–595.
- (6) Kim, Y.-I. Effects of KCl Flux on the Morphology, Anion Composition, and Chromaticity of Perovskite Oxynitrides, CaTaO₂N, SrTaO₂N, and LaTaON₂. *Ceramics International* **2014**, 40 (4), 5275–5281.
- (7) Oka, D.; Hirose, Y.; Kamisaka, H.; Fukumura, T.; Sasa, K.; Ishii, S.; Matsuzaki, H.; Sato, Y.; Ikuhara, Y.; Hasegawa, T. Possible Ferroelectricity in Perovskite Oxynitride SrTaO₂N Epitaxial Thin Films. *Scientific Reports* **2014**, 4, 4987.
- (8) Le Gendre, L.; Marchand, R.; Laurent, Y. A New Class of Inorganic Compounds Containing Dinitrogen-Metal Bonds. *Journal of the European Ceramic Society* **1997**, 17 (15), 1813–1818.
- (9) Rachel, A.; Ebbinghaus, S. G.; Güngerich, M.; Klar, P. J.; Hanss, J.; Weidenkaff, A.; Reller, A. Tantalum and Niobium Perovskite Oxynitrides: Synthesis and Analysis of the Thermal Behaviour. *Thermochimica Acta* **2005**, 438 (1), 134–143.
- (10) Aguiar, R.; Logvinovich, D.; Weidenkaff, A.; Reller, A.; Ebbinghaus, S. G. Thermal Oxidation of Oxynitride Perovskites in Different Atmospheres. *Thermochimica Acta* **2008**, 471 (1–2), 55–60.
- (11) Tessier, F.; Le Gendre, L.; Chevire, F.; Marchand, R.; Navrotsky, A. Thermochemistry of a New Class of Materials Containing Dinitrogen Pairs in an Oxide Matrix. *Chemistry of Materials* **2005**, 17 (13), 3570–3574.
- (12) Le Gendre, L.; Marchand, R.; Piriou, B. Raman Scattering Investigations of Dinitrogen Entities in Oxidized LaTiO₂N Perovskite. *European journal of solid state and inorganic chemistry* **1997**, 34 (9), 973–982.
- (13) Kudo, A.; Kato, H.; Nakagawa, S. Water Splitting into H₂ and O₂ on New Sr₂M₂O₇ (M = Nb and Ta) Photocatalysts with Layered Perovskite Structures: Factors Affecting the Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104 (3), 571–575.
- (14) Chevaucherie, M.; Le Paven, C.; Marlec, F. Étude de La Nitruration Post-Dépôt de Couches Oxydes et Oxynitrides Diélectriques; Rapport de stage Master 1; Université Rennes 1, 2016.
- (15) Gordon, R. G. Criteria for Choosing Transparent Conductors. *MRS Bulletin* **2000**, 25 (8), 52–57.

- (16) Furushima, R.; Tanaka, S.; Kato, Z.; Uematsu, K. Orientation Distribution–Lotgering Factor Relationship in a Polycrystalline Material—as an Example of Bismuth Titanate Prepared by a Magnetic Field. *J. Ceram. Soc. Japan* **2010**, 118 (1382), 921–926.
- (17) Lotgering, F. K. Topotactical Reactions with Ferrimagnetic Oxides Having Hexagonal Crystal Structures—I. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1959**, 9 (2), 113–123.
- (18) Zaman, A.; Meletis, E.; Zaman, A.; Meletis, E. I. Microstructure and Mechanical Properties of TaN Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering. *Coatings* **2017**, 7 (12), 209.
- (19) Lee, D.-W.; Kim, Y.-N.; Cho, M.-Y.; Ko, P.-J.; Lee, D.; Koo, S.-M.; Moon, K.-S.; Oh, J.-M. Reliability and Characteristics of Magnetron Sputter Deposited Tantalum Nitride for Thin Film Resistors. *Thin Solid Films* **2018**, 660, 688–694.
- (20) Du, X.; Wang, T.; Wang, C.; Chen, B.; Zhou, L. Microstructure and Optical Characterization of Magnetron Sputtered NbN Thin Films. *Chinese Journal of Aeronautics* **2007**, 20 (2), 140–144.
- (21) Asaoka, K.; Kuwayama, N. Temperature Dependence of Thermal Expansion Coefficient for Palladium-Based Binary Alloy. *Dent Mater J* **1990**, 9 (1), 47–57.
- (22) Cverna, F. *ASM Ready Reference: Thermal Properties of Metals*; ASM International, 2002.
- (23) Mizuno, Y.; Wagata, H.; Yubuta, K.; Zettsu, N.; Oishi, S.; Teshima, K. Flux Growth of Sr₂Ta₂O₇ Crystals and Subsequent Nitridation to Form SrTaO₂N Crystals. *CrystEngComm* **2013**, 15 (40), 8133–8138.
- (24) Kim, Y.-I.; Woodward, P. M.; Baba-Kishi, K. Z.; Tai, C. W. Characterization of the Structural, Optical, and Dielectric Properties of Oxynitride Perovskites AMO₂N (A = Ba, Sr, Ca; M = Ta, Nb). *Chem. Mater.* **2004**, 16 (7), 1267–1276.
- (25) Trapalis, A.; Heffernan, J.; Farrer, I.; Sharman, J.; Kean, A. Structural, Electrical, and Optical Characterization of as Grown and Oxidized Zinc Nitride Thin Films. *Journal of Applied Physics* **2016**, 120 (20), 205102.
- (26) Bécu, S. Etude des non-linéarités de permittivité de diélectriques utilisés en microélectronique. Application aux capacités MIM. phdthesis, Université de Provence - Aix-Marseille I, 2006.
- (27) Saha, P. *Modern Climatology*; Allied Publishers, 2012.
- (28) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, 238 (5358), 37–38.
- (29) Besson, A. Etude de polymères pour l'utilisation en membranes de piles à combustible. phdthesis, Université de Grenoble, 2014.
- (30) Les transports à hydrogène frémissent en France <https://www.romandie.com/news/Les-transports-a-hydrogene-fremissent-en-France/862824.rom>.
- (31) Rao, C. N. R.; Lingampalli, S. R.; Dey, S.; Roy, A. Solar Photochemical and Thermochemical Splitting of Water. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2016**, 374 (2061), 20150088.
- (32) Gao, M.; Zhu, L.; Ong, W. L.; Wang, J.; Ho, G. W. Structural Design of TiO₂-Based Photocatalyst for H₂ Production and Degradation Applications. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5 (10), 4703–4726.
- (33) Takanabe, K. Photocatalytic Water Splitting: Quantitative Approaches toward Photocatalyst by Design. *ACS Catal.* **2017**, 7 (11), 8006–8022.
- (34) Xiao, M.; Wang, S.; Thaweesak, S.; Luo, B.; Wang, L. Tantalum (Oxy)Nitride: Narrow Bandgap Photocatalysts for Solar Hydrogen Generation. *Engineering* **2017**, 3 (3), 365–378.

- (35) Takata, T.; Hitoki, G.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Kobayashi, H.; Domen, K. Visible-Light-Driven Photocatalytic Behavior of Tantalum-Oxynitride and Nitride. *Research on Chemical Intermediates* **2007**, 33 (1–2), 13–25.
- (36) Maegli, A. E.; Otal, E. H.; Hisatomi, T.; Yoon, S.; Leroy, C. M.; Schäuble, N.; Lu, Y.; Grätzel, M.; Weidenkaff, A. Perovskite-Type LaTiO₂N Oxynitrides for Solar Water Splitting: Influence of the Synthesis Conditions. *Energy Procedia* **2012**, 22, 61–66.
- (37) Matsukawa, M.; Ishikawa, R.; Hisatomi, T.; Moriya, Y.; Shibata, N.; Kubota, J.; Ikuhara, Y.; Domen, K. Enhancing Photocatalytic Activity of LaTiO₂N by Removal of Surface Reconstruction Layer. *Nano Lett.* **2014**, 14 (2), 1038–1041.
- (38) Sivula, K.; Krol, R. van de. Semiconducting Materials for Photoelectrochemical Energy Conversion. *Nature Reviews Materials* **2016**, 1 (2), 15010.
- (39) Le Paven-Thivet, C.; Ishikawa, A.; Ziani, A.; Le Gendre, L.; Yoshida, M.; Kubota, J.; Tessier, F.; Domen, K. Photoelectrochemical Properties of Crystalline Perovskite Lanthanum Titanium Oxynitride Films under Visible Light. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113 (15), 6156–6162.
- (40) Nishimura, N.; Raphael, B.; Maeda, K.; Le Gendre, L.; Abe, R.; Kubota, J.; Domen, K. Effect of TiCl₄ Treatment on the Photoelectrochemical Properties of LaTiO₂N Electrodes for Water Splitting under Visible Light. *Thin Solid Films* **2010**, 518 (20), 5855–5859.
- (41) Menon, S. S.; Bhalerao, G.; Gupta, B.; Baskar, K.; Singh, S. Development of Zn_{1-x-y}Ga_xCo_yO_{1-z}N_z as a Non-Oxide Semiconductor Material with Visible Light Photoelectrochemical Activity. *Vacuum* **2018**, 154, 296–301.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Conclusion et Perspectives

Mon travail de thèse a porté sur la recherche de nouveaux matériaux agiles dans la perspective de les intégrer dans des dispositifs hyperfréquences reconfigurables et/ou miniatures. Je me suis intéressé aux matériaux ferroélectriques dont la permittivité peut être modulée par application d'un champ électrique et qui pourra agir sur la fréquence de fonctionnement d'une antenne, par exemple.

Mon étude a porté sur la combinaison de deux perovskites ferroélectriques ayant des températures de Curie (T_C) très différentes : l'une très basse ($\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $T_C = -107^\circ\text{C}$) et l'autre très haute ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $T_C = 1461^\circ\text{C}$). Mon but était de combiner ces deux phases pour moduler la T_C et la rendre proche de la température ambiante pour bénéficier de valeurs de permittivité et d'accordabilité élevées. Cette étude exploratoire avait donc pour but de synthétiser et de caractériser les composés $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ notés STLTO.

