



**HAL**  
open science

# Substitutions anioniques et cationiques de films minces d'orthoferrite de lanthane $\text{LaFeO}_3$ élaborés par pulvérisation cathodique magnétron

Émile Haye

► **To cite this version:**

Émile Haye. Substitutions anioniques et cationiques de films minces d'orthoferrite de lanthane  $\text{LaFeO}_3$  élaborés par pulvérisation cathodique magnétron. Autre. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0094 . tel-01752342v1

**HAL Id: tel-01752342**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752342v1>**

Submitted on 29 Mar 2018 (v1), last revised 19 Jun 2017 (v2)

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# THÈSE

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité Sciences des Matériaux

Présentée par :

Emile HAYE

---

## **Substitutions anioniques et cationiques de films minces d'orthoferrite de lanthane $\text{LaFeO}_3$ élaborés par pulvérisation cathodique magnétron**

---

Thèse soutenue publiquement le 2 septembre 2016 à Nancy, devant le jury composé de :

<b>M. Silvère BARRAT</b>	Institut Jean Lamour, Université de Lorraine, UMR 7198	Directeur de thèse
<b>M. Fabien CAPON</b>	Institut Jean Lamour, Université de Lorraine, UMR 7198	Examineur
<b>M. Nicolas MARTIN</b>	FEMTO-ST, UMR 6174	Rapporteur
<b>M. Franck TESSIER</b>	Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226	Rapporteur
<b>M. Cédric CARTERET</b>	Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, UMR 7564	Examineur
<b>M. Patrick SIMON</b>	Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation, UPR3079	Examineur



Le secret des forts est de se contraindre sans répit.

Maurice Barrès.



# REMERCIEMENTS

Ce document présente mes travaux de thèse, réalisés sur la période octobre 2013 – septembre 2016, dans l'équipe 202 Elaboration et Fonctionnalité des Couches Minces, du département de Chimie et Physique des Solides et Surfaces, de l'Institut Jean Lamour. Ces travaux ont fait intervenir de nombreuses personnes que je tiens à remercier.

En premier lieu, un grand merci à Fabien CAPON, qui m'a initié aux pérovskites après un premier projet étudiant en 2012, puis qui m'a proposé ce sujet de thèse, sous une direction commune avec Silvère BARRAT. Je tiens donc à les remercier chaleureusement pour ces trois années qui furent guidées par leur confiance, leurs conseils et leur bienveillance.

Mes remerciements s'adressent également à Mr Gérard HENRION qui, après un entretien vidéo entre la France et la Suède, m'a permis d'intégrer le laboratoire, et de travailler dans d'excellentes conditions.

Ma reconnaissance va à Cédric CARTERET, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse. Ses conseils et sa rigueur scientifique ont largement influencé ce travail. Ce fut un immense plaisir de travailler avec lui, et ce, toujours dans la bonne humeur.

Messieurs Franck TESSIER et Nicolas MARTIN sont également chaleureusement remerciés pour avoir accepté d'être rapporteur de ce manuscrit, ainsi que pour la qualité de leurs remarques.

Je tiens également à remercier Patrick SIMON pour avoir accepté d'être membre du jury en tant qu'examineur, et pour ses remarques sur l'aspect spectroscopie.

Ce fut un très grand plaisir de travailler avec Erwan ANDRE, qui a passé beaucoup de temps sur la simulation des spectres, et qui a permis de confronter une grosse partie de nos résultats expérimentaux avec le calcul. Pour tout son travail effectué et pour m'avoir montré l'extrême intérêt de la simulation, je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude.

Ces trois années n'auraient pas été les mêmes sans la présence de Jean François PIERSON. Sa disponibilité, son ouverture d'esprit et ses conseils plus qu'avisés ont largement contribué à la réussite de ce travail. Qu'il trouve en ces mots l'expression de ma plus profonde reconnaissance.

Le cœur de ce travail réside dans les nombreuses caractérisations qui ont été effectuées, et qui ont fait intervenir de nombreuses personnes. Je remercie donc Stéphanie BRUYERE pour la microscopie en transmission, Sylvie MIGOT pour la préparation des lames FIB, ainsi que Jaafar GHANBAJA pour avoir laissé des créneaux MET à Stéphanie, Pascal BOULET pour les mesures

DRX, Denis MANGIN pour les mesures SIMS, Romain COUSTEL pour les mesures d’XPS et UPS, Patrice MISKA pour les mesures RAMAN, Christine GENDARME pour les résultats de microsonde et pour la formation sur le MEB, ainsi que Frans MUNNIK de l’HZDR de Dresde pour les mesures de quantification de l’azote.

Certaines analyses n’ont pas donné de résultats probants, mais je tiens tout de même à remercier Jacky DULCY, Grégory MARCOS, Aurore ANDRIEUX et Hugo VAN LANDEGHEM pour les expériences de nitruration ainsi que Sébastien DILLIBERTO et Jean-Philippe BAUER pour les mesures Mössbauer.

Les discussions inopinées sont parfois à l’origine des meilleures idées. Je tiens donc à remercier David HORWAT pour ses précieux conseils et ses idées lumineuses.

Les heures passées dans le bureau en compagnie de mon fidèle collègue vosgien Aurélien DIDELOT furent un réel plaisir. Je le remercie chaleureusement pour ces trois belles années et lui souhaite bonne chance pour la fin de la thèse.

Je remercie également tous mes collègues doctorants et post-doctorants qui ont largement contribué à la bonne ambiance du labo : à Manu, William, Martin, Alan, Aurore (pour avoir lancé le goûter du jeudi), Yong, Claudia, Alejandro, Fahad, Nicole, Hiba, Olivier... L’intersection des cultures et langues (des Vosges à Cuba en passant par l’Allemagne ou la Chine), sont autant de leçons de vie. La découverte du café de Colombie, des cigarettes chinoises et du rhum et des cigares cubains n’aurait pas été possible sans vous.

Merci également aux nombreux collègues de l’équipe 201, qui ont fortement contribué à cette ambiance.

Merci également à Jean-Philippe TINNES pour ces discussions culturelles à la cafétéria en présence de ses mets les plus étranges, David PILLOUD pour nos discussions scientifiques (nos « juste une petite question » réciproques) et notre passion commune pour l’horlogerie, Guillaume SALA et Régis PEIGNER pour les coups de main en salle manip, Patricio FRANCISCO et Francis KOSIOR pour les soucis informatiques, ainsi que Valérie TAMBURINI pour toute la gestion administrative lors des congrès et commandes.

Fin de thèse rime avec nouveaux arrivants également : bienvenue à Benjamin, fraîchement arrivé de l’EEIGM, et qui est donc paré pour les trois prochaines années. Bienvenue également à Christophe CELINDANO, qui fera un brillant doctorant. Les mois passés en ta compagnie ont été un réel plaisir, bonne chance pour la suite.

Merci également aux stagiaires avec qui j’ai travaillé, je pense à Victor PIERRON, Simon PETITJEAN et Quentin MILLEE.

Au cours de ces trois ans s'est également créée une profonde amitié avec Alexandre NOMINE (et notre ami commun Gaby). Je tiens à le remercier sincèrement pour les très bons moments passés avec lui et Anna, ainsi que pour les nombreuses discussions qui forgent le cœur et l'esprit. Habile.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude envers mes parents, Anne et Francis, pour m'avoir rendu passionné et rigoureux dans le travail, mes frères Paul et Pierre, mes belles sœurs, et l'ensemble de ma famille pour les moments passés. Merci à tous les copains du GM pour les moments de retrouvailles et détente pour sortir la tête du guidon, que ce soit en Belgique, en Bourgogne, en Allemagne, en Franche-Comté, ou en Lorraine. La réussite au travail dépend aussi du bien-être dans la vie privée, auquel vous avez largement contribué.

Un grand merci à Pascal, mon cher oncle et parrain, qui fut sans doute le plus déterminant sur le choix de faire une thèse.

Enfin, je finirai par une tendre pensée pour Pauline, ma chère épouse, pour son soutien et sa patience au cours de ces trois années, ainsi que pour toutes ces petites choses qui font le bonheur de vivre à deux.



# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>15</b>
<b>CHAPITRE 1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>19</b>
<b>I. QUELQUES GENERALITES SUR LES PEROVSKITES.....</b>	<b>19</b>
I.1. STRUCTURE ET DISTORSION	19
I.2. NOTATION DE GLAZER	20
<b>II. LA PEROVSKITE <math>\text{LaFeO}_3</math> .....</b>	<b>21</b>
II.1. STRUCTURE	21
II.2. HISTOIRE, PROPRIETES ET APPLICATIONS	22
II.3. MODES DE SYNTHESE	25
<b>III. <math>\text{LaFeO}_3</math> EN COUCHES MINCES .....</b>	<b>26</b>
<b>IV. LES AUTRES FERRITES ETUDIEES : <math>\text{PrFeO}_3</math>, <math>\text{NdFeO}_3</math> ET <math>\text{SmFeO}_3</math> .....</b>	<b>26</b>
<b>V. QUELQUES NOTIONS DE THERMOCHROMIE.....</b>	<b>28</b>
<b>VI. LES OXYNITRURES PEROVSKITES .....</b>	<b>31</b>
VI.1. GENERALITES	32
VI.2. VOIES DE SYNTHESSES ET MECANISMES DE COMPENSATION	32
VI.3. FAISABILITE THEORIQUE DES OXYNITRURES PEROVSKITES	33
VI.4. DISCUSSIONS AUTOUR DES TECHNIQUES DE QUANTIFICATION DE L'AZOTE	35
<b>VII. SYNTHESE DE LA BIBLIOGRAPHIE ET CONTEXTE DE L'ETUDE.....</b>	<b>37</b>
<b>CHAPITRE 2 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>41</b>
<b>I. DEPOT PAR PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON REACTIVE .....</b>	<b>41</b>
I.1. GENERALITES SUR LA PULVERISATION CATHODIQUE	41
I.2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT	42
<b>II. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS .....</b>	<b>49</b>
II.1. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) ET SPECTROSCOPIE D'ENERGIE DISPERSIVE (EDS)	49
II.2. SPECTROSCOPIE DE MASSE D'IONS SECONDAIRES (SIMS)	50
II.3. QUANTIFICATION PAR MESURE ERDA	51
II.4. CARACTERISATION STRUCTURALE – DIFFRACTION DES RAYONS X	52
II.5. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE	54

II.6. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR)	55
II.7. SPECTROSCOPIE RAMAN	56
II.8. CARACTERISATION ELECTRIQUE : METHODE 4-POINTES	56
II.9. MESURE DE CONTRAINTES	57
II.10. SIMULATION DES SPECTRES	58