J'ai tout d'abord entrepris de synthétiser les matériaux STLTO sous forme de poudres et de céramiques. A partir des travaux de Nanamatsu publiés en 1974, et afin d'obtenir des T_C proches de l'ambiante, j'ai restreint mon étude aux compositions $x \in [0 ; 5]$. La synthèse des poudres a été réalisée par réaction de type solide-solide à une température de 1400°C sous air. Les composés obtenus sont purs, cristallisant dans une maille isotype à $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. L'affinement par la méthode de Rietveld a permis de confirmer que les matériaux répondaient au critère d'existence d'une solution solide : la variation linéaire de leurs paramètres de maille. Des céramiques ont ensuite été réalisées par compactage à froid des poudres des différentes compositions puis par frittage à 1500°C sous air, permettant d'obtenir des pastilles avec des densités relatives d'environ 90 % et possédant des tailles de grains proches de $3 \mu\text{m}$. Il a également été montré qu'il était nécessaire de mettre la pastille dans une bogue pendant le frittage afin de bloquer la diffusion du strontium qui engendre la formation d'une phase sous stoechiométrique $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$.

L'étude diélectrique des céramiques a montré la stabilité de leur permittivité dans le domaine de fréquences (1 – 100 kHz). Les permittivités mesurées sont comprises entre 105 et 375 avec des tangentes de pertes inférieures à 0,02. Les valeurs maximales de permittivité sont atteintes pour les compositions x comprises entre 1,65 et 2,00. Les mesures sous champ électrique ont mis en évidence une variation de la permittivité pour les compositions $x \geq 1,5$, avec des accordabilités atteignant 55 % à 3 kV/mm. Les mesures ont également révélé la variation de la permittivité avec la température ; les compositions $x \geq 1,85$ ont ainsi des valeurs de T_M supérieures à la température ambiante. Le composé à $x = 1,65$ est pratiquement à sa transition ferroélectrique – paraélectrique à température ambiante. Les mesures ferroélectriques ont mis en exergue l'ouverture des cycles P-E (polarisation-champ électrique) pour $x \geq 1,85$ avec l'existence de pics de courant correspondant aux valeurs des champs coercitifs, démontrant l'existence de courants de commutation de parois de domaines et donc du caractère ferroélectrique des matériaux STLTO.

Dans le domaine des hautes fréquences, différentes méthodes (ligne coplanaire, sondes coaxiales et cavité résonnante) ont été utilisées pour déterminer les propriétés diélectriques des céramiques. L'évolution de la permittivité en fonction de la composition x est similaire quelle que soit la méthode utilisée avec des valeurs maximales dans la gamme ($1,5 \leq x \leq 2,0$), à l'instar de ce qui avait été mis en évidence en basses fréquences.

La composition optimale $x = 1,65$ alliant une forte accordabilité à de faibles pertes diélectriques a été retenue pour le dépôt de couches minces. Les films minces ont été déposés par pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron réactive. J'ai tout d'abord confectionné la cible de pulvérisation $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{0,98,35}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_{1,65}$, puis j'ai procédé à une étude de l'influence de divers paramètres de dépôt (puissance radiofréquence, température de substrat, temps de dépôt, pourcentage de dioxygène) sur les caractéristiques des films.

Les analyses EDS ont montré un fort déficit en strontium avec des rapports Sr/Ta dans la gamme 0,50 - 0,56. Les diagrammes DRX ont alors été indexés selon un composé isotype à $\text{Sr}_{2,83}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ ou β' - SrTa_2O_6 , qui appartiennent tous deux à la famille des bronzes de tungstène quadratiques. La texturation des films, de type (000), dépend de la température de dépôt et de l'épaisseur des échantillons. Seuls les films cristallisés ont montré une accordabilité (jusqu'à 14 % à 800 kV/cm) avec des permittivités modérées (jusqu'à 131) et de faibles pertes (de l'ordre de $1 \cdot 10^{-2}$) à basse fréquence. Les mesures P-E n'ont pas mis en évidence le caractère ferroélectrique des films testés.

Les couches minces n'ayant pas la composition désirée mais montrant une accordabilité, j'ai procédé à l'étude de deux céramiques de composition similaire, d'une part, SrTa_2O_6 , d'autre part, $(\text{Sr},\text{La})(\text{Ta},\text{Ti})_2\text{O}_6$. Leurs permittivités sont relativement élevées, respectivement 131 et 180, mais aucune accordabilité n'a pu être enregistrée.

Afin d'augmenter la teneur en strontium dans les films minces et atteindre la composition STLTO désirée, des pastilles de poudre $\text{Sr}_{1,4}\text{Ta}_{0,6}\text{O}_{15}$ ont été disposées à la surface de la cible de pulvérisation. Malgré cet ajout, les films déposés restent déficitaires en strontium.

J'ai également étudié les composés perovskites oxynitrures $(\text{Sr},\text{Ta})(\text{La},\text{Ti})\text{O}_2\text{N}$ (STLTON) et SrTaO_2N (STON). Cette étude a été motivée par nos travaux antérieurs et les résultats de la littérature montrant des permittivités élevées et une réponse ferroélectrique déterminée par PFM.

Les films STLTON ont été déposés sous gaz réactif $\text{Ar} + \text{N}_2$ à partir de la cible oxyde STLTO. Nous avons mis en évidence un pourcentage minimal $\% \text{N}_2 \geq 25$ permettant de déposer sur MgO et $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ des films non endommagés, cristallisés avec une texturation (000). Les permittivités des films varient de 500 à 2765 avec des tangentes de pertes allant de 0,8 à 2 en basses fréquences. Aucune accordabilité n'a été enregistrée ; les films, assimilables à des semi-conducteurs ne peuvent être polarisés au-delà de quelques dizaines de kV/cm .

Les films STLTON montrent des ratios Sr/Ta proches de 1 ; il a alors été envisagé de les recuire sous air pour parvenir à des films oxydes STLTO stœchiométriques. Mais le recuit de couches minces n'est pas chose aisée et un endommagement des échantillons intervient souvent avant que la réaction désirée ne soit complète. Les températures de recuit se sont échelonnées entre 450°C et 1000°C . A partir de $T_R = 550^\circ\text{C}$, on observe une décoloration des films, concomitante avec une augmentation du band gap de 2,2 eV à environ 4,5 eV. Le rapport Sr/Ta reste proche de 1 mais on note la présence d'azote dans les films jusqu'à au moins $T_R = 650^\circ\text{C}$. Les mesures diélectriques sur quelques plots montrent que le recuit entraîne une chute des pertes diélectriques avec des permittivités qui restent élevées ; une accordabilité a été mesurée, égale à 26 % à 30 kV/cm .

L'étude photocatalytique des films STON a été menée en collaboration avec l'Université KAUST en Arabie Saoudite : j'ai procédé au dépôt et à la caractérisation physico-chimique des films à l'IETR à Saint Briec et je me suis rendu en Arabie Saoudite pendant 6 semaines pour effectuer leur caractérisation photocatalytique avec l'aide du Dr. A. Ziani de l'équipe du Prof. K. Takanabe. Un grand nombre de films ont été déposés sur

plusieurs types de substrats, cette fois-ci à partir d'une cible oxynitride SrTaO_2N obtenue par nitruration de poudre $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ pendant 370 heures. Les films sont cristallisés dès $T_S = 400^\circ\text{C}$, température faible permettant d'utiliser des substrats moins résistants à la température, tels que FTO (F:SnO₂). Comme dans le cas des films STLTON, le pourcentage optimal de diazote est $\%N_2 = 25$; il permet l'obtention de films denses, avec un band gap de 2,40 eV et une signature DRX correspondant à la phase oxynitride perovskite recherchée. Les mesures de photocatalyse par LSV ont mis en évidence différentes valeurs de densité de courant fonction du substrat utilisé : $j \approx 1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour un potentiel de 1V Vs RHE pour le film déposé sur FTO, $j \approx 40 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ sur Au/Ti/FG et $j \approx 125 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ sur Ta. Ce dernier substrat mène aux valeurs les plus élevées. Des mesures par pompe-sonde femtoseconde ont montré que les films déposés sur Fused Glass présentaient des durées de vie des excitons suffisamment élevées. Ces mesures seront à compléter par une étude de la mobilité des porteurs.

En résumé, ce travail de thèse a permis l'obtention d'un nouveau matériau ferroélectrique aux propriétés très intéressantes sous forme céramique : une permittivité élevée (375), des pertes diélectriques faibles, voire très faibles sous champ ($\tan\delta < 2 \cdot 10^{-4}$, @0,2 kV/mm et 10 kHz) et une forte accordabilité (55 % @3kV/mm). Sous la forme films minces, cette étude a mis en exergue la difficulté de déposer des films stœchiométriques. Néanmoins, les films obtenus, de composition apparentée à $\text{Sr}_{2,83}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ ou β' - SrTa_2O_6 , montrent une accordabilité (14 % @800 kV/cm) alliée à des pertes faibles ($\tan\delta = 0,007$).

En ce qui concerne les perspectives à ce travail exploratoire, elles sont nombreuses et peuvent se décomposer en deux types : d'une part, les études concernant les matériaux, avec une optimisation encore possible de leurs caractéristiques diélectriques et ferroélectriques, d'autre part, les études portant sur l'intégration des matériaux dans des dispositifs hyperfréquences.

Pour la partie matériaux, nous pourrions travailler sur les deux types de mises en forme, céramiques et couches minces.

L'étude des céramiques STLTO pourrait être affinée en inspectant l'effet de la taille des grains sur les propriétés, notamment la permittivité et l'accordabilité. L'étude en température des céramiques pourrait être améliorée en utilisant un dispositif permettant de travailler à des températures inférieures à l'ambiante. Une autre piste pour améliorer les

propriétés des céramiques serait d'utiliser une méthode plus sophistiquée pour leur densification, tel que le Hot Pressing, afin d'obtenir des densités très élevées.

Pour les films, nous avons montré qu'ils n'étaient pas de la composition souhaitée ; ainsi notre étude sur céramique n'a pu être transposée à l'identique sur films minces. Dans le but de combler le déficit en strontium, une étude de l'enrichissement de la cible pourrait être réalisée, en réalisant un ajout progressif en strontium, afin d'obtenir le ratio Sr/Ta stœchiométrique. Notre étude a également montré qu'il était possible d'obtenir des films oxydes proches de la stœchiométrie en réalisant un recuit des films oxynitrides. Il serait intéressant de continuer dans cette voie, par exemple, en réalisant les recuits in-situ juste après le dépôt ; les paramètres à contrôler seraient alors le %O₂, la pression et la durée des recuits. Il sera important de bien ajuster ces paramètres ainsi que les vitesses de chauffage/refroidissement afin d'obtenir des films non craquelés et endommagés. L'utilisation d'autres types de substrat sera également possible.

Concernant les films oxynitrides, il pourrait être intéressant de procéder au dépôt d'une couche tampon de TiN qui permettrait de préserver la teneur en azote des films très minces déposés sur substrat oxyde. Ce type de dépôt a été étudié dans l'équipe par B. Messaïd et une des perspectives serait le dépôt de multicouches permettant de déposer des couches oxynitrides contraintes pour augmenter la permittivité et peut être accéder à une accordabilité de ces matériaux. Les résultats obtenus en photocatalyse (Water-splitting) sur des structures simples (SrTaO₂N / Ta) nous encouragent à poursuivre leur optimisation (choix et méthode de dépôt d'un oxyde co-catalyseur par exemple).