### **CHAPITRE 3 - ETUDE DES SYSTEMES REFeO<sub>3</sub> (RE= LA, PR, ND, SM)..... 63**

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>63</b>
<b>I. ETUDE DE LA SYNTHESE DES FILMS LaFeO<sub>3</sub> .....</b>	<b>63</b>
I.1. ETUDE DU SYSTEME FER-LANTHANE SOUS ATMOSPHERE REACTIVE Ar+O <sub>2</sub>	63
I.2. CHOIX DE LA REGULATION	66
I.3. EVOLUTION DU RAPPORT La/Fe, CHOIX DES DISTANCES ET DES PARAMETRES DE DECHARGE	68
I.4. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET ETAT DE CONTRAINTES DES FILMS	71
I.5. USURE DES CIBLES DE FER ET SON IMPACT SUR LA REPRODUCTIBILITE DES DEPOTS	74
<b>II. SYNTHESE DES FILMS PrFeO<sub>3</sub>, NdFeO<sub>3</sub>, ET SmFeO<sub>3</sub> .....</b>	<b>76</b>
<b>III. CARACTERISATION DES FILMS .....</b>	<b>77</b>
III.1. CARACTERISATION STRUCTURALE ET CINETIQUE DE CRISTALLISATION	77
III.1. CARACTERISATION ELECTRIQUE	85
III.2. CARACTERISATION OPTIQUE	88
<b>IV. RELATION PROPRIETES/DISTORSION ET DISCUSSIONS.....</b>	<b>98</b>
<b>V. CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>100</b>

### **CHAPITRE 4 - ETUDE DE LA CO-PULVERISATION DU SYSTEME FER-LANTHANE EN PRESENCE DE DEUX GAZ REACTIFS (O<sub>2</sub> ET N<sub>2</sub>).....105**

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>105</b>
<b>I. INSTABILITES DE PULVERISATION DES SYSTEMES LA, FE, ET LA-FE DANS Ar/O<sub>2</sub> ET Ar/N<sub>2</sub> .....</b>	<b>106</b>
I.1. ATMOSPHERE Ar/O <sub>2</sub>	106
I.2. ATMOSPHERE Ar/N <sub>2</sub>	107
<b>II. INSTABILITES DE PULVERISATION DES SYSTEMES LA, FE, ET LA-FE DANS Ar/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> .....</b>	<b>109</b>
<b>III. DIAGRAMME DE STABILITE DE LA ET FE DANS O<sub>2</sub> ET N<sub>2</sub>.....</b>	<b>110</b>
<b>IV. RELATION ENTRE ATMOSPHERE DE DEPOT ET COMPOSITION .....</b>	<b>111</b>
IV.1. SYNTHESE DES MULTICOUCHES – PRESENTATION	111
IV.2. MULTICOUCHE A : DEBIT D'OXYGENE ELEVE	113

IV.3. MULTICOUCHE B : DEBIT D'OXYGENE FAIBLE	114
<b>V. INFLUENCE D'UN RECUIT ET PROPOSITIONS SUR LA LOCALISATION DE L'AZOTE</b>	<b>118</b>
<b>VI. CONCLUSION</b>	<b>123</b>
<b><u>CHAPITRE 5 - SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE FILMS <math>\text{LaFeO}_{3-x}\text{N}_x</math></u></b>	<b><u>127</u></b>
<b>I. INTRODUCTION</b>	<b>127</b>
<b>II. TENEUR EN AZOTE DES FILMS</b>	<b>128</b>
II.1. REMARQUES PRELIMINAIRES	128
II.2. MESURE RELATIVE PAR SIMS	130
II.3. MESURE TEM EDS/WDS/ERDA	131
II.4. CONCLUSION	135
<b>III. CARACTÉRISATION STRUCTURALE – DRX</b>	<b>137</b>
<b>IV. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE</b>	<b>138</b>
<b>V. CARACTÉRISATION OPTIQUE</b>	<b>139</b>
V.1. RAMAN	139
V.2. FTIR	140
V.3. UV-VISIBLE	143
<b>VI. DISCUSSION ET RÉVISION DU MODÈLE SUR LA LOCALISATION DE L'AZOTE</b>	<b>146</b>
<b>VII. AUTRES CARACTÉRISATIONS</b>	<b>149</b>
<b>VIII. ÉTUDE DE STABILITÉ THERMIQUE</b>	<b>152</b>
VIII.1. FTIR EN TEMPÉRATURE	152
VIII.2. DRX EN TEMPÉRATURE	155
<b>IX. <math>\text{LaFeO}_{3-x}\text{N}_x</math> : UN THERMOCHROME ?</b>	<b>157</b>
<b>X. CONCLUSION</b>	<b>158</b>
<b><u>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES</u></b>	<b><u>163</u></b>
<b><u>BIBLIOGRAPHIE</u></b>	<b><u>167</u></b>



## INTRODUCTION GENERALE



## INTRODUCTION GENERALE

L'intérêt pour les matériaux pérovskites n'est pas nouveau, car ceux-ci, de structure générale  $ABO_3$ , ont des propriétés très spécifiques selon les éléments cationiques A et B, que l'on peut choisir dans une large gamme d'éléments du tableau périodique. Citons des propriétés de piézoélectricité, de multiferroïsme, de thermoélectricité,.... Les pérovskites à base de Terres Rares (éléments regroupant les quinze Lanthanides, l'Yttrium et le Scandium) et de métaux de transition ont fait l'objet de nombreux travaux, dont certains au sein de l'équipe Etude et Fonctionnalité des Couches Minces de l'Institut Jean Lamour. Ces pérovskites ont été étudiées pour leurs propriétés thermochromes (changement des propriétés optiques en fonction de la température), elles sont constituées soit de cobalt, nickel ou manganèse sur le site B. Les films minces, synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron, passent d'un état semi-conducteur, transparent aux infrarouges, en dessous d'une température de transition, à un état métallique, opaque aux infrarouges pour des températures supérieures. Ce genre de propriétés peut être utilisé pour des applications de régulation thermique passive ou de camouflage infrarouge. L'objectif de ce travail est d'étudier des matériaux similaires, qui ne transitent pas, mais où l'on cherche à générer cette transition, ou tout du moins, à modifier les propriétés optiques. Pour cela, nous sommes partis de pérovskites de Terres Rares à base de fer. Comme une partie de ce travail se déroulera en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement c'est en concertation avec nos collègues du LCPME que le choix de la famille de pérovskites s'est porté sur les ferrites. Ces pérovskites, toutes de structure orthorhombique, ne possèdent pas de transition magnétique, ce qui simplifie la modélisation des spectres infrarouges. Le gap des ferrites est trop large pour autoriser un recouvrement d'orbitales et donc une transition semi-conducteur/métal, mais nous allons chercher à diminuer ce gap en réalisant un dopage à l'azote, dans le but d'atteindre un potentiel effet thermochrome.

Le premier chapitre de résultats (chapitre 3), débute par la synthèse de films minces de  $LaFeO_3$ , et par la détermination de ses propriétés structurales, optiques et électriques en fonction de la température. Nous nous sommes également intéressés à la substitution du Lanthane par d'autres Terres Rares plus petites, le praséodyme (Pr), le néodyme (Nd) et le samarium (Sm). Le choix de synthèse de ces quatre pérovskites est motivé par un changement de l'amplitude de la distorsion de la structure (diminution du facteur de Goldschmidt), sans changement de phase ou de degré d'oxydation des éléments en présence. Il est ainsi possible d'étudier l'effet direct de la distorsion de la maille sur les propriétés physiques de la pérovskite. Cette étude détaillée de la synthèse des films minces d'oxyde nous a permis d'acquérir la maîtrise de cette famille de matériau avant l'étape de dopage à l'azote.

Le chapitre 4 se consacre donc à l'étude et à l'optimisation des films  $\text{LaFeO}_{3-x}\text{N}_x$ . L'azote étant difficilement insérable après dépôt, nous avons étudié l'ajout d'azote pendant la croissance : le dopage à l'azote a donc été réalisé *in situ*, avec la synthèse directe de l'oxynitride  $\text{LaFeO}_{3-x}\text{N}_x$  rendue possible par l'utilisation de  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$  comme gaz réactifs. Cette synthèse, par copulvérisation réactive, est relativement complexe, car elle fait intervenir trois gaz et deux éléments.

Après avoir démontré la faisabilité de ces matériaux, le chapitre 5 s'attachera à décrire les propriétés de ces nouveaux oxynitrides  $\text{LaFeO}_{3-x}\text{N}_x$ . Les propriétés structurales, optiques et électriques seront déterminées et comparées à l'oxyde afin d'identifier l'influence du dopage à l'azote sur cette pérovskite.

# CHAPITRE 1

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



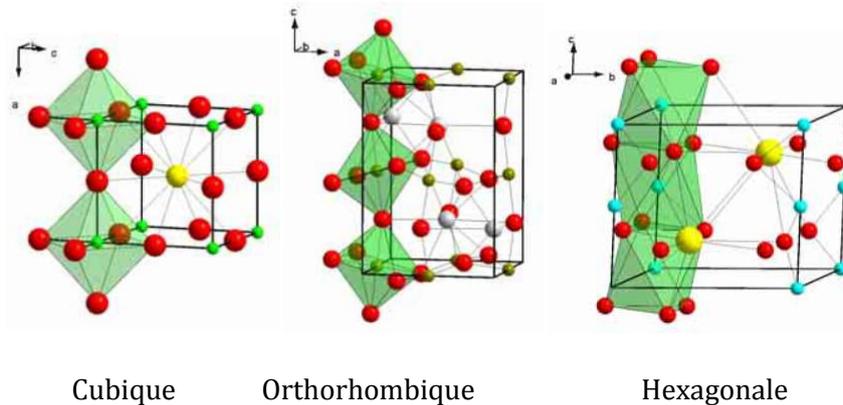
# CHAPITRE 1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## I. QUELQUES GENERALITES SUR LES PEROVSKITES

### I.1. STRUCTURE ET DISTORSION

« Pérovskite » désigne à l'origine à l'origine le titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$ , découvert initialement par le minéralogiste Gustav Rose, en 1839. Cette notion a été étendue, et est maintenant utilisée pour désigner des oxydes de formule générale  $\text{ABO}_3$ , dont la structure est similaire à  $\text{CaTiO}_3$ <sup>a</sup>. « Perovskite » désigne à la fois la formule générale, mais également la structure de ces composés. Cette structure peut être décrite comme un assemblage d'octaèdres  $\text{BO}_6$  – l'atome B se trouvant au milieu de l'octaèdre, entouré par six atomes d'oxygène – joints par les sommets, entourant l'atome A, situé en site cuboctaédrique. Cette structure autorise une grande tolérance géométrique, que l'on définira plus tard par un facteur, on estime ainsi que l'on peut mettre 90% des éléments du tableau périodique, en A et B, laissant ainsi un grand champ possible de composition et donc de propriétés. Selon la taille des atomes A et B, plusieurs symétries peuvent être rencontrées. Dans le cas idéal, les tailles de A et B ne génèrent aucune distorsion, les octaèdres seront parfaitement alignés, la pérovskite possède une symétrie cubique. Cette symétrie cubique est rarement rencontrée, la plupart des pérovskites cristallisent dans des systèmes de plus basse symétrie (orthorhombique, rhomboédrique).

FIGURE 1 – QUELQUES SYMETRIES DE LA STRUCTURE PEROVSKITE<sup>1</sup>



Ces déformations de la structure trouvent leurs origines dans la déformation des octaèdres ou dans le déplacement des cations B. Si A et B ne présentent pas des tailles optimales pour former une structure cubique, les octaèdres vont subir une distorsion, se traduisant par une rotation et

---

<sup>a</sup> : Certain oxydes de formule générale  $\text{ABO}_3$ , comme l'illménite ( $\text{FeTiO}_3$ ) ne sont pas des pérovskites

une éventuelle déformations des octaèdres, et ne présenteront alors plus un parfait alignement ; l'angle B-O-B (angle entre deux octaèdres) s'éloigne alors de 180°. Différentes symétries de la pérovskite sont présentées sur la Figure 1. Notons que certaines perovskites peuvent présenter une structure hexagonale où la distorsion est telle que les octaèdres sont joints par les faces (cas de BaNiO<sub>3</sub>). Afin de rendre compte cette distorsion, Goldschmidt<sup>2</sup> a défini un *facteur de tolérance*  $t$ , basé sur le rapport des rayons ioniques. En effet, dans le cas d'un réseau cubique idéal, d'après le modèle des sphères dures, le paramètre de maille  $a$  est donné par :

$$a = \sqrt{2} \times (r_A + r_O) = 2 \times (r_B + r_O) \quad \text{Eq. 1}$$

Dans le cas d'une maille distordue, le rapport des deux expressions dévie de l'unité, ce rapport correspond au facteur de Goldschmidt, et est donc défini par :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \times (r_B + r_O)} \quad \text{Eq. 2}$$

Où  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  représentant les rayons ioniques de A, B et O. Notons donc que ce facteur de tolérance fait l'hypothèse assez grossière de liaisons purement ioniques. Si  $r_A$  diminue ou  $r_B$  augmente, le facteur  $t$  va donc diminuer également, et une symétrie orthorhombique est atteinte (Cas de GdFeO<sub>3</sub> où  $t = 0,81$ ). *A contrario*, si  $r_A$  augmente ou  $r_B$  diminue,  $t$  prendra une valeur supérieure à 1, la symétrie passant de cubique à hexagonale (cas de BaNiO<sub>3</sub> – exemple sur Figure 1). La structure reste stable pour des valeurs comprises entre 0,75 et 1,13. La symétrie cubique est alors rencontrée pour des valeurs de  $t$  comprises entre 0,89 et 1, suivie par la symétrie rhomboédrique ( $R\bar{3}c$ ), pour des valeurs légèrement plus faibles, résultant de la rotation des octaèdres suivant la direction [111]. Enfin, pour des valeurs encore plus faibles, la symétrie est orthorhombique ( $Pnma$ ), avec une rotation des octaèdres suivant les directions [100] et [001].

Il est également possible de définir le facteur octaédrique, correspondant au rapport des rayons ioniques de B et de O (Eq. 3), et permettant de rendre compte de la stabilité de l'octaèdre BO<sub>6</sub>. Afin que l'octaèdre reste stable, ce facteur doit être compris entre 0,414 et 0,732<sup>3</sup>.

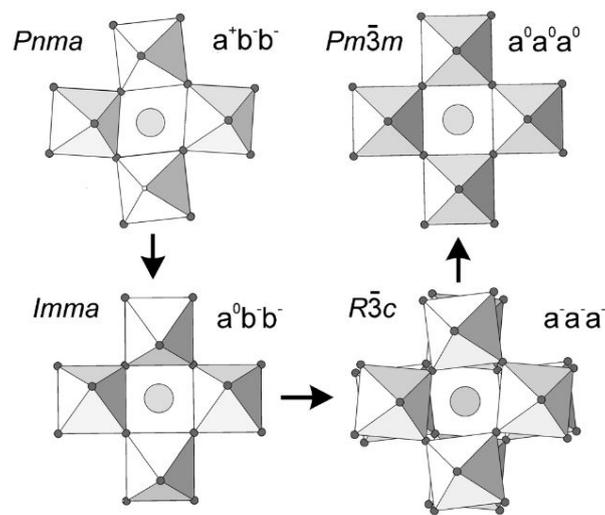
$$o = \frac{r_B}{r_O} \quad \text{Eq. 3}$$

## I.2. NOTATION DE GLAZER

Notons également l'élégant travail de A.M Glazer<sup>4,5</sup> concernant la représentation des distorsions de la structure perovskite et la mise en place de sa notation. Glazer propose de définir 23 systèmes de rotations ou « tilt » des octaèdres, selon 1, 2 ou 3 axes. La notation est constituée de trois lettres, avec un exposant sur chaque lettre, représentant la rotation autour de chaque axe. Ainsi, la première lettre correspond à l'axe a, la deuxième à l'axe b et la troisième à l'axe c. La lettre définit l'amplitude de la rotation, a, b ou c (mais pas l'axe) ; une même lettre est utilisée si

l'amplitude de rotation est identique, sinon une lettre différente est utilisée. L'exposant peut prendre trois « valeurs » et indique le sens de rotation des octaèdres. Le symbole « - » est utilisé si les octaèdres d'une même couche tournent dans le sens contraire, et le symbole « + » est utilisé si les octaèdres d'une même couche tournent dans le même sens. S'il n'y a aucune rotation de l'octaèdre suivant l'axe le symbole « 0 » est utilisé. Par exemple, la notation  $a^0a^0a^0$  décrit la structure cubique (aucune rotation),  $a^+b^-b^-$  décrit par contre une structure orthorhombique (rotation suivant a, de même sens entre deux couches, rotation selon b et c de même amplitude et de sens contraire d'une couche à l'autre). La Figure 2 présente les notations de Glazer pour différentes symétries.

FIGURE 2 – NOTATION DE GLAZER POUR DIFFERENTES SYMETRIES <sup>6</sup>



## II. LA PEROVSKITE $\text{LaFeO}_3$

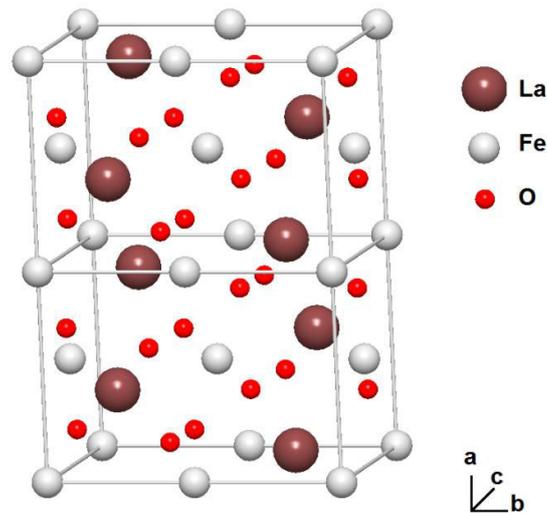
### II.1. STRUCTURE

$\text{LaFeO}_3$  est une pérovskite qui cristallise dans un système orthorhombique (Groupe d'espace 62,  $Pnma$ ), de paramètres  $a = 5,55652 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,8534 \text{ \AA}$ , et  $c = 5,5592 \text{ \AA}$  <sup>7</sup>, de densité  $6,64 \text{ g.cm}^{-3}$ . Le Tableau 1 présente les positions atomiques, la Figure 3 présente la maille de  $\text{LaFeO}_3$ .

TABLEAU 1 – POSITION ATOMIQUE DES ATOMES DE  $\text{LaFeO}_3$

Site	Élément	Position de Wyckoff	x	y	z
<b>O1</b>	O	8d	0,1984	0,0506	0,3043
<b>La1</b>	La	4c	0,43716	1/4	0,01556
<b>O2</b>	O	4c	0,5328	1/4	0,6005
<b>Fe1</b>	Fe	4a	0	0	0

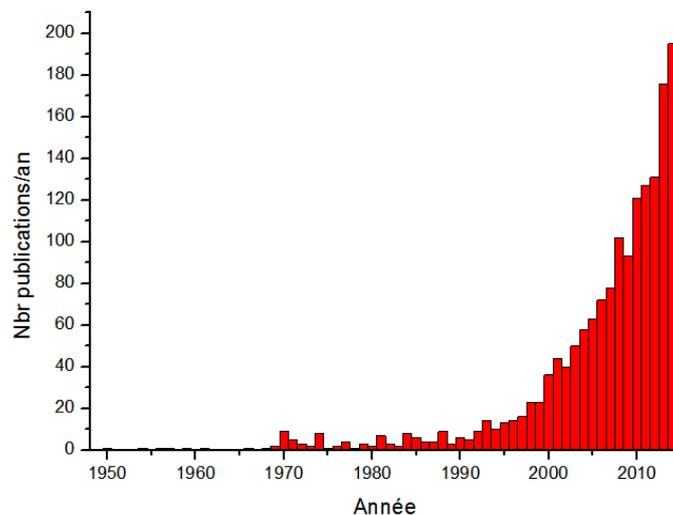
FIGURE 3 – STRUCTURE DE  $\text{LaFeO}_3$  (DOUBLE MAILLE ELEMENTAIRE SUIVANT A)



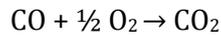
## II.2. HISTOIRE, PROPRIETES ET APPLICATIONS

Les ferrites de Terres Rares sont étudiées depuis longtemps, et les dernières années ont confirmé un intérêt certain pour leur étude (Figure 4). Les premiers articles traitant de  $\text{LaFeO}_3$  datent des années 1950, avec l'étude des propriétés électriques et magnétiques par G.H. Jonker<sup>8-10</sup>. Il fallu attendre les années 1970 avec la découverte des mémoires à bulles par Bobeck<sup>11</sup> pour voir apparaître un certain engouement pour les orthoferrites grâce à leurs propriétés magnétiques particulières (existence de domaines magnétiques permettant un stockage de données en l'absence d'alimentation électrique).