Pour les perspectives concernant l'intégration des matériaux dans des dispositifs hyperfréquences, l'étude de leurs propriétés diélectriques dans le domaine des hautes fréquences est un préalable indispensable. Les premières mesures sur céramiques STLTO ont montré des valeurs de permittivité modérées dans la lignée de celles obtenues en basses fréquences ; il faudra les compléter. Il faudra également pouvoir mesurer les propriétés piézoélectriques des céramiques car, à l'heure actuelle, ce domaine constitue presque l'essentiel de l'utilisation des céramiques ferroélectriques. Par ailleurs, une étude bibliographique sur l'intégration de céramiques diélectriques / ferroélectriques dans des dispositifs antennaires hyperfréquences pourra être menée, avec, à la clé, la proposition d'un ou deux démonstrateurs. Les films STLTO obtenus dans cette thèse présentent une accordabilité dans le domaine des basses fréquences ; si la caractérisation en hautes fréquences montre une accordabilité notable dans ce domaine, ils pourront faire l'étude d'une

intégration dans des antennes planaires reconfigurables. Leur niveau faible de pertes diélectriques sera leur principal atout.

Nous avons démontré le potentiel diélectrique et ferroélectrique des céramiques et films minces STLTO. Il faut maintenant continuer le travail pour les utiliser en concevant de nouvelles fonctions pour des objets nomades et communicants.

BIBLIOGRAPHIE DE L'AUTEUR

Articles dans des revues à comité de lecture

1. B. Messaïd, C. Le Paven, R. Tala-Ighil, **F. Marlec**, R. Benzerga, L. Le Gendre, F. Bensouici, « *Partial Replacement in CISE Solar Cells of the Molybdenum layer by an Epitaxial Titanium Nitride Thin Film Deposited onto MgO Substrate* », Materials Research Express, 2018, accepted
2. **F. Marlec**, C. Le Paven, F. Cheviré, L. Le Gendre, R. Benzerga B. Guiffard, T. Dufay, F. Tessier, B. Messaïd, A. Sharaiha, « *Ferroelectricity and high tunability in novel strontium and tantalum based layered perovskite materials* », Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38 (6), pp.2526-2533
3. **F. Marlec**, C. Le Paven, L. Le Gendre, R. Benzerga, F. Cheviré, F. Tessier, F. Gam, A. Sharaiha, « *Deposition and dielectric study as function of thickness of perovskite oxynitride SrTaO₂N thin films elaborated by reactive sputtering* », Surface and Coatings Technology, Elsevier, 2017, 324, pp.607-613
4. A. Ziani, , C. Le Paven, L. Le Gendre, **F. Marlec**, R. Benzerga F. Tessier, F. Cheviré, M.N. Hedhili, A.T. Garcia-Esparza; S. Melissen, P. Sautet, T. Le Bahers, K. Takanabe, « *Photophysical Properties of SrTaO₂N Thin Films and Influence of Anion Ordering: A Joint Theoretical and Experimental Investigation* », Chemistry of Materials, American Chemical Society, 2017, 29 (9), pp.3989-3998
5. C. Le Paven, R. Benzerga, A. Ferri, D. Fasquelle, V. Laur, L. Legendre, **F. Marlec**, F. Tessier, F. Cheviré, R. Desfeux, S. Saitzek, X. Castel, A. Sharaiha, « *Ferroelectric and dielectric study of strontium tantalum based perovskite oxynitride films deposited by reactive rf magnetron sputtering* », Materials Research Bulletin, Elsevier, 2017, 96 (Part 2), pp.126-132

Conférences à comité de lecture

Communications orales internationales

1. **F. Marlec**, C. Le Paven, L. Le Gendre, R. Benzerga, F. Cheviré, F. Tessier, B. Guiffard, A. Sharaiha, « *Ferroelectricity and high tunability in novel strontium and tantalum based layered perovskite materials* », Electroceramics XVI, Hasselt, Belgium, 9 - 12 July 2018

2. C. Le Paven, **F. Marlec**, M. Haydoura, R. Benzerga, L. Le Gendre, A. Sharaiha, F. Tessier, F. Chevire, R. Desfeux, S. Saitzek, A. Ferri, X. Castel, « *Dielectric properties in low and high frequencies of oxynitride perovskite compounds* », Electroceramics XVI, Hasselt, Belgium, 9 - 12 July 2018
3. B. Messaid, C. Le Paven, R. Talaighil, **F. Marlec**, R. Benzerga, L. Le Gendre, « *Effect of the substrate's temperature on the characteristics of TiN thin films deposited by reactive cathodic sputtering for solar cells applications* », ISMSD2017, 3rd International Symposium on Materials and Sustainable Development, Nov 2017, Boumerdes, Algeria
4. C. Le Paven, **F. Marlec**, R. Benzerga, L. Le Gendre, A. Ferri, D. Fasquelle, V. Laur, F. Tessier, F. Cheviré, X. Castel, A. Sharaiha, « *Microwave and radiofrequency dielectric properties of oxynitride perovskite thin films* », 9th International Symposium on Nitrides and Related Materials (ISNT2017), Aug 2017, Sapporo, Japan
5. **F. Marlec**, C. Le Paven, F. Cheviré, L. Le Gendre, R. Benzerga, B. Guiffard, T. Dufay, F. Tessier, A. Sharaiha, « *Strontium and tantalum based ferroelectric perovskite oxide materials* », Pacific Rim Conference 2017 (Pacrim12), May 2017, Waikoloa, Hawaii, United States
6. C. Le Paven, **F. Marlec**, R. Benzerga, L. Le Gendre, A. Ferri, D. Fasquelle, V. Laur, F. Tessier, F. Cheviré, X. Castel, A. Sharaiha, « *Microwave and radio-frequency dielectric properties of oxynitride perovskite thin films* », Pacific Rim Conference 2017 (Pacrim12), May 2017, Waikoloa, Hawaii, United States
7. L. Le Gendre, C. Le Paven-Thivet, **F. Marlec**, R. Benzerga, A. Ferri, D. Fasquelle, V. Laur, S. Jacq, F. Tessier, F. Cheviré, S. Saitzek, R. Desfeux, A. Sharaiha, « *Structure and electronic properties of reactively RF magnetron sputtered ABO_2N oxynitride thin films* », 6th Workshop NIMS-UR1-CNRS-SG "Materials and Sustainable development: Issues and Challenges of the 21st century, Oct 2016, Fukuoka, Japan. pp.8, Proceedings of the 6th Workshop NIMS-UR1-CNRS-SG
8. C. Le Paven, **F. Marlec**, R. Benzerga, A. Ferri, D. Fasquelle et al. « *Investigation of dielectric and ferroelectric properties of perovskite oxynitride materials* », MMA 2016 : The 9th International Conference on Microwave Materials and Their Applications, Jul 2016, Seoul, South Korea
9. C. Le Paven, R. Benzerga, L. Le Gendre, **F. Marlec**, S. Jacq, A. Ferri, D. Fasquelle, F. Tessier, F. Cheviré, S. Saitzek, R. Desfeux, A. Sharaiha, « *Synthesis and dielectric/ferroelectric properties of oxynitride perovskite thin films* », E-MRS 2016 Spring Meeting "European Material Research Society", May 2016, Lille, France

▪ Communication orale Nationale

10. **F. Marlec**, C. Le Paven, R. Benzerga, L. Le Gendre, V. Laur, A. Chevalier, B. Guiffard, T. Dufay, F. Cheviré, F. Tessier, A. Sharaiha, « *Nouvelles céramiques ferroélectriques de composition perovskite $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$: caractérisation diélectrique et ferroélectrique* », JCMM2018, 15èmes Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux, Mar 2018, Paris, France. 2018

Communications par affiche

1. M. Haydoura, R. Benzerga, **F. Marlec**, V. Laur, C. Le Paven, A. Chevallier, L. Le Gendre, F. Cheviré, F. Tessier, A. Sharaiha, « *Comparison of dielectric properties in radio-frequency and microwave ranges of ferroelectric $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}La_2Ti_2O_7)_x$ layered perovskite ceramics* », 10th International Conference of Microwave Materials and their Applications, Osaka, Japan, 1st to 4th October 2018
2. B. Messaid, R. Talaighil, C. Le Paven, **F. Marlec**, R. Benzerga V. Laur, L. Le Gendre, S. Jacq, F. Tessier, F. Cheviré, S. Saitzek, R. Desfeux, A. Sharaiha, « *Effect of the annealing atmosphere on the performance and stability of $CuInSe_2$ deposited by pyrolysis spray* », 3rd International Symposium on Materials and Sustainable Development, Nov 2017, Boumerdes, Algeria
3. **F. Marlec**, L. Le Gendre, C. Le Paven, F. Cheviré, R. Benzerga, F. Tessier, M. Chevaucherie, A. Sharaiha, « *Study of the Post-nitridation of Strontium and Tantalum Based Oxide and Oxynitride Thin Films* », 9th International Symposium on Nitrides and Related Materials (ISNT2017), Aug 2017, Sapporo, Japan
4. A. Ziani, C. Le Paven, L. Le Gendre, **F. Marlec**, R. Benzerga, F. Tessier, F. Cheviré, M.N. Hedhili, A.T. Garcia-Esparza, S. Melissen, P. Sautet, T. Le Bahers, K. Takanabe, « *A combined experimental and theoretical study of the photophysical performance of $SrTaO_2N$ thin films* », 9th International Symposium on Nitrides and Related Materials (ISNT2017), Aug 2017, Sapporo, Japan
5. **F. Marlec**, C. Le Paven, R. Benzerga, L. Le Gendre, F. Cheviré, V. Laur, B. Guiffard, T. Dufay, F. Tessier, A. Sharaiha, « *Microwave dielectric and ferroelectric properties of strontium and tantalum based ferroelectric ceramics* », Pacific Rim Conference 2017 (Pacrim12), May 2017, Waikoloa, Hawaii, United States

6. **F. Marlec**, A. Ziani, C. Le Paven, L. Le Gendre, R. Benzerga, K. Takanabe, F. Tessier, F. Cheviré, A. Sharaiha, « *Deposition and characterization of oxynitride SrTaO₂N thin films for photocatalysis application* », E-MRS 2016 Spring Meeting “European Material Research Society”, May 2016, Lille, France

Autres conférences :

1. **F. Marlec**, C. Le Paven, R. Benzerga, L. Le Gendre, F. Cheviré, V. Laur, A. Chevalier, B. Guiffard, T. Dufay, F. Tessier, B. Messaid, A. Sharaiha, « *Microwave dielectric and ferroelectric properties of strontium and tantalum based ferroelectric ceramics* », Journée Des Doctorants de l'IETR, Vannes, 2018 (Communication par affiche)
2. **F. Marlec**, C. Le Paven, F. Cheviré, L. Le Gendre, R. Benzerga, B. Guiffard, T. Dufay, V. Laur, A. Chevalier, F. Tessier, B. Messaid, A. Sharaiha, « *Elaboration of ferroelectric ceramics and thin films for miniaturized and agile antennas* », Journée Des Doctorants de l'IETR, Rennes, 2017 (Communication orale)

ANNEXES

Annexe 1 : Fiches JCPDS

Annexe 1. a : Fiche JCPDS-70-1690 du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Annexe 1. b : Fiche JCPDS-70-0248 du composé $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$

Annexe 1. c : Fiche JCPDS-72-0921 du composé $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$

Annexe 1. d : Fiche JCPDS 16-0708 du composé $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$

Annexe 1. e - Fiche JCPDS 77-2179 du composé MgO

Annexe 1. f: Fiche JCPDS-86-0179 du composé SrTiO_3

Annexe 1. g : PDF Card N°9012069 du composé $\text{Sr}_{2,83}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$

Annexe 1. h : Fiche JCPDS-79-1311 du composé SrTaO_2N

Annexe 1. i : Fiche JCPDS-49-1283 du composé TaN

Annexe 2 : Principe de la diffraction des rayons X

Annexe 3 : Epitaxie des films

Annexe 4 : Principe de la fonction Pseudo-Voigt

Annexe 5 : Microscope Electronique à Balayage

Annexe 6 : Spectrométrie Dispersive d'Energie

Annexe 7 : Principe de la mesure UV-Visible

Annexe 8 : Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde

Annexe 1 : Fiches JCPDS

Annexe 1. a : Fiche JCPDS-70-1690 du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

70-1690		Wavelength= 1.54056								C							
La ₂ Ti ₂ O ₇		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	
Lanthanum Titanium Oxide																	
Rad.: CuK α λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		6.861	40	2	0	0	31.323	5	7	1	1	11.831	1	1	1	0	
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/lor.: 3.54		13.249	4	2	1	0	32.249	415	0	0	2	13.747	101	4	0	0	
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)		15.327	1	3	1	0	32.961	544	5	2	1	17.394	60	2	0	1	
Ref: Scheunemann, K., Mueller-Buschbaum, H., J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1879 (1975)		17.843	1	4	1	0	34.168	21	8	1	1	19.613	6	0	1	1	
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pna2 ₁ (33)		19.917	3	1	1	1	34.602	4	1	3	0	20.644	14	5	1	0	
a: 25.745 b: 7.81 c: 5.547 A: 3.2964 C: 0.7102		20.644	6	0	0	35.003	3	6	2	1	21.126	465	4	0	1	1	
α : β : γ : Z: 8 mp:		22.201	21	3	1	1	35.206	6	4	0	2	23.017	100	1	2	0	
Ref: Ibid.		24.030	18	4	1	1	36.022	3	3	3	0	25.033	2	3	2	0	
Dx: 5.784 Dm: ICSD #: 004132		26.236	106	5	1	1	37.261	25	4	3	0	26.236	6	0	1	1	
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: oP88. Mwt: 465.61. Volume[CD]: 1115.33.		26.771	26	7	1	0	38.155	5	0	3	1	27.697	415	8	0	0	0
		28.137	291	1	2	1	38.321	5	1	3	1	28.667	115	6	1	1	
		28.667	5	2	0	0	38.600	25	5	1	2	28.667	5	2	0	0	
		29.830	999*	3	2	1	38.726	12	5	3	0	29.830	999*	3	2	1	

2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	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
38.999	28	9	2	0	50.110	12	4	3	2	57.973	119	5	2	3	65.366		11	1	3
39.626	10	3	3	1	50.110		9	3	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
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	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	66.461	5	8	5	0
40.469	8	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	51.223	10	2	1	3	58.712		8	1	3	66.729		12	0	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	3	59.357	4	10	4	0	67.040		9	4	2
42.082		5	3	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
42.388	129	7	1	2	51.879	32	3	1	3	59.795	35	16	0	1	67.464	30	0	0	4
42.508	78	7	3	0	52.373	18	14	0	1	60.342	2	14	0	2	67.464		15	3	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	52.686	5	6	3	2	60.833		7	2	3					
43.684		12	1	0	52.686		5	4	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	56	12	0	1	54.344	15	7	3	2	61.617		0	5	1					
45.282		6	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	55.270		6	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	62.680	4	3	5	1					
48.166		10	0	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	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	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 1. b : Fiche JCPDS-70-0248 du composé $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$

70-0248		Wavelength= 1.54056								C		
Sr ₂ Ta ₂ O ₇		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	
Strontium Tantalum Oxide												
Rad.: CuK α λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		6.494	326	0	2	0	40.315	11	1	3	2	
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 5.01		13.00	1	0	4	0	40.811	2	1	9	1	
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)		16.872	109	0	2	1	41.338	195	0	8	2	
Ref: Ishizawa, N et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 32, 2564 (1976)		19.567	9	0	6	0	42.538	16	1	5	2	
S.G.: Orthorhombic S.G.: Cmcm (63)		20.330	370	0	4	1	42.915	1	0	12	1	
a: 3.937(6) b: 27.198(6) c: 5.692(7) A: 0.1448 C: 0.2093		22.804	305	1	1	0	43.169	6	1	11	0	
α : β : γ : Z: 4 mp:		24.632	62	1	3	0	45.707	80	1	7	2	
Ref: Ibid.		25.093	393	0	6	1	46.071	365	2	0	0	
Dx: 7.074 Dm: ICSD #: 000601		26.190	331	0	8	0	46.126	368	0	10	2	
		27.723	229	1	1	1	46.126	1	11	1	1	
		27.953	17	1	5	0	46.580	10	2	2	0	
		29.264	706	1	3	1	46.719	17	0	14	0	
		30.604	253	0	8	1	48.080	1	2	4	0	
		31.406	473	0	0	2	48.399	4	0	2	3	
		32.144	999*	0	2	2	49.282	27	1	13	0	
		32.144	*	1	5	1	49.404	34	2	2	1	
		32.904	139	0	10	0	49.537	115	0	14	1	
		34.124	1	0	4	2	49.685	303	1	9	2	
		36.079	10	1	7	1	49.857	159	0	4	3	
		36.587	45	0	10	1	50.505	3	2	6	0	
		37.275	11	0	6	2	50.841	52	2	4	1	
		37.486	131	1	9	0	51.502	8	0	12	2	
		39.165	23	1	1	2	51.997	105	1	13	1	
		39.736	10	0	12	0	52.221	55	0	6	3	

Peak height intensity, R-factor: 0.036. C.D. Cell: a=5.692, b=27.198, c=3.937, a/b=0.2093, c/b=0.1448, S.G.=Amam(63). PSC: oC44. Mwt: 649.13. Volume[CD]: 609.49.

2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
53.174	81	2	6	1	72.159	36	2	6	3	87.151		2	14	3
53.765	86	2	8	0	72.750	3	1	5	4	87.811	84	0	24	1
53.891	48	0	16	0	72.750		3	3	0	87.811		1	23	1
54.594	108	1	3	3	73.555	2	2	16	0	88.021	65	3	9	2
55.411	45	0	8	3	74.173	11	3	1	1	88.424	63	2	18	2
55.771	12	1	15	0	74.844	39	2	8	3	88.424	63	0	6	5
56.379	222	2	8	1	74.936	48	3	3	1	89.710	36	1	1	5
56.379		1	5	3	74.936	48	1	7	4	89.710		2	8	4
56.821	163	2	0	2	75.312	26	0	10	4	89.814	26	3	13	1
57.259	9	2	2	2	75.731	4	2	16	1	89.814		0	16	4
57.379	12	0	14	2	76.453	91	3	5	1					
57.768	55	2	10	0	76.535	105	1	15	3					
58.273	192	1	15	1	76.535	105	3	7	0					
58.989	3	1	7	3	77.081	4	0	22	0					
59.340	11	0	10	3	77.771	17	0	20	2					
59.614	26	1	13	2	78.026	40	1	9	4					
60.217	18	2	10	1	78.246	25	2	10	3					
60.692	3	2	6	2	78.590	5	1	19	2					
61.299	51	0	18	0	78.712	2	3	7	1					
62.435	5	2	12	0	79.225	1	0	22	1					
62.624	8	1	17	0	79.570	17	3	9	0					
63.603	93	2	8	2	79.979	42	2	18	0					
63.603		0	18	1	80.628	5	3	1	2					
63.716	50	0	16	2	81.372	2	0	18	3					
64.963	12	1	17	1	81.372		3	3	2					
65.418	21	1	15	2	81.761	1	1	11	4					
65.545	80	0	0	4	82.104	2	2	18	1					
66.441	4	1	11	3	82.104		2	16	2					
67.242	121	2	10	2	82.350	1	2	12	3					
67.707	9	2	14	0	82.520	5	1	17	3					
69.002	25	0	20	0	83.289	1	3	11	0					
69.002		2	2	3	83.815	66	2	0	4					
69.149	37	0	6	4	84.287	5	0	14	4					
69.149		0	14	3	85.075	9	3	7	2					
69.958	60	2	14	1	85.398	6	2	4	4					
70.217	38	2	4	3	85.398		3	11	1					
70.378	31	1	1	4	85.580	5	0	2	5					
70.504	62	0	18	2	85.580		0	22	2					
71.174	41	1	13	3	85.708	6	0	24	0					
71.174	41	0	20	1	85.708		1	23	0					
71.563	7	2	12	2	86.016	4	1	21	2					
71.740	21	1	17	2	86.198	8	1	13	4					
71.862	34	0	8	4	86.637	5	0	4	5					
71.979	22	3	1	0	87.014	23	2	20	0					
72.079	23	1	19	1	87.151	32	2	6	4					

Annexe 1. c : Fiche JCPDS-72-0921 du composé $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$