FIGURE 4 – EVOLUTION DU NOMBRE DE PUBLICATIONS PAR ANNEE, AVEC LE MOT-CLE " $\text{LaFeO}_3$ ", SOURCE SCIEDIRECT.COM



A partir des années 1990, le nombre de publications augmente avec les recherches orientées sur les propriétés d'activité catalytique pour la réduction de gaz ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ )<sup>12-16</sup>, et d'électrodes pour pile à combustible solide<sup>17-20</sup>. En effet, grâce aux propriétés d'adsorption de l'oxygène en augmentant la température, il est par exemple possible de réaliser l'oxydation catalytique de  $\text{CO}$ , suivant la réaction suivante :



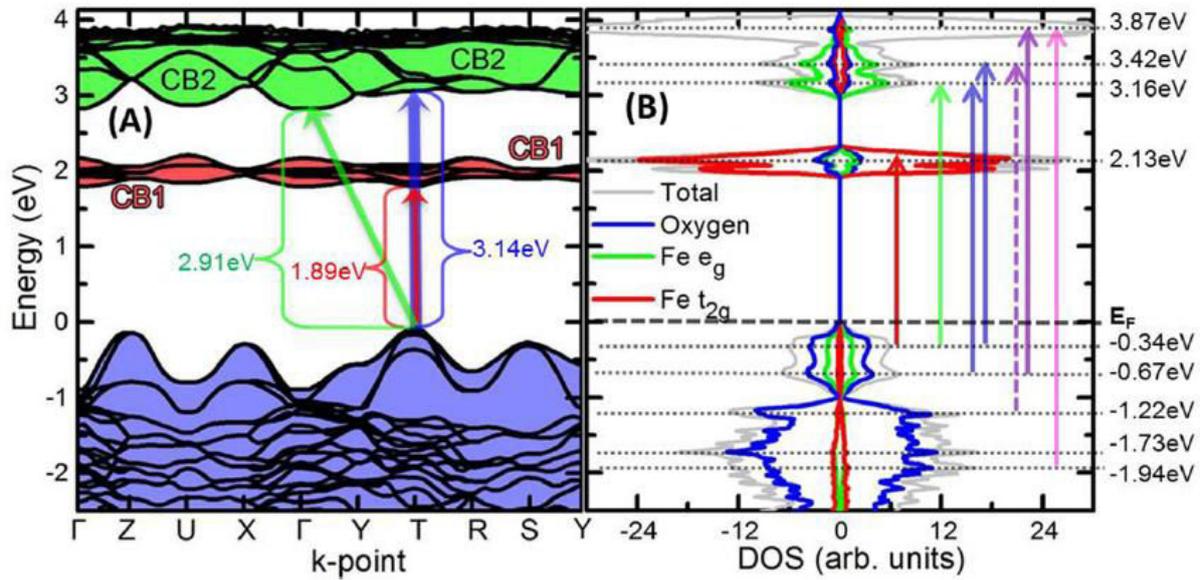
Les dernières années ont également vu l'étude des pérovskites pour la synthèse de pigments inorganiques. A cause des nombreuses réglementations en matière d'environnement et de toxicologie (directive REACH par exemple), de nombreuses substances sont maintenant considérées comme toxiques et doivent être remplacées. Les oxydes métalliques binaires et hétéro-oxydes sont des candidats très prometteurs de par les nombreuses possibilités de couleurs (directement liées au gap du matériau) ainsi que par leur grande stabilité en température.  $\text{LaFeO}_3$  dopée ou non est à l'étude comme candidat potentiel pour des pigments jaune-orangé, où le dopage permet de jouer sur la teinte des pigments<sup>21,22</sup> (Figure 5).

**FIGURE 5 – PHOTOGRAPHIE DE PIGMENTS  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7$ )<sup>21</sup>**



Les différentes propriétés de  $\text{LaFeO}_3$  sont donc bien connues de par les nombreuses études effectuées, et de nombreuses applications sont envisageables.  $\text{LaFeO}_3$  cristallise dans un système orthorhombique ( $\text{Pnma}$ , groupe 62) à température ambiante et présente une transition de phase vers  $950^\circ\text{C}$  vers un système rhomboédrique ( $\text{R}\bar{3}\text{c}$ )<sup>23,24</sup>. Concernant les propriétés optiques et électriques,  $\text{LaFeO}_3$  est un semi-conducteur : le gap de  $\text{LaFeO}_3$  a été déterminé par plusieurs méthodes, avec des valeurs comprises entre 2 et 3 eV<sup>25,26</sup>. Récemment, Scafetta et al.<sup>27</sup> ont déterminé plus précisément le gap de  $\text{LaFeO}_3$  en combinant des mesures par spectroscopie d'ellipsométrie et calculs *ab initio* sur des échantillons épitaxiés. Ainsi,  $\text{LaFeO}_3$  possède un gap direct de 2,34 eV, avec une transition indirecte présente à 3,4 eV. La structure de bande est présentée sur la Figure 6. Notons que les valeurs des transitions sont issues du calcul est donc inférieure aux valeurs réelles déterminées expérimentalement.

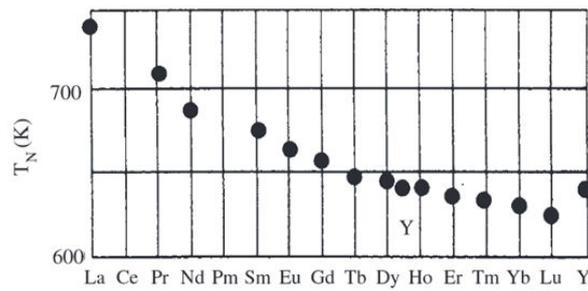
FIGURE 6 – STRUCTURE DE BANDE CALCULEE PAR SCAFETTA ET AL.<sup>27</sup> : (A.) ENERGIE DES ELECTRONS VS. K ET (B.) DENSITE D'ETAT



LaFeO<sub>3</sub> est un conducteur mixte présentant une conductivité électronique et ionique due au mouvement des lacunes d'oxygène à haute température. Les mécanismes de conduction sont thermiquement activés, mais les mécanismes d'activation sont différents selon la gamme de température : à haute température, les mécanismes de saut sont essentiellement assurés par les phonons, et la conduction suit une loi d'Arrhenius. A plus faible température, par contre, il semblerait que les mécanismes de saut de polarons sont plus majoritaires<sup>28,29</sup>. Notons également que les lacunes d'oxygène jouent un rôle prépondérant dans les mécanismes de conduction électronique en plus de la conduction ionique : Warhnus et al.<sup>30</sup> ont en effet montré que la conduction sur des échantillons polycristallins était affectée par la durée du recuit. Un recuit long et à forte température (> 1000°C) entraîne une augmentation de la conductivité, expliquée par la formation de défauts de Schottky, agissant comme des accepteurs d'électrons.

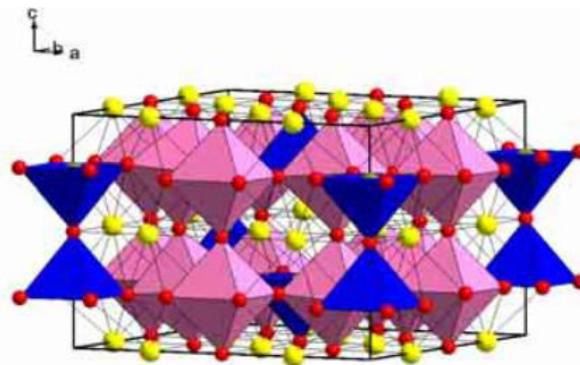
L'orthoferrite de lanthane est également multiferroïque (matériau présentant simultanément plusieurs propriétés ferroïques, donc plusieurs propriétés présentant un cycle d'hystérésis), confirmé par l'étude d'Acharya et al.<sup>31</sup>. Il est montré que la susceptibilité magnétique varie avec la température et l'aimantation, indiquant la présence d'un ordre magnétique. Une hystérésis ferroélectrique est également mise en évidence, permettant à l'orthoferrite de lanthane de trouver de nouvelles applications nécessitant des propriétés multiferroïques (il est possible de contrôler une caractéristique physique par l'application d'un champ extérieur, cas utile en microélectronique par exemple). Enfin, LaFeO<sub>3</sub> est antiferromagnétique, et possède une température de Néel de 740K, la plus haute de la famille des orthoferrites<sup>32,33</sup> (Figure 7).

FIGURE 7 – EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DE NEEL DE PLUSIEURS ORTHOFERRITES <sup>32</sup>



La substitution du lanthane par d'autres éléments de plus faible valence comme le Strontium ( $\text{Sr}^{2+}$ ) est également largement étudiée<sup>20,34-36</sup>, car il est possible de générer des lacunes d'oxygène ou des valences mixtes sur le fer, abaissant ainsi la symétrie (Figure 8) et permettant une plus grande mobilité de l'oxygène au sein du réseau, conduisant de ce fait à des applications dans les piles à combustibles<sup>17</sup>. De nombreux auteurs se sont également intéressés à la substitution du fer par d'autres métaux de transition (Nickel, Cobalt)<sup>37-41</sup> afin d'étudier l'effet de la substitution sur les propriétés électriques, optiques et magnétiques.

FIGURE 8 – PEROVSKITE A BASE DE STRONTIUM  $\text{SrFeO}_{2,875}$  PRESENTANT DES LACUNES D'OXYGENE, ABAISSANT AINSI LA SYMETRIE DE LA STRUCTURE (TIRE DE JOHNSON ET AL. 1)



### II.3. MODES DE SYNTHÈSE

L'orthoferrite de lanthane est une perovskite relativement facile à synthétiser, et de nombreuses voies de synthèse existent. Des voies chimiques comme la microémulsion inverse à partir de précurseurs  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  et  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  et de solvants ont fait leurs preuves, et permettent la synthèse de  $\text{LaFeO}_3$  sous forme de poudre<sup>42</sup>. Citons également les méthodes sol-gel/combustion<sup>43-46</sup>, de co-précipitation<sup>47-50</sup> (ayant par ailleurs permis la synthèse de nanotubes de  $\text{LaFeO}_3$  pour des applications de capteurs de gaz<sup>51</sup>), et de synthèse en milieu acide<sup>47,48</sup>. Enfin, des méthodes chimiques assistées par micro-onde sont également envisageables<sup>52,53</sup> et ont permis la synthèse de nanoparticules<sup>54</sup>.

Les synthèses par réactions solides sont également courantes, à partir de poudres d'oxyde binaires  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , mélangées puis chauffées à haute température<sup>55,56</sup>, ou éventuellement par broyage à boulets (ball milling synthesis)<sup>48,57</sup>.

### III. $\text{LaFeO}_3$ EN COUCHES MINCES

$\text{LaFeO}_3$  étant un candidat de choix pour les applications précédemment citées, et de tels composants électroniques tendant à se miniaturiser, l'étude de  $\text{LaFeO}_3$  sous forme de couche mince est en plein essor.

Les méthodes usuelles de dépôt physique en phase vapeur se prêtent bien à l'élaboration de films minces, avec des dépôts réalisés par PLD (Pulse Laser Deposition)<sup>58</sup>, ablation laser<sup>59</sup>, pulvérisation cathodique en radio-fréquence<sup>14,60</sup>, par MBE (Molecular Beam Epitaxy, ou Epitaxie par Jet Moléculaire)<sup>33</sup>, ou par ALD (Atomic Layer Deposition)<sup>61</sup>. Notons que la pulvérisation cathodique magnétron, sans l'utilisation de la radiofréquence (RF) n'est pas couramment utilisée due à la difficulté à pulvériser du lanthane en milieu réactif. Dans notre cas, nous n'utiliserons pas de générateur RF, mais des générateurs DC pulsé, permettant la neutralisation des charges, tout en s'affranchissant de l'utilisation de la RF.

Des voies chimiques sont également envisageables pour déposer des films de  $\text{LaFeO}_3$ , avec des méthodes CVD (chemical vapor deposition)<sup>62</sup>, des méthodes de pulvérisation pyrolytique (spray-pyrolysis method)<sup>63</sup>, ou par dip-coating<sup>44</sup>.

### IV. LES AUTRES FERRITES ETUDIÉES : $\text{PrFeO}_3$ , $\text{NdFeO}_3$ ET $\text{SmFeO}_3$

Le reste de la famille étudiée présente plus ou moins les mêmes caractéristiques. Contrairement aux cobaltites ou aux nickelates, l'ensemble des ferrites de Terres Rares cristallisent dans un système orthorhombique. Nous aurons donc des structures similaires pour les quatre composés étudiés. C'est d'ailleurs la stabilité de la structure cristalline lors de la substitution de la Terre Rare qui a fait que notre choix s'est porté sur cette famille de perovskite. En effet, elle va nous permettre de mieux appréhender l'effet de la substitution sur les propriétés physiques (spectroscopie infrarouge notamment). La substitution du lanthane par d'autres Terres Rares plus petites est largement reportée dans la littérature, principalement pour des applications de photocatalyse<sup>52,64</sup>, de catalyse de gaz pour capteur<sup>65,66</sup>, ou de pigmentation<sup>22</sup>. Les travaux portent également sur la synthèse de ces orthoferrites ou l'étude dans des domaines de pressions élevées pour atteindre des transitions de spin<sup>67</sup>. Des procédés de synthèse intéressants sont reportés tels que la synthèse sous flux  $\text{NaOH}$ <sup>68</sup>, permettant une synthèse à relativement basse température (400°C).

Du point de vue structural, la substitution du lanthane par d'autres Terres Rares plus petites se traduit par une augmentation de la distorsion de la maille. Les paramètres de maille sont impactés ainsi que l'angle Fe-O-Fe ; angle entre deux octaèdres. Il est possible de déterminer des facteurs d'orthorhombicité de la structure : les rapports  $c/a$  ainsi que  $(a \times \sqrt{2})/b$ . Lorsque ces deux rapports sont égaux à 1, la maille est cubique ( $a=c=b$ , se traduisant par  $b = a \times \sqrt{2}$  en symétrie orthorhombique). Lorsque la Terre Rare diminue, ces deux rapports s'éloignent de l'unité, indiquant une augmentation de la distorsion. Cette distorsion de la maille se fait par une plus grande rotation des octaèdres. L'angle Fe-O-Fe ; angle entre deux octaèdres liés par les sommets, rend également compte de cette distorsion : il diminue et s'éloigne de la valeur de  $180^\circ$  (cas d'une pérovskite cubique). Les différents paramètres structuraux sont donnés dans le Tableau 2 : ces données indiquent que  $\text{LaFeO}_3$  est presque cubique (facteur d'orthorhombicité proche de 1, mais angle entre les octaèdres différent de  $180^\circ$ ), et la maille est de plus en plus orthorhombique lorsque la taille de la Terre Rare diminue.

TABLEAU 2 – INFLUENCE DE LA TERRE RARE SUR LA STRUCTURE

	Rayon ionique ( $\text{RE}^{3+}$ CN=8) (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Facteur d'orthorhombicité		Angle Fe-O-Fe (°)
					c/a	$(a \times \sqrt{2})/b$	
<b>LaFeO<sub>3</sub></b>	1,160	5,5652	7,8534	5,5592	0,999	1,002	157,7°
<b>PrFeO<sub>3</sub></b>	1,126	5,5997	7,8164	5,5060	0,983	1,013	153,8°
<b>NdFeO<sub>3</sub></b>	1,109	5,6042	7,8127	5,5010	0,981	1,014	153,5°
<b>SmFeO<sub>3</sub></b>	1,079	5,6133	7,7567	5,4412	0,969	1,023	150,5°

La distorsion est également rendue compte par le facteur de Goldschmidt reporté pour chaque pérovskite dans le Tableau 3. Les valeurs sont déterminées à partir des rayons ioniques donnés par la table de Shannon<sup>69</sup>, en tenant compte d'une coordinence de 8 pour  $\text{RE}^{3+}$ , et 6 pour  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$ . Notons que l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  possède deux configurations électroniques différentes, une configuration HS (High Spin), possédant deux électrons non appariés sur l'orbitale  $e_g$ , et une configuration LS (Low Spin) ne possédant aucun électron sur l'orbitale  $e_g$ . Le facteur de Goldschmidt a été calculé en considérant la configuration HS ; configuration la plus probable dans les conditions de température et de pression ambiantes<sup>70</sup>.

TABLEAU 3 – VALEUR DU FACTEUR DE TOLERANCE DES PEROVSKITES  $\text{REFeO}_3$  (RE= LA, PR, ND, SM)

	Valeur de t ( $\text{Fe}^{3+}$ configuration HS)
<b>LaFeO<sub>3</sub></b>	0,886
<b>PrFeO<sub>3</sub></b>	0,875
<b>NdFeO<sub>3</sub></b>	0,869
<b>SmFeO<sub>3</sub></b>	0,858

Ce facteur s'éloigne de plus en plus de l'unité lorsque la taille de la Terre Rare diminue, indiquant une plus grande distorsion. Notons que le facteur octaédrique, quant à lui, ne varie pas ( $r_{Fe}/r_O$ ), et vaut 0,467, il est donc bien compris dans l'intervalle de stabilité.

## V. QUELQUES NOTIONS DE THERMOCHROMIE

Un des buts initiaux de la thèse était de générer des propriétés thermochromes des orthoferrites par dopage à l'azote. La thermochromie est l'aptitude d'un matériau à changer de comportements optique et électrique en fonction de la température, et ce, de manière réversible. Des propriétés thermochromes peuvent trouver différentes applications, selon la température de transition optique et électrique, directement dépendante du matériau. Des exemples connus sont utilisés en cuisine pour indiquer qu'une poêle est à température d'utilisation, ou qu'une bière est à température optimale de dégustation. Les orthoferrites ne possèdent pas cette transition thermochromique, mais un dopage à l'azote peut potentiellement l'autoriser.

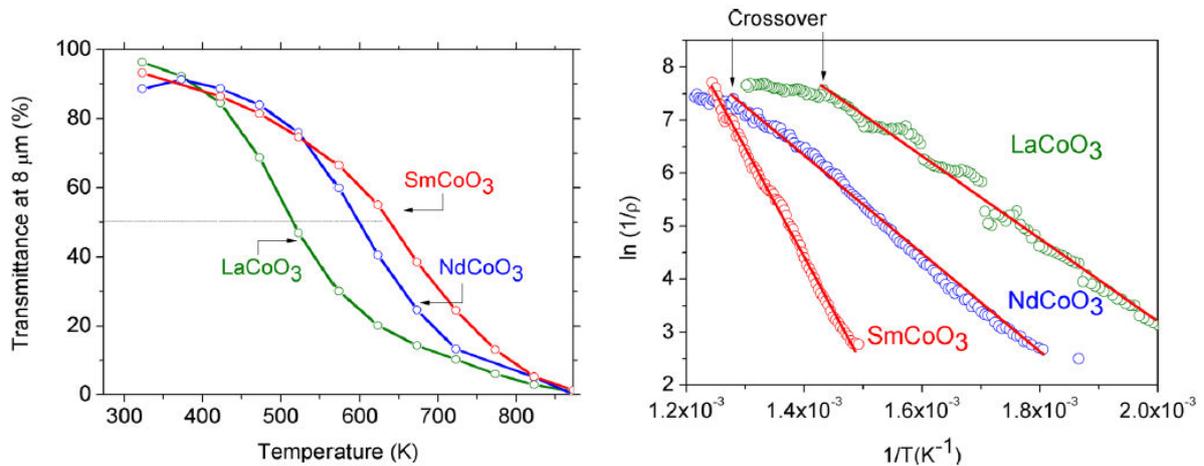
Des propriétés de thermochromie dans le domaine infrarouge ont été observées pour le  $VO_2$  ( $T_{transition} = 68^\circ C$ ) ainsi que dans des pérovskites similaires aux ferrites, les nickelates  $RENiO_3$ <sup>71,72</sup> et cobaltites  $RECoO_3$ <sup>73</sup>. Dans le cas de ces oxydes, l'effet thermochrome est lié à une transition métal-isolant, donnant lieu au passage d'un caractère semi-conducteur à  $T < T_{MI}$ , à métallique à  $T > T_{MI}$ ,  $T_{MI}$  étant la température de transition.