72-0921		Wavelength= 1.54056					C				
Sr ₂ Ta ₂ O ₇		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Strontium Tantalum Oxide											
		6.506	338	0	2	0	40.309	12	1	3	2
		13.033	1	0	4	0	40.841	2	1	9	1
		16.876	112	0	2	1	41.370	183	0	8	2
		19.602	9	0	6	0	42.540	15	1	5	2
		20.345	372	0	4	1	42.983	1	0	12	1
		22.787	309	1	1	0	43.217	7	1	11	0
		24.623	64	1	3	0	45.720	73	1	7	2
		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	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	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
Rad.: CuK α λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated											
Cut off: 17.7 Int.: Calculated l/lor.: 4.94											
Ref.: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)											
Ref.: Ishizawa, N., Marumo, F., Iwai, S.I., Acta Crystallogr., Sec. B, 37, 26 (1981)											
Sys.: Orthorhombic S.G.: Cmc2 ₁ (36)											
a: 3.94(2)	b: 27.15(3)	c: 5.692(1)	A: 0.1451	C: 0.2097							
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:							
Ref: Ibid.											
Dx: 7.081	Dm:	ICSD #: 016388									
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 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
53.758	81	2	8	0	72.143	1	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	1	19	3
57.229	9	2	2	2	75.010	0	16	3		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	20	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 1. d : Fiche JCPDS 16-0708 du composé SrTa₄O₁₁

16-0708		Wavelength= 1.54056				
SrTa ₄ O ₁₁	2 θ	Int	h	k	l	
Strontium Tantalum Oxide	8.662	10	5	1	0	
	10.159	20	6	1	0	
	11.483	10	0	0	1	
	14.390	20	8	3	0	
	16.161	40	6	3	1	
	20.352	60	12	1	0	
	22.962	100	11	8	0	
	25.955	100	5	5	2	
	28.126	60	15	2	1	
	29.159	60	14	10	0	
	29.756	100	15	6	1	
	30.807	80	12	0	2	
	32.291	100	17	5	1	
	34.882	80	1	1	3	
	37.120	10	12	12	2	
	37.441	10	8	0	3	
	37.933	80	22	3	0	
	38.609	20	18	0	2	
	40.040	60	22	4	1	
	42.401	60	12	7	3	
	46.283	80	24	12	0	
	46.788	80	20	17	1	
	49.211	80	27	9	0	
	52.228	100	30	0	0	
	52.879	60	12	6	4	


Pseudocell has a=17.53, c=3.865. Mwt: 987.41. Volume[CD]: 21378.92.



Annexe 1. e - Fiche JCPDS 77-2179 du composé MgO

77-2179		Wavelength= 1.54056				C
MgO		2 θ	Int	h	k	l
Magnesium Oxide		36.939	116	1	1	1
		42.915	999*	2	0	0
		62.307	454	2	2	0
		74.692	50	3	1	1
		78.632	110	2	2	2
Rad.: CuK α 1	λ : 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated			
Cut off: 17.7	Int.: Calculated	1/ICor.: 3.04				
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)						
Ref: Schmahl, N.G., Barthel, J., Eikerling, G.F., Z. Anorg. Allg. Chem., 332, 230 (1964)						
Sys.: Cubic	S.G.: Fm3m (225)					
a: 4.2114	b:	c:	A:	C:		
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 3.584	Dm:	ICSD #: 060492				

Peak height intensity. R-factor: 0.170. Cl Na type. PSC: cF8.
Mwt: 40.30. Volume[\AA^3]: 74.69.

 © 1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.02

Annexe 1. f: Fiche JCPDS-86-0179 du composé SrTiO₃

86-0179		Wavelength= 1.54056				C
Sr(TiO3)		2 θ	Int	h	k	l
Strontium Titanium Oxide		22.777	36	1	0	0
		32.431	999*	1	1	0
		39.998	191	1	1	1
		46.521	367	2	0	0
		52.403	19	2	1	0
		57.851	306	2	1	1
		67.903	169	2	2	0
		72.651	10	2	2	1
		77.279	106	3	1	0
		81.822	36	3	1	1
		86.316	47	2	2	2
Rad.: CuK α λ : 1.54060 Filter:		d-sp: Calculated				
Cut off: 17.7 Int.: Calculated		1/ cor.: 7.89				
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)						
Ref: Abramov, Yu.A et al., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 51, 942 (1995)						
Sys.: Cubic		S.G.: Pm3m (221)				
a: 3.901(1)	b:	c:	A:	C:		
α :	β :	γ :	Z: 1	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 5.133		Dm:		ICSD # : 080874		

Peak height intensity, R-factor: 0.007, PSC: cP5, Mwt: 183.52, Volume[CD]: 59.36.



© 1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.02

Annexe 1. g : PDF Card N°9012069 du composé $\text{Sr}_{2.83}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$

PDF Card No. : 9012069 Quality:C													
Sub-File Name:													
Formula: $\text{Sr}_{2.83}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$													
Name: 015 $\text{Sr}_{2.83}\text{Ta}_5$ I/Ic (RIR) = 3.76													
Crystal System: Space Group: P 4/m b m(127) Dmeas:													
Cell Parameters: a= 12.2820 b= 12.2820 c= 3.8640													
Alpha= 90.000 Beta= 90.000 Gamma= 90.000													
Volume= 582.875 Z= 1													
Reference:													
Radiation: Wavelength=													
2Theta range: 10.18 - 99.91													
Database comments:													
Relative Intensity													
No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l	No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l
1	10.18	8.685	0.5	1	1	0	21	38.11	2.359	14.2	4	1	1
2	14.41	6.141	1.7	2	0	0	22	38.84	2.317	1.3	3	3	1
3	16.12	5.493	10.4	2	1	0	23	39.48	2.281	1.9	5	2	0
4	20.44	4.342	1.8	2	2	0	24	40.25	2.239	8.4	4	2	1
5	22.88	3.884	36.0	3	1	0	25	41.56	2.171	0.7	4	4	0
6	23.00	3.864	70.3	0	0	1	26	42.90	2.106	6.2	5	3	0
7	25.21	3.530	1.7	1	1	1	27	43.63	2.073	0.5	4	3	1
8	26.14	3.406	59.8	3	2	0	28	44.21	2.047	0.0	6	0	0
9	27.25	3.270	2.7	2	0	1	29	44.28	2.044	0.1	5	1	1
10	28.21	3.160	58.5	2	1	1	30	44.85	2.019	1.4	6	1	0
11	29.06	3.070	12.8	4	0	0	31	46.18	1.964	0.3	5	2	1
12	29.97	2.979	89.9	4	1	0	32	46.74	1.942	19.6	6	2	0
13	30.86	2.895	11.1	3	3	0	33	46.99	1.932	29.3	0	0	2
14	30.95	2.887	22.0	2	2	1	34	47.35	1.918	4.5	5	4	0
15	32.58	2.746	43.1	4	2	0	35	48.03	1.893	0.2	4	4	1
16	32.66	2.739	100.0	3	1	1	36	48.22	1.886	0.0	1	1	2
17	35.09	2.555	44.3	3	2	1	37	49.23	1.849	1.0	5	3	1
18	36.55	2.456	0.1	4	3	0	38	49.41	1.843	0.2	2	0	2
19	37.30	2.409	0.2	5	1	0	39	49.76	1.831	13.7	6	3	0
20	37.38	2.404	6.9	4	0	1	40	50.00	1.823	1.7	2	1	2
Note: 2theta are calculated with wavelength = 1.54059													

PDF Card No. : 9012069 Quality:C													
No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l	No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l
41	50.41	1.809	6.7	6	0	1	101	74.40	1.274	0.1	1	1	3
42	50.99	1.790	0.2	6	1	1	102	74.63	1.271	0.0	7	2	2
43	51.75	1.765	0.4	2	2	2	103	75.33	1.261	0.1	2	0	3
44	52.65	1.737	15.3	7	1	0	104	75.41	1.259	0.2	9	2	1
45	52.65	1.737	12.7	5	5	0	105	75.41	1.259	0.2	7	6	1
46	52.71	1.735	21.5	6	2	1	106	75.80	1.254	1.7	2	1	3
47	52.89	1.730	6.9	3	1	2	107	76.30	1.247	3.5	9	4	0
48	53.28	1.719	14.4	5	4	1	108	76.76	1.241	1.6	7	7	0
49	53.78	1.703	0.1	6	4	0	109	76.95	1.238	0.3	7	3	2
50	54.33	1.687	0.0	7	2	0	110	77.19	1.235	0.8	2	2	3
51	54.56	1.681	12.6	3	2	2	111	77.27	1.234	0.2	8	5	1
52	55.49	1.655	15.2	6	3	1	112	77.68	1.228	1.6	10	0	0
53	56.21	1.635	3.2	4	0	2	113	77.68	1.228	1.2	8	6	0
54	56.75	1.621	21.7	4	1	2	114	77.73	1.228	0.0	9	3	1
55	57.06	1.613	0.6	7	3	0	115	78.11	1.223	4.8	3	1	3
56	57.28	1.607	2.5	3	3	2	116	78.14	1.222	1.5	10	1	0
57	58.19	1.584	24.8	7	1	1	117	78.34	1.220	0.7	6	5	2
58	58.19	1.584	14.4	5	5	1	118	79.49	1.205	3.0	3	2	3
59	58.35	1.580	12.9	4	2	2	119	79.52	1.204	1.2	10	2	0
60	58.66	1.573	0.9	6	5	0	120	79.71	1.202	0.6	8	0	2
61	59.24	1.559	0.0	6	4	1	121	80.17	1.196	0.4	8	1	2
62	59.76	1.546	1.4	7	2	1	122	80.17	1.196	0.1	7	4	2
63	60.23	1.535	1.0	8	0	0	123	80.44	1.193	1.8	9	5	0
64	60.75	1.523	0.8	8	1	0	124	80.86	1.188	0.5	4	0	3
65	60.75	1.523	0.3	7	4	0	125	80.94	1.187	3.4	9	4	1
66	60.96	1.519	0.1	4	3	2	126	81.32	1.182	2.2	4	1	3
67	61.48	1.507	0.1	5	1	2	127	81.40	1.181	1.2	7	7	1
68	62.29	1.489	5.4	8	2	0	128	81.54	1.180	3.7	8	2	2
69	62.34	1.488	0.2	7	3	1	129	81.78	1.177	0.3	3	3	3
70	63.00	1.474	0.4	5	2	2	130	81.81	1.176	0.0	10	3	0
71	63.86	1.457	1.8	6	5	1	131	82.31	1.170	1.4	10	0	1
72	64.31	1.447	2.3	6	6	0	132	82.31	1.170	1.9	8	6	1
73	64.51	1.443	0.2	4	4	2	133	82.69	1.166	1.4	4	2	3
74	64.80	1.437	7.1	8	3	0	134	82.76	1.165	4.3	10	1	1
75	65.30	1.428	1.0	7	5	0	135	83.36	1.158	1.5	6	6	2
76	65.35	1.427	0.6	8	0	1	136	83.62	1.155	0.3	8	7	0
77	65.51	1.424	2.0	5	3	2	137	83.81	1.153	5.4	8	3	2
78	65.85	1.417	0.0	8	1	1	138	84.13	1.150	0.7	10	2	1
79	65.85	1.417	0.5	7	4	1	139	84.27	1.148	0.8	7	5	2
80	66.49	1.405	0.0	6	0	2	140	84.95	1.141	0.0	4	3	3
81	66.98	1.396	0.5	6	1	2	141	84.98	1.140	0.2	10	4	0
82	67.32	1.390	1.7	8	2	1	142	85.03	1.140	6.2	9	5	1
83	68.24	1.373	0.5	8	4	0	143	85.40	1.136	0.0	5	1	3
84	68.45	1.370	9.7	6	2	2	144	85.44	1.135	0.7	9	6	0
85	68.93	1.361	2.6	5	4	2	145	86.39	1.125	0.0	10	3	1
86	69.21	1.356	0.4	9	1	0	146	86.76	1.122	0.0	5	2	3
87	69.26	1.355	0.3	6	6	1	147	86.98	1.119	0.3	8	4	2
88	69.74	1.347	8.2	8	3	1	148	87.69	1.112	0.6	11	1	0
89	70.22	1.339	2.8	7	5	1	149	87.88	1.110	0.3	9	1	2
90	70.65	1.332	0.0	9	2	0	150	88.11	1.108	0.0	4	4	3
91	70.65	1.332	0.0	7	6	0	151	88.19	1.107	0.1	8	7	1
92	70.85	1.329	7.1	6	3	2	152	89.02	1.099	0.0	5	3	3
93	72.55	1.302	0.5	8	5	0	153	89.05	1.099	1.3	11	2	0
94	73.02	1.295	0.0	9	3	0	154	89.05	1.099	0.7	10	5	0
95	73.07	1.294	0.0	8	4	1	155	89.23	1.097	0.0	9	2	2
96	73.22	1.292	8.9	7	1	2	156	89.23	1.097	0.1	7	6	2
97	73.22	1.292	7.1	5	5	2	157	89.54	1.094	0.0	10	4	1
98	73.46	1.288	2.2	0	0	3	158	89.92	1.090	0.6	6	0	3
99	74.01	1.280	0.1	9	1	1	159	90.00	1.089	0.9	9	6	1
100	74.16	1.278	0.0	6	4	2	160	90.37	1.086	0.0	6	1	3