La variation de propriétés optiques peut avoir lieu dans des domaines de longueurs d'onde différentes, principalement dans le visible ou dans l'infrarouge. Un matériau thermochrome présentant un changement optique dans l'infrarouge possède des propriétés très intéressantes, au-delà d'une simple indication visuelle : un revêtement thermochrome permet de réaliser un système de régulation en température passif, grâce au changement de son comportement émissif. A  $T < T_{MI}$ , le matériau étant semi-conducteur, la transmittance dans l'infrarouge est élevée, autorisant le passage du rayonnement infrarouge, et permettant ainsi l'échauffement d'un système revêtu par ce matériau. Une fois la température de transition atteinte, un comportement métallique est observé, le matériau devient opaque au rayonnement infrarouge, bloquant ainsi le rayonnement et permettant de ne pas surchauffer le système revêtu. L'ajout d'un substrat réfléchissant aux IR (aluminium par exemple), permet d'inverser ce phénomène, en jouant avec les variations d'émissivité.

Le changement de comportement est donc visible de deux manières, grâce aux mesures optiques dans l'infrarouge (FTIR) et grâce aux mesures électriques (courbes 4-pointes), en température. Afin de définir la *température de transition*, on utilisera l'inflexion de la courbe de résistivité (*crossover* sur la Figure 9) ou la valeur de température lorsque 50% du rayonnement infrarouge

a été bloqué à une longueur d'onde donnée (Figure 9) (l'effet thermochrome est progressif dans le cas des pérovskites, et s'étend sur environ 100-150°C).

FIGURE 9 – EVOLUTION DE LA TRANSMITTANCE A 8 μm ET DE LA RESISTIVITE POUR RECoO<sub>3</sub> PERMETTANT DE DEFINIR LA TEMPERATURE DE TRANSITION<sup>73</sup>

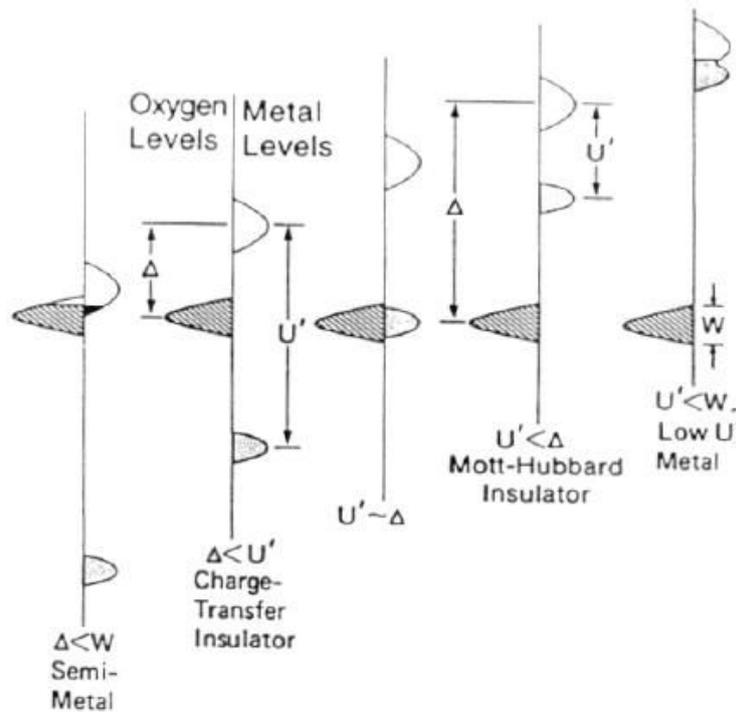


L'effet thermochrome dans le cas des cobaltites et des nickelates est dû à cette transition métal isolant, qui a été décrite par Zaanen, Sawtsky et Allen en 1985<sup>74</sup>, puis par Torrance *et al.*<sup>75</sup> en 1991. Avant de développer la théorie ZSA, il convient de reprendre le modèle de Mott-Hubbard décrivant les oxydes de métaux de transition<sup>76-78</sup>, adapté par Torrance. Il est montré que la conduction électrique des oxydes de métaux de transition est assurée par des transferts électroniques faisant intervenir les états *d* partiellement remplis du métal, mais également par l'intermédiaire de la bande  $2p^6$  de l'oxygène. Selon les positions des niveaux  $2p$  et  $3d$ , on distingue différents cas (Figure 10). On définit l'énergie de Hubbard  $U'$  comme la différence d'énergie séparant la bande d'énergie inoccupée la plus basse et la bande d'énergie occupée la plus haute du métal de transition (interaction *d-d*).  $W$  correspond à la largeur de la bande de l'oxygène et  $\Delta$  la différence entre la bande de valence de l'oxygène et la bande de valence du métal de transition. Selon les configurations possibles, les mécanismes de conduction diffèrent :

- *Oxydes conducteurs de faibles  $\Delta$*  : lorsque  $\Delta$  est très faible ( $\Delta < W < U'$ ), on parle de semi-métal – la conduction est principalement assurée par l'oxygène.
- *Oxydes isolants à transfert de charge* : lorsque  $W < \Delta < U'$ , le transfert de charge a lieu selon la transition électronique  $d^n p^m \rightarrow d^{n+1} p^{m-1}$  – le gap est donné par la différence d'énergie  $(\Delta - W)/2$ , autrement dit la différence d'énergie entre l'orbitale  $2p$  de l'oxygène et l'orbitale  $3d$  du métal de transition.
- *Oxydes isolants de type Mott-Hubbard* : lorsque  $W < U' < \Delta$ , le gap correspond alors à  $U' - W$ , le transfert électronique s'effectue entre deux ions métalliques  $d^n_i p^m_j \rightarrow d^{n+1}_i p^{m-1}_j$ .

- *Oxydes conducteurs de faibles  $U'$  ou Low  $U'$  metal*: lorsque  $U' < W$ , le transfert est assuré par recouvrement des orbitales des cations métalliques uniquement.

FIGURE 10 – MODELE DE MOTT-HUBBARD PRESENTANT LES DIFFERENTES CONFIGURATION DES POSITIONS RELATIVES DES BANDES POUR DES OXYDES DE METAUX DE TRANSITION.



Les ferrites, comme les nickelates sont des isolants à transfert de charges<sup>79,80</sup>. Au dessus de leur température de transition, les nickelates changent de comportement et deviennent des semi-métaux, grâce au recouvrement des orbitales  $2p$  de l'oxygène et  $3d$  du métal de transition.

Ce changement de comportement est expliqué par la théorie ZSA, et est lié à une légère modification de la distorsion de structure. A  $T < T_{MI}$ , le comportement est de type isolant à transfert de charge, les bandes  $2p$  et  $3d$  ne se recouvrent pas. La largeur de la bande  $2p$  (soit  $W$ ) est liée à l'angle de super-échange M-O-M, et donc à la distorsion de la maille. Or la distorsion de la maille est directement liée à la taille de la Terre Rare et à la température : lors de l'augmentation de température, l'élargissement des bandes autorise un recouvrement des orbitales et donc un comportement métallique (Figure 11). Dans le cas d'une diminution de la taille de la Terre Rare, cet angle s'éloigne de plus en plus de  $180^\circ$ , éloignant ainsi les orbitales, il faut donc une plus forte augmentation de température pour générer la transition. On retrouve cette évolution dans les nickelates et cobaltites, où les températures de transition augmentent lorsque l'on diminue la taille de la Terre Rare (Tableau 4).

FIGURE 11 – THEORIE ZSA ET TRANSITION METAL ISOLANT

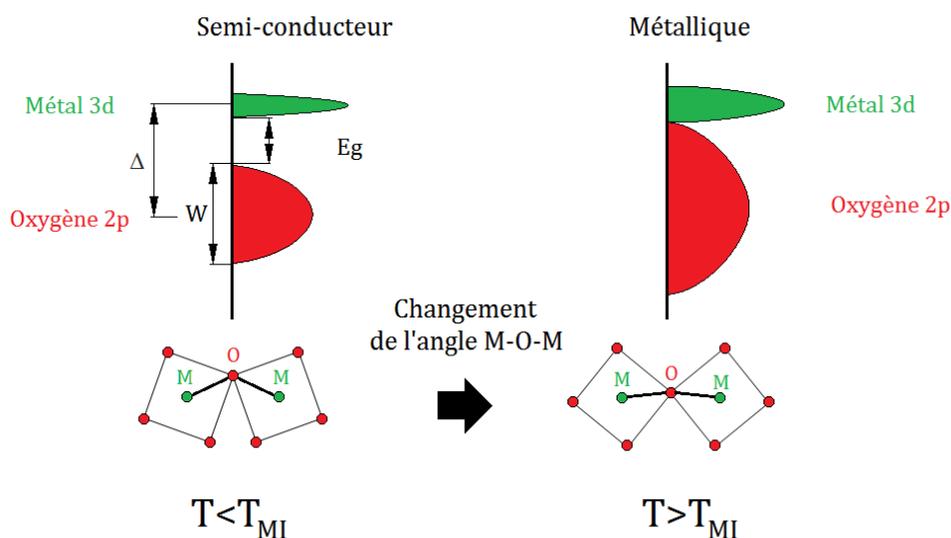


TABLEAU 4 – EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION POUR LES NICKELATES, COBALTITES ET FERRITES DE TERRES RARES (RESULTATS COMPILES DE 72,73,81)

Terre Rare A	Métal de transition B		
	Fe	Co	Ni
La	Semi-conducteur	250°C	Métallique
Pr	Semi-conducteur	-	-138°C
Nd	Semi-conducteur	507°C	-72°C
Sm	Semi-conducteur	>600°C	130°C

D'après ce tableau, et d'après les évolutions de température lors de la substitution du métal de transition et de la Terre Rare,  $\text{LaFeO}_3$  apparaît donc intéressant à étudier : le déplacement d'une colonne dans le tableau périodique sur le métal augmente d'environ 500°C la température, tandis que le déplacement d'une colonne sur la Terre Rare l'augmente d'environ 100°C, ces températures étant directement liées à la géométrie de la maille. En extrapolant ces observations,  $\text{LaFeO}_3$  devrait donc posséder une température de transition à très haute température (800-900°C). Aucune publication traite d'une potentielle transition métal-isolant,  $\text{LaFeO}_3$  présente uniquement des transformations de phase du premier ordre, avec un passage d'une structure orthorhombique à rhomboédrique (groupe d'espace  $R\bar{3}c$ ) à 956°C.

Le dopage à l'azote présente alors un intérêt pour diminuer le gap de cette pérovskite et atteindre une potentielle température de transition.

## VI. LES OXYNITRURES PEROVSKITES

Les points qui suivent sont en partie tirés de l'article de revue de S. Ebbinghaus et al.<sup>82</sup>, qui recense la plupart des voies de synthèses envisageables pour les pérovskites oxynitrures, ainsi

que les techniques de caractérisation structurales, optiques, chimiques électriques et de stabilité thermique. Nous nous limiterons à résumer les informations de cet article utiles pour notre travail.

## VI.1. GENERALITES

Les travaux sur les oxynitrures datent des années 1960 avec des études sur les oxynitrures de Niobium et les oxynitrures métalliques<sup>83,84</sup>. Le principal but initial était d'associer à la fois les propriétés des oxydes (tenue en température, forte isolation) et celles des nitrures (meilleure tenue mécanique que les oxydes), et d'adapter le ratio O/N dans le composé afin d'obtenir les propriétés désirées.

Les premières études portant sur les oxynitrures pérovskites ont été réalisées à Rennes par Marchand et ses collègues<sup>85,86</sup> à la fin des années 1980. Elles ont été réalisées sur les systèmes à base de Terres Rares Strontium, Baryum ou Calcium pour le site A, et à base de Tantale, Niobium ou Tungstène pour le site B, avec une composition en azote variable. Ainsi les composés  $\text{LaWO}_{0,6}\text{N}_{2,4}$ ,  $\text{LaWO}_{0,7}\text{N}_{2,3}$ ,  $\text{NdWO}_{0,8}\text{N}_{2,2}$  et  $\text{MTO}_2\text{N}$  (M= Ba, Sr, Ca et T=Ta, Nb) ont été réalisés par action de l'ammoniac à 950-1000°C sur des oxydes précurseurs ( $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ,  $\text{LaTa}_8\text{O}_9$ ), méthode encore utilisée pour la plupart des synthèses d'oxynitrures pérovskites. Une forte amélioration de la conductivité électrique est obtenue, tout en gardant une stabilité thermique correcte.

Concernant les oxynitrures d'orthoferrites, un seul article a été publié en 2013 sur le composé  $\text{LaFeO}_{3-x}\text{N}_x$ , par Gallego et al, collègues colombiens de l'Université de Medellin<sup>87</sup>. La synthèse a été réalisée par auto-combustion de  $\text{LaFeO}_3$ . Les caractérisations indiquent une stœchiométrie très faible en azote ( $\text{LaFeO}_{2,95}\text{N}_{0,05}$ ), et de faibles modifications des paramètres de maille. Les propriétés optiques semblent être modifiées, avec une diminution de la transmittance, des nouveaux modes de vibration IR vers 995 et 1070  $\text{cm}^{-1}$ , attribués à la vibration des liaisons Fe-N dans un octaèdre  $\text{FeO}_{6-x}\text{N}_x$ . Des modifications des spectres RAMAN sont également observées, avec une diminution en intensité de la bande à 632 $\text{cm}^{-1}$ , bande caractéristique de la vibration du réseau anionique de  $\text{LaFeO}_3$ .

## VI.2. VOIES DE SYNTHES ET MECANISMES DE COMPENSATION

La méthode actuellement la plus utilisée est l'ammonolyse, c'est-à-dire le recuit sous ammoniac à haute température (800-1000°C). La principale difficulté de la synthèse d'oxynitride vient de la diffusion de l'azote au sein du réseau. Dans une réaction d'ammonolyse, la forte température permet d'activer cette diffusion, mais génère également une atmosphère fortement réductrice (craquage de l'ammoniac et formation d'hydrogène), donnant lieu à des réactions non désirées,

voire une réduction de la structure. De plus, cette réaction est relativement lente, et est limitée par la surface du composé à nitrurer ; le cas des films minces n'est pas optimal, il est préférable d'utiliser des poudres.

Afin d'améliorer et de rendre plus efficace et plus rapide la réaction d'ammonolyse, il existe des méthodes de synthèse assistées plasma ou par chimie douce. Citons par exemple la méthode *Pechini* (ou synthèse par voie citrate) basée sur la stabilisation de cations métalliques dans l'acide citrique, permettant la synthèse d'un gel, qui après séchage, donne lieu à un oxyde amorphe. Ces oxydes sont très réactifs, et autorisent une forte diffusion du fait qu'ils sont amorphes. Cette méthode permet la synthèse d'oxydes précurseurs qui subissent ensuite une réaction d'ammonolyse, où la diffusion aura lieu plus facilement. L'utilisation d'un générateur à micro-ondes lors de l'ammonolyse permet également d'améliorer la réaction : un plasma est ainsi créé permettant d'ioniser une partie des espèces, et donc d'augmenter la réaction de nitruration.

Du fait des caractéristiques similaires entre l'ion  $O^{2-}$  ( $r_{O^{2-}} = 1,4 \text{ \AA}$  et  $\chi_O = 3,44$ ) et l'ion  $N^{3-}$  ( $r_{N^{3-}} = 1,5 \text{ \AA}$  et  $\chi_N = 3,04$ ), la substitution partielle de l'oxygène par l'azote est possible. La différence de charge entre les deux anions doit s'accompagner d'un mécanisme de compensation de charge lors de l'ajout d'azote. Les différentes possibilités énoncées par Ebbinghaus et al.<sup>82</sup> sont les suivantes :

1. Génération de lacunes d'oxygène :  $ABO_3 \rightarrow ABO_{3-3x/2}N_x$
2. Co-substitution dans le sous-réseau anionique :  $ABO_3 \rightarrow ABO_{3-2x}N_xF_x$
3. Co-substitution du cation A :  $A^{2+}BO_3 \rightarrow A^{2+}_{1-x}A'^{3+}_xBO_{3-x}N_x$
4. Co-substitution du cation B :  $AB^{3+}O_3 \rightarrow AB^{3+}_{1-x}B'^{4+}_xB^{3+}_xBO_{3-x}N_x$
5. Oxydation du cation B :  $AB^{3+}O_3 \rightarrow AB^{3+}_{1-x}B'^{4+}_xB^{3+}_xBO_{3-x}N_x$
6. Réduction du nombre d'anions :  $ABO_{3+x/2} \rightarrow ABO_{3-x}N_x$

Etant donné sa configuration électronique, le lanthane ne pourra pas subir une augmentation de son degré d'oxydation. Le passage à  $Fe^{4+}$  est envisageable : bien qu'un degré d'oxydation +IV ne soit pas courant pour le fer, il est observé dans certaines perovskites telles que  $SrFeO_3$ , en alternance avec  $Fe^{3+}$ <sup>88</sup>, des mécanismes de compensation par lacunes d'oxygène sont envisageables.

### VI.3. FAISABILITE THEORIQUE DES OXYNITRURES PEROVSKITES

Une importante étude de Li et al.<sup>89</sup> a été réalisée en 2013 démontrant la faisabilité théorique des pérovskites oxynitrures. Leurs travaux sont basés sur des calculs incluant la modification des distances interatomiques et des rayons ioniques des cations, et la stabilité de la structure

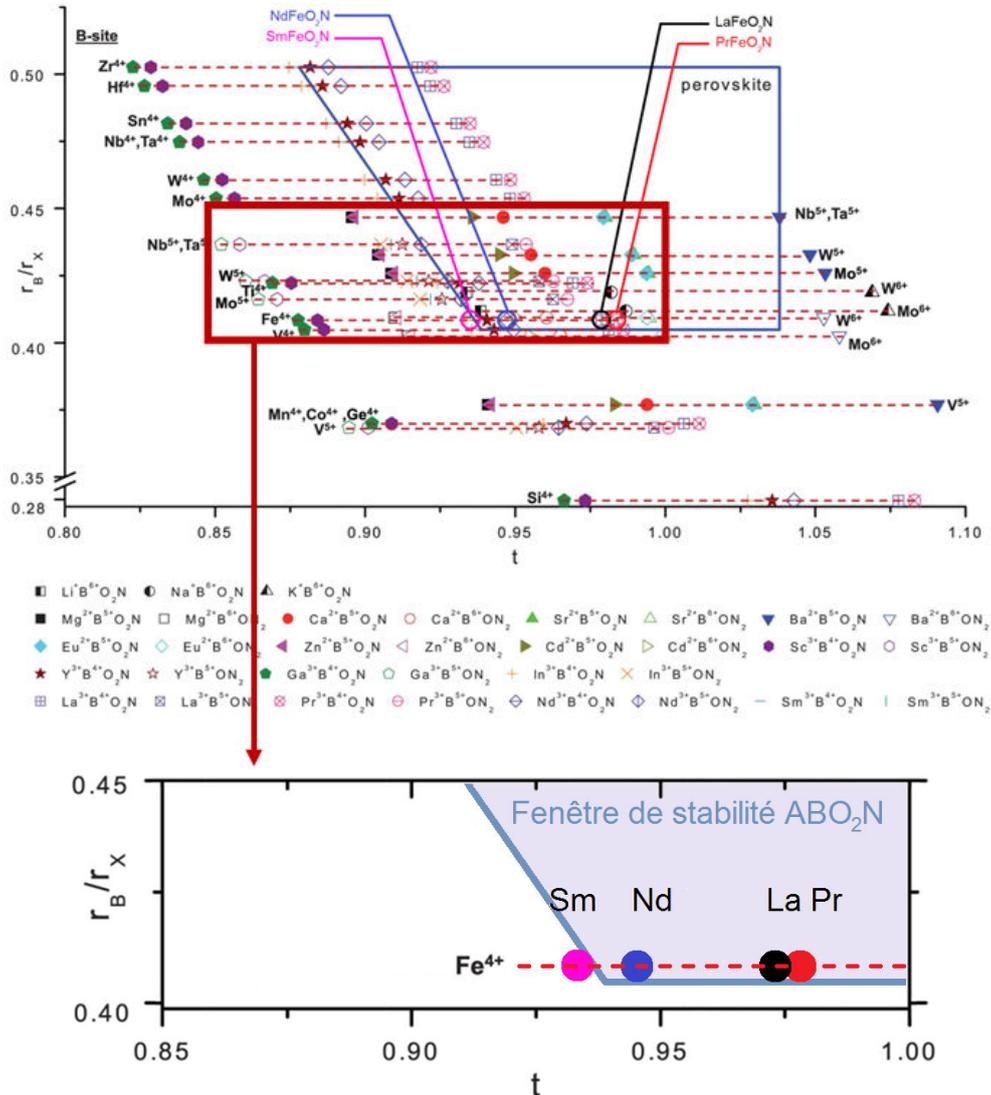
résultant de la substitution de l'oxygène par l'azote. Ils définissent alors une carte de stabilité des composés  $ABO_2N$  et  $ABON_2$  dans un repère facteur de tolérance/facteur octaédrique (Figure 12) pour un grand nombre d'éléments. Sur ce même repère est tracée la fenêtre où la structure perovskite est stable, selon les valeurs du facteur octaédrique et du facteur de Goldschmidt. En fonction des degrés d'oxydation possibles de chaque élément, tous les cas sont envisagés pour chacune des deux configurations oxynitrures :  $A^{1+}B^{6+}$ ,  $A^{2+}B^{5+}$ ,  $A^{3+}B^{4+}$  pour  $ABO_2N$  et  $A^{2+}B^{6+}$ ,  $A^{3+}B^{5+}$  pour  $ABON_2$ . Le Tableau 5 recense les différentes possibilités, avec les composés prédits par le modèle (P), non prédits par le modèle (N), et déjà synthétisés en 2013 (S). Cette étude ne prend pas en compte d'éventuelles limitations dues à la synthèse du matériau, mais uniquement des considérations de stabilité de la structure finale, et doit donc être prise avec considération. D'après cette étude, les oxynitrures pérovskites à base de fer et de Terres Rares sont potentiellement réalisables, mais sont situés sur la limite de stabilité (Figure 12). De plus, les composés  $REFeO_2N$  proposés contiennent un degré d'oxydation +IV sur la totalité des atomes de fer en présence, or la stabilisation du fer +IV n'est pas évidente, et souvent alternée avec un degré d'oxydation +III ou +II. Néanmoins, on peut raisonnablement supposer qu'un dopage à l'azote entraînerait la présence de quelques mailles  $LaFeO_2N$ , où le mécanisme de compensation de charge serait assuré par l'augmentation du degré d'oxydation du fer.