Note: 2theta are calculated with wavelength = 1.54059

Annexe 1. h : Fiche JCPDS-79-1311 du composé SrTaO₂N

79-1311		Wavelength= 1.54056					C				
SrTaO ₂ N		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Strontium Tantalum Oxide Nitride											
		19.048	1	1	0	1	70.035	21	4	0	2
		21.954	113	0	0	2	70.035		3	3	0
		22.067	200	1	1	0	74.092	60	1	1	6
		31.325	991	1	1	2	74.488	99	3	3	2
		31.407	999*	2	0	0	74.488		4	2	0
		36.991	1	2	1	1	77.460	1	3	0	5
		38.650	11	2	0	2	77.633	1	4	1	3
		44.771	126	0	0	4	78.414	3	2	0	6
		45.011	243	2	2	0	78.760	5	4	2	2
		49.179	1	2	1	3	82.884	55	4	0	4
		49.291	1	3	0	1	85.696	1	1	0	7
		50.455	35	1	1	4	85.951	1	3	2	5
		50.675	56	2	2	2	86.205	1	5	0	1
		50.675		3	1	0	86.886	5	2	2	6
		55.707	175	2	0	4	87.098	7	3	3	4
		55.861	398	3	1	2	87.268	6	5	1	0
		59.622	1	3	2	1					
		65.360	128	2	2	4					
		65.547	128	4	0	0					
		68.676	1	2	1	5					
		68.949	1	4	1	1					
		69.674	4	0	0	6					
		69.901	24	3	1	4					
		Peak height intensity. R-factor: 0.032. PSC: 1120. Mwt: 314.57. Volume[CD]: 262.11.									



Annexe 1. i : Fiche JCPDS-49-1283 du composé TaN

49-1283		Wavelength= 1.54056				*
TaN		2 θ	Int	h	k	l
Tantalum Nitride		35.830	100	1	1	1
		41.605	68	2	0	0
		60.257	43	2	2	0
		72.123	45	3	1	1
		75.878	13	2	2	2
Rad.: CuK α	λ : 1.5418	Filter: Mono	d-sp: Diff.			
Cut off:	Int.: Diffract.		l/cor.:			
			101.377	14	3	3
Ref: Mashimo, T et al., J. Mater. Sci., 28, 3439 (1993)			105.070	25	4	2
Sys.: Cubic		S.G.: Fm3m (225)				
a: 4.3399(2)	b:	c:	A:	C:		
α :	β :	γ :	Z: [4]	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 15.842	Dm:	SS/FOM: F δ = 90(.0111 , 8)				

Tantalum powder was nitrided at high temperature, then powdered, sintered and enclosed in an iron capsule. The sample was shock-loaded using a tungsten flat-flyer plate. Composition estimated from Ta N0.96 to Ta N0.99. Cell parameter generated by least squares refinement. Reference reports: a=4.33635(16). Cl Na type. Silicon. PSC: cF8. To replace 32-1283. Mwt: 194.95. Volume[CD]: 81.74.



Annexe 2 : Principe de la 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 2θ)
- 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 ω et φ).

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 :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n \cdot \lambda$$

avec : d_{hkl} : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques d'une même famille $\{hkl\}$

θ : demi-angle de déviation

λ : longueur d'onde des rayons X

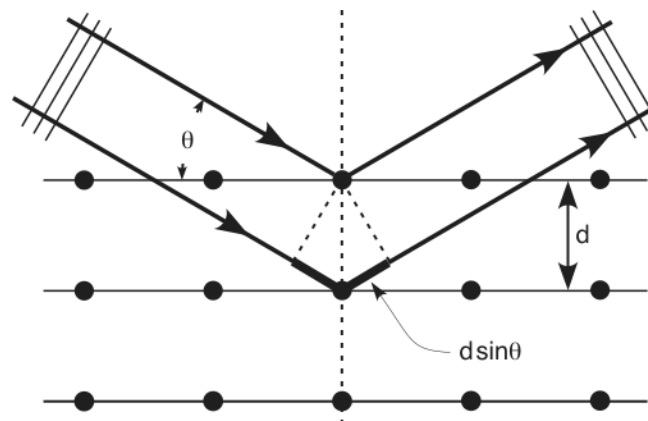
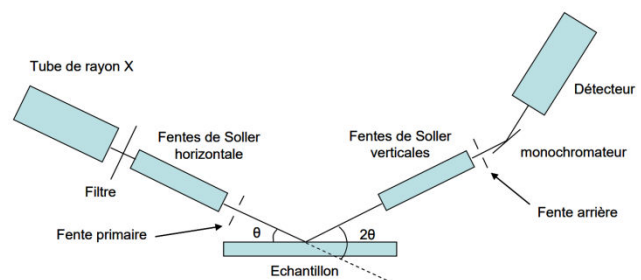
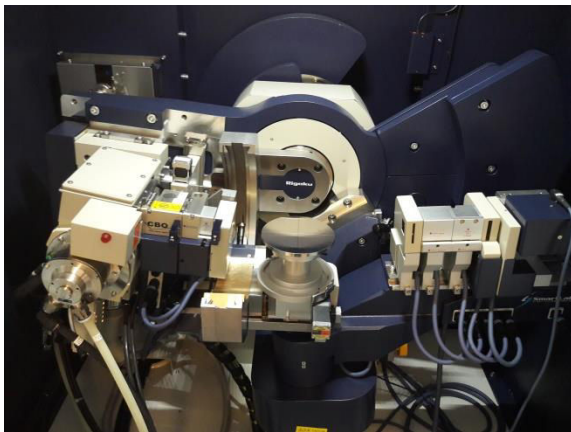


Schéma du principe de la diffraction (Loi de Bragg).

Annexe 2 : Principe de la diffraction des rayons X

Les rayons X sont produits par freinage des électrons pendant le bombardement d'une cible Cu. Comme le montre la Figure, 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 $K\alpha_1$.



(a) Diffractomètre des rayons X (Rigaku) du département SGM de l'IUT de Saint-Brieuc utilisé pendant cette thèse,
(b) Schéma du chemin optique d'un diffractométrie.

Les diffractogrammes ont été enregistrés en mode θ - 2θ , balayage ω et balayage φ . En mode θ - 2θ , le rayonnement X fait un angle θ avec l'échantillon et 2θ avec le détecteur. Quand cet angle varie d'un pas de θ , la position du détecteur se déplace à un angle 2θ par rapport au rayon. Le diagramme obtenu permet d'identifier la phase grâce aux données de référence recueillies dans des fiches dites JCPDS.

Annexe 3 : Epitaxie des films

L'épitaxie des films minces est évaluée par diffraction des rayons X en mode balayage en φ . Une orientation $\{001\}$ à la position $\chi = 0^\circ$ signifie que les plans $\{001\}$ sont positionnés parallèlement à la surface de l'échantillon, c'est-à-dire que l'axe \vec{c} des grains de la couche est perpendiculaire au plan de l'échantillon (Figure 1.a). Dans ce type de configuration, la rotation du porte-échantillon, quel que soit l'angle φ , n'a aucune influence sur l'intensité des pics car l'axe $[001]$ restera toujours confondu avec la normale à l'échantillon et donc les plans $\{001\}$ seront toujours en condition de diffraction selon Descartes. Le basculement de l'échantillon selon l'axe χ permet de mettre d'autres familles de plans en condition de diffraction. Dans le cas de l'angle $\chi = 45^\circ$, ce sont les plans $\{311\}$ qui seront situés à la verticale et donc en position incidente aux rayons X (Figure 1.b). Lors du balayage en φ , l'échantillon est en rotation autour de sa normale, l'axe $[311]$ décrit alors un cône de demi-angle au sommet égal à 45° . L'axe $[311]$ n'est donc pas toujours à l'horizontal, et ne permettra donc pas la diffraction des plans $\{311\}$ quel que soit l'angle φ . Dans le cas d'un film épitaxié de symétrie d'ordre 4 (maille cubique ou pseudo-cubique), les plans $\{311\}$ seront en condition de diffraction à 4 positions différentes espacées de 90° ; le diagramme théorique est présenté en Figure 2.a. Dans le cas d'une couche simplement texturée et non épitaxiée, les cristaux ne sont pas parfaitement alignés et donc les plans $\{311\}$ ne diffractent pas à des valeurs définies de φ , mais sur toute la gamme de mesure. L'intensité du signal est alors constante (Figure 2.b).

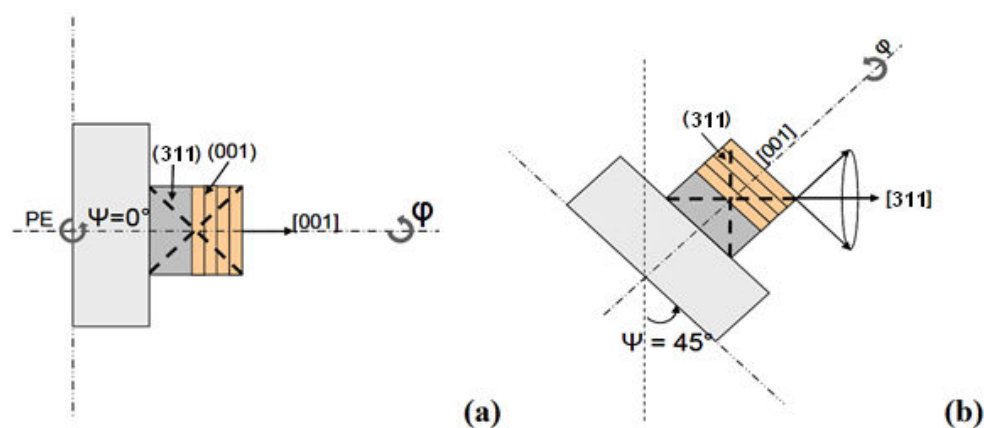


Figure 1 : Représentation schématique des positions angulaires de la couche SrTa_2O_6 et de ses plans cristallins lors de la diffraction des rayons X : (a) en mode θ - 2θ à $\chi = 0^\circ$, (b) en mode φ -scan à $\chi = 45^\circ$

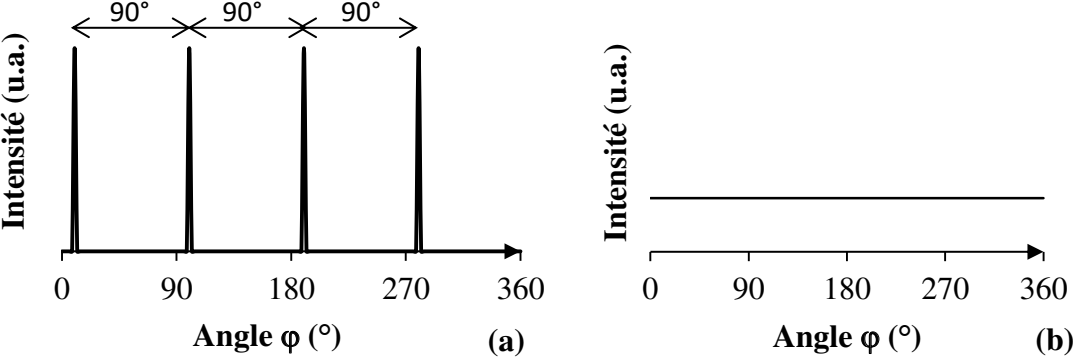
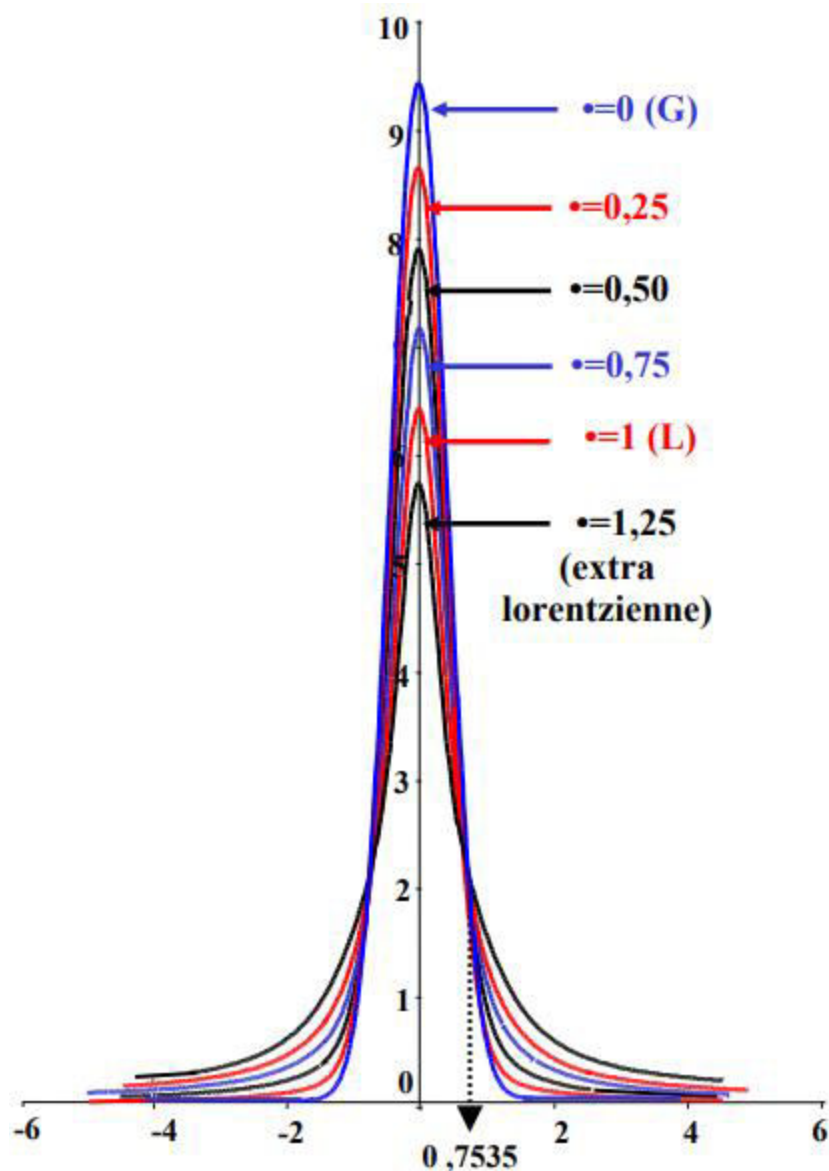


Figure 2: Diagrammes schématiques de diffraction des rayons X en mode φ -scan : (a) couche épitaxiée de symétrie cubique ; (b) couche (simplement) texturée.

Annexe 4 : Principe de la fonction Pseudo-Voigt

La fonction Pseudo-Voigt élémentaire¹ (PV) (fonction n°5 du programme FULLPROF²) est une simple combinaison linéaire d'une fonction gaussienne (G) et d'une fonction lorentzienne (L) avec un facteur de mélange η :

$$PV = \eta \cdot L + (1 - \eta) \cdot G$$



Evolution de la fonction pseudo-Voigt en fonction du coefficient de mélange η variant de 0 (Gaussienne) à 1,25 (extra-lorentzienne). Tous les pics ont la même intensité (I_k) et la même largeur (H_k)

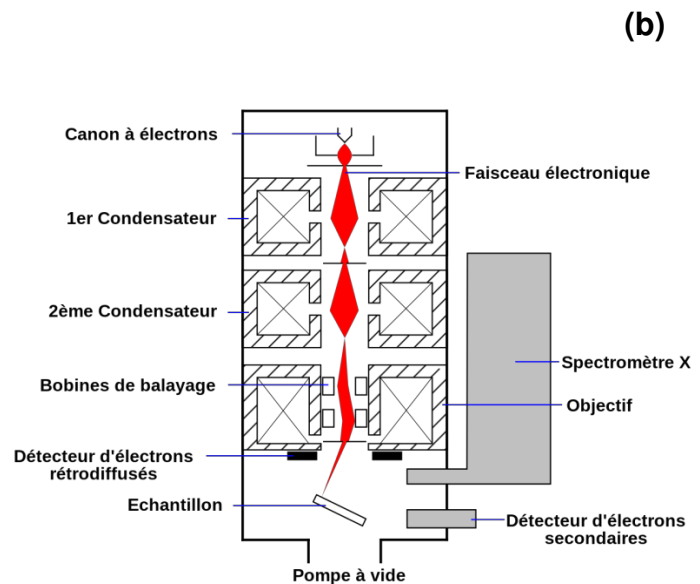
1 P. Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*, Sciences Chimiques, Université Bordeaux 1, France, 2011.

2 J. Rodriguez-Carvajal, in *satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr*, Toulouse, France], 1990, vol. 127.

Annexe 5 : Microscope Electronique à Balayage

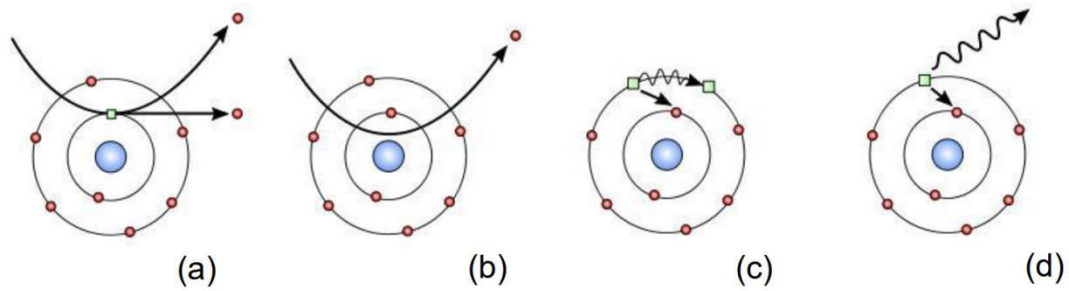
La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM) est une technique basée sur l'analyse de l'interaction entre des électrons incidents et la matière étudiée. Ce matériel permet d'obtenir des images de haute résolution de la morphologie de surface de l'échantillon.

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.



(a) MEB JEOL JSM-IT200 équipé d'un détecteur de rayons X « EDS » Oxford Inca Energy du département SGM de l'IUT de Saint Briec, (b) schéma de principe de la colonne électronique.

La topographie de l'échantillon est donnée grâce au signal des électrons secondaires de basse énergie (a). 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.



(a) Electron secondaire, (b) Electron rétrodiffusé, (c) Electron 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 (b). 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 (c) ou en émettant un photon X (d). 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).

Annexe 6 : 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.



Analyseur EDS Oxford

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 refroidis sont captés par un détecteur se composant d'un monocristal de silicium. Ils provoquent, par ionisation dans le semi-conducteur (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.

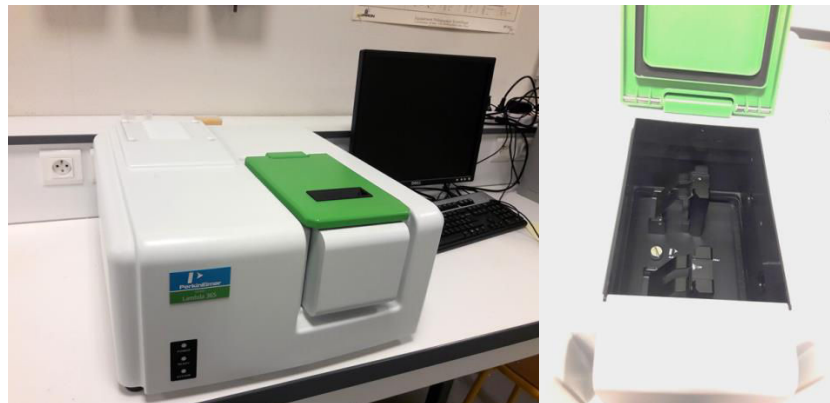
Annexe 7 : Principe de la mesure UV-Visible

Les mesures de transmittance sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 365.

Le spectromètre comporte deux sources lumineuses : une lampe à filament de tungstène pour les longueurs d'ondes du spectre visible (400-380 nm) et une lampe à arc deutérium pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm.

Le système de mesure comporte deux voies, chacune munie d'une photodiode de détection. Une voie reçoit le faisceau lumineux ayant interagi avec l'échantillon et l'autre recevant le faisceau de référence.

La mesure s'effectue en réalisant premièrement une ligne de base en insérant un substrat nu de MgO sur les deux voies, puis dans un second temps en remplaçant le substrat nu par l'échantillon (substrat MgO + film mince). Le spectrophotomètre mesure alors la transmittance (T) en fonction de la longueur d'onde.



Spectromètre UV-Visible Perkin-Elmer (Lambda 365) du département SGM de Saint-Brieuc

L'intensité lumineuse reçue par les photodiodes suit une loi de type :

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

$$A = \text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = -\log(T)$$

Avec : I : intensité du rayonnement

I_0 Intensité du rayonnement incident

α : coefficient d'absorption molaire du matériau

x : distance parcourue par l'onde dans le matériau

T : transmittance

A : absorbance

Annexe 7 : Principe de la mesure UV-Visible

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

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

Avec : m_r : masse effective réduite, $m_r^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$ où m_e : masse de l'électron et m_h : masse du trou
 n : indice du matériau
 ε_0 : permittivité du vide = $8,85 \cdot 10^{-12}$ F.m⁻¹ ;
 ω : pulsation de l'onde = $2\pi\nu$;
 c : célérité de la lumière : $2,99792 \cdot 10^8$ m.s⁻¹

e : charge de l'électron = $1,6 \cdot 10^{-19}$ J
 h : constante de Planck = $6,62 \cdot 10^{-34}$ m².kg.s⁻¹
 ν : fréquence de l'onde
 \hbar : $h/2\pi$

On peut montrer que :

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

Donc en généralisant, on obtient la relation :

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{m}} = A(h\nu - E_g) \quad \text{avec } A : \text{constante}$$

La valeur de m varie suivant le type de transition :

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

Le coefficient α peut être facilement calculé :

$$\alpha = - \frac{\ln(T)}{x}$$

Pour calculer $h\nu$

$$h\nu = \frac{h \cdot c}{e \cdot \lambda}$$

Dans notre cas, les transitions sont directes. Pour calculer le band gap, la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ est tracée. Lorsque $(\alpha h\nu)^2 = 0$, cela correspond à $h\nu - E_g = 0$, et donc $h\nu = E_g$. Afin de déterminer E_g de la même manière pour chaque échantillon, la courbe est agrandie de telle manière à observer les premières oscillations, ensuite une droite tangente à la courbe est tracée. Le point d'insertion entre cette droite et l'axe des abscisses est considéré comme l'énergie du band gap du matériau.

Annexe 8 : Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde

Des mesures d'absorption transitoire¹ (TA) sont effectuées sur des échelles de temps de 0,1 ps à 3 ns. Le système pompe-sonde est basé sur l'utilisation d'un laser Ti:saphir amplifié par régénération à la longueur d'onde de 800 nm (produit des impulsions fs à un taux de répétition de 1 kHz) et en s'associant avec la sonde Excipro spectromètres (CDP, Moscou). Les impulsions de pompe à 320 nm ont été générées après qu'une fraction de faisceau 800 nm à traverser l'optique à accord spectral (TOPAS Prime, Spectra-Physics, 240-2600 nm) et un mélangeur de fréquence (NirUVis, Light conversion). Pour générer les impulsions de sonde (UV visible et continu de longueur d'onde NIR, lumière blanche) une autre fraction des impulsions amplifiées à 800 nm a été concentrée sur cristal de fluorure de calcium (CaF₂) en mouvement continu. La détection des espèces transitoires se fait suivant différentes échelles de temps, les impulsions de la sonde sont transmises dans une ligne de délai motorisé. La pompe et la sonde se chevauchent spatialement sur la surface de l'échantillon STON après passage dans un hacheur mécanique synchronisé (500 Hz). Les impulsions de la sonde sont dirigées vers des fibres optiques. En fonction de la longueur du trajet du faisceau de la sonde, la durée de vie de l'état excité du porteur de charge est mesuré jusqu'à une échelle de temps de 3 ns par rapport à la pompe:

(1) Maity, P.; Mohammed, O. F.; Katsiev, K.; Idriss, H. Study of the Bulk Charge Carrier Dynamics in Anatase and Rutile TiO₂ Single Crystals by Femtosecond Time-Resolved Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122 (16), 8925–8932.

Titre : NOUVEAUX MATERIAUX PEROVSKITES FERROELECTRIQUES : CERAMIQUES ET COUCHES MINCES ISSUES DE LA SOLUTION SOLIDE $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$

Mots clés : $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ – $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ – SrTaO_2N – perovskite – céramique – solution solide – film mince – pulvérisation cathodique – ferroélectrique – accordabilité – polarisation – oxynitride – photocatalyse

Résumé : Ce travail de recherche porte sur l'étude d'un nouveau matériau issu de la combinaison de deux oxydes perovskites ferroélectriques $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ et $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; la solution solide résultante est formulée selon $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ (STLTO). Notre étude comprend la synthèse de poudres, la réalisation de céramiques, le dépôt de films minces et leur caractérisation structurale, morphologique, élémentaire, optique, diélectrique et ferroélectrique. L'objectif visé à moyen terme pour ce matériau est son intégration dans des dispositifs hyperfréquences miniatures et reconfigurables. Pour cela, sont recherchées des permittivités élevées, variables sous champ électrique, afin d'atteindre une accordabilité du matériau, puis une reconfigurabilité en fréquence des antennes, par exemple. L'analyse structurale par diffraction des rayons X a confirmé, par la variation linéaire des paramètres de maille, la formation de la solution solide pour les compositions $x \in [0-5]$. Les analyses diélectriques menées à basses fréquences (1 - 100 kHz) sur les céramiques STLTO ont montré des valeurs maximales de permittivité (375) et d'accordabilité (55 % à 3 kV/mm), associées à des tangentes de pertes faibles (0,01), pour la composition $x = 1,65$.

Les mesures en hautes fréquences (200 MHz – 18 GHz) sont en accord avec les résultats obtenus en basses fréquences. Le dépôt de films minces par pulvérisation cathodique réactive, réalisé à partir d'une cible de composition $x = 1,65$, produit des films s'apparentant à la phase $\text{Sr}_{2,83}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$, ce qui dénote une perte en strontium. Cependant, à basses fréquences, les films présentent des permittivités relativement élevées (130) pour des pertes faibles (0,01) avec une accordabilité modérée ($A = 14,5\%$ à 340 kV/cm à $f = 100$ kHz). Le dépôt de films minces oxynitrides $(\text{Sr},\text{La})(\text{Ta},\text{Ti})\text{O}_2\text{N}$, réalisé en atmosphère réactive $\text{Ar} + \text{N}_2$, mènent à des échantillons colorés ayant des permittivités élevées (jusqu'à 3000 environ), mais avec des pertes également élevées (jusqu'à 2) et sans accordabilité. Par ailleurs, l'étude de films SrTaO_2N a montré que ces composés sont adaptés pour la décomposition de l'eau sous lumière visible, mais la mobilité des porteurs est trop faible pour engendrer une réponse photocatalytique intéressante.

Title : NEW FERROELECTRIC PEROVSKITE MATERIALS: CERAMICS AND THIN FILMS FROM THE SOLID SOLUTION: $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$

Keywords : $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ – $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ – SrTaO_2N – perovskite – ceramic – solide solution – thin film – cathodique pulvérisation – ferroelectric – tunability – polarization – oxynitride – photocatalysis

Abstract : This research focuses on the study of a new material resulting from the combination of two ferroelectric perovskite oxides $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; the resulting solid solution is formulated according to $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ (STLTO). Our study includes the synthesis of powders, the realization of ceramics, thin film deposition and their structural, morphological, elemental, optical, dielectric and ferroelectric characterizations. The medium-term objective for this material is its integration into miniature and reconfigurable microwave devices. For this, are sought high permittivity, variable under electric field, in order to achieve a tunability of the material, then a reconfigurability of the antennas, for example. Structural analysis by X-ray diffraction confirmed, by the linear variation of the cell parameters, the formation of the solid solution for the compositions $x \in [0-5]$. The dielectric analyzes carried out at low frequencies (1 - 100 kHz) on STLTO ceramics showed maximum values of permittivity (375) and tunability (55% at 3 kV/cm), associated with weak loss tangents (0,01), for the composition $x = 1.65$.

The measurements at high frequencies (200 MHz – 18 GHz) are in agreement with the results obtained at low frequencies. The deposition of thin film by reactive sputtering, made from a target of composition $x = 1,65$, produces films similar at $\text{Sr}_{2,83}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ phase, which denotes a loss of strontium. However, at low frequencies, the films have relatively high permittivity (130) for low losses (0.01) with moderate tunability ($A = 14.5\%$ at 340 kV/cm at $f = 100$ kHz). Deposition of oxynitride thin film $(\text{Sr},\text{La})(\text{Ta},\text{Ti})\text{O}_2\text{N}$, carried out in $\text{Ar} + \text{N}_2$ reactive atmosphere, leads to colored samples having high permittivity (up to about 3000), but with equally high losses (up to 2) and without tunability. Moreover, the study of SrTaO_2N showed that these compounds are suitable for the decomposition of water under visible light, but the mobility of the carriers is too low to generate an interesting photocatalytic response