TABLEAU 5 – COMPOSES  $ABO_2N$  ET  $ABON_2$  PREDITS PAR LI ET AL.<sup>89</sup>

Site	Site A																		
Site B	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Eu <sup>2+</sup>	Sc <sup>3+</sup>	Y <sup>3+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	In <sup>3+</sup>	La <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	
Si <sup>4+</sup>											N	N	N	N	N	N	N	N	N
Ge <sup>4+</sup>											N	N	N	N	N	N	N	N	N
Sn <sup>4+</sup>											N	P	N	N	P	P	P	P	N
Ti <sup>4+</sup>											N	P	N	N	S/P	P	S/P	S/P	N
Zr <sup>4+</sup>											N	P	N	N	S/P	S/P	S/P	S/P	S/P
Hf <sup>4+</sup>											N	P	N	N	P	P	P	P	N
Mn <sup>4+</sup>											N	N	N	N	N	N	N	N	N
Fe <sup>4+</sup>											N	P	N	N	P	P	P	P	P
Co <sup>4+</sup>											N	N	N	N	N	N	N	N	N
V <sup>4+</sup>											N	P	N	N	S/P	P	S/P	S/P	P
Nb <sup>4+</sup>											N	P	N	N	P	P	P	P	N
Ta <sup>4+</sup>											N	P	N	N	P	P	P	P	N
Mo <sup>4+</sup>											N	P	N	N	P	P	P	P	N
W <sup>4+</sup>											N	P	N	N	P	P	P	P	N
V <sup>5+</sup>				N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Nb <sup>5+</sup>				N	S/P	S/P	S/P	N	P	S/P	N	N	N	N	S/P	S/P	N	N	N
Ta <sup>5+</sup>				N	S/P	S/P	S/P	N	P	S/P	N	N	N	N	S/P	P	N	N	N
Mo <sup>5+</sup>				N	S/P	S/P	N	N	P	P	N	N	N	N	P	P	P	P	N
W <sup>5+</sup>				N	P	S/P		N	P	S/P	N	N	N	N	S/P	P	S/P	S/P	N
Mo <sup>6+</sup>	P	P	N	N	N	N	N	N	N	N									
W <sup>6+</sup>	P	P	N	N	P	P	N	N	P	P									

FIGURE 12 – CARTE DE STABILITE DE DIFFERENTS OXYNITRURES PEROVSKITES  $ABO_2N$  ET  $ABON_2$ , D'APRES LI ET AL.

89



#### VI.4. DISCUSSIONS AUTOUR DES TECHNIQUES DE QUANTIFICATION DE L'AZOTE

Une des principales difficultés concernant la caractérisation des oxynitrides est la quantification de l'azote. Etant donné les grands ressemblances physico-chimiques entre l'azote et l'oxygène, la quantification de chacun est délicate, surtout lorsqu'un des deux éléments est fortement majoritaire par rapport à l'autre (60 at.% d'oxygène contre 0-5 at.% d'azote dans notre cas). Les techniques usuelles de quantification en EDS (Spectroscopie d'Energie Dispersive, technique détaillée dans le Chapitre 2 - II.1) ne sont pas adaptées, car les éléments trop légers ne peuvent être quantifiés avec précision. Notons tout de même que des mesures EDS ont fait leur preuve sur des composés  $LaTiO_xN_y$  contenant une forte teneur en azote<sup>90</sup>, qui après comparaison avec analyse WDS ont donné des quantifications représentatives. Les mesures par WDS (Spectroscopie par Dispersion de Longueur d'Onde), réalisées par Microsonde de Castaing sont

plus adaptées aux éléments légers mais nécessitent des témoins dont la composition est parfaitement connue.

Dans certains cas, il est possible de remonter à la quantification d'un matériau par mesure de diffraction des rayons X, après un affinement complet de la structure. Cependant, nous ne pourrions appliquer cette méthode. Du fait du nombre d'électrons similaire entre les atomes O et N, l'influence de l'azote sur la structure n'est que très faiblement marquée, et les phénomènes de texturation empêchent toutes possibilités d'un affinement complet (seuls les paramètres de maille peuvent être affinés, car ils sont directement liés à la positions des pics de diffraction, tandis que la texturation et la position des atomes affectent l'intensité des pics) ; la diffraction des rayons X ne sera donc pas sensible à la présence d'azote. La diffraction des neutrons serait un bon moyen de sonder l'azote, du fait de la différence de longueur de diffusion des neutrons entre les deux éléments (5,803 fm pour O et 9,360 fm pour N), mais ces mesures ne sont pas facilement accessibles (la source de neutrons requiert un accélérateur à particules ou un réacteur à neutrons basé sur de la fission nucléaire).

La microscopie électronique en transmission et les différents détecteurs associés permettent des observations à très faibles échelles et seront utilisés pour localiser l'azote. Les mesures de spectroscopie par perte d'énergie des électrons (EELS) et la possibilité d'effectuer des cartographies en éléments sont envisageables, à condition de réaliser une bonne préparation d'échantillons (préparation de lames FIB). Cependant, les oxynitrides ne sont pas stables thermiquement et l'interaction entre le faisceau et l'échantillon peut entraîner un échauffement local, pouvant donner lieu à une perte de l'azote<sup>a</sup>.

Les meilleures techniques de quantification de l'azote sont basées sur des spectroscopies à rebond, issues d'interactions élastiques entre un faisceau d'ions fortement énergétique (de l'ordre du MeV, jusqu'à 100 MeV) et les éléments en présence. Citons la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), permettant une quantification d'une précision inférieure à 1 %at ne nécessitant pas de témoin ; l'analyse par réaction nucléaire (NRA), spécifique aux éléments légers (précision inférieure à 0,05 %at) ou encore l'analyse par recul élastique (ERDA), permettant une quantification de l'ordre de 1 %at ne nécessitant pas de témoin. Cette méthode est particulièrement adaptée dans notre cas, car elle est fortement sensible aux éléments légers présents dans une matrice en éléments lourds. Nous avons donc opté pour cette méthode et réalisé les mesures au Helmholtz Zentrum de Dresden-Rossendorf.

---

<sup>a</sup> Ce phénomène a été observé sur des échantillons : le signal de l'azote initialement présent en mesure EELS a subitement diminué lors de la mesure.

## VII. SYNTHÈSE DE LA BIBLIOGRAPHIE ET CONTEXTE DE L'ÉTUDE

Nous avons donc vu que les orthoferrites de Terres Rares ont déjà été étudiées. Cependant, ce travail de thèse comporte plusieurs originalités : nous nous intéressons à la substitution cationique, et à l'influence « géométrique » du cation A sur la maille et les propriétés optiques et électriques résultantes. Cette approche et la relation géométrie/propriétés étudiée ici n'est pas celle couramment utilisée. De plus, le dopage à l'azote de ces composés n'est encore que très peu reporté dans la littérature, et représente un réel challenge. Des propriétés de thermochromie sont également potentiellement atteignables par réduction du gap, d'après la théorie ZSA. Ces différentes suppositions nous ont donc conduits à étudier des orthoferrites de Terres Rares et de leurs dopages à l'azote. Les mécanismes de compensation envisageables lors du dopage à l'azote peuvent être la présence de lacunes d'oxygène ou l'augmentation du degré d'oxydation du fer. La synthèse des films  $\text{REFeO}_3$  et  $\text{LaFeO}_{3-x}\text{N}_x$  est réalisée par pulvérisation cathodique magnétron – technique bien maîtrisée dans notre équipe de recherche – et sera suivie par la caractérisation électrique, optique et structurale des films.



## CHAPITRE 2

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES



# CHAPITRE 2 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

## I. DEPOT PAR PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON REACTIVE

### I.1. GENERALITES SUR LA PULVERISATION CATHODIQUE

Afin de déposer un film mince sur un substrat, il existe plusieurs méthodes. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un procédé de dépôt en phase vapeur (PVD) basé sur la pulvérisation physique : la pulvérisation cathodique magnétron réactive. Ce procédé consiste à bombarder des ions sur un matériau (*cible*), afin d'en éjecter les atomes (« **pulvérisation** ») pour les faire condenser sur un *substrat*. Le dépôt se fait à pression réduite (0,1 à 10Pa) dans une phase gazeuse (réactive ou non), activée par une décharge électrique entre une anode, là où est placé le substrat, et une cathode constituée du matériau que l'on cherche à déposer (« **cathodique** »). La première observation de ce phénomène serait attribuée à Grove puis Plücker en 1852 et 1858 respectivement, mais la pulvérisation ne trouva pas de réelles applications jusque dans les années 1950, par la mise en place du procédé diode. Ce procédé est basé sur l'application d'une simple différence de potentiel entre l'anode et la cathode, générant une décharge lumineuse qui permet de pulvériser la cible. Ce procédé reste cependant peu performant, en raison des faibles vitesses de dépôts mises en jeu. Par l'ajout de deux aimants concentriques sous la cible (« **magnétron** »), il est possible d'améliorer l'efficacité de pulvérisation du procédé. Etant donné que nous cherchons à déposer un oxyde (ou un oxynitride), de l'oxygène et de l'azote ont été introduits dans l'enceinte. Cet ajout de gaz **réactifs** au gaz principal neutre (souvent l'argon) modifie considérablement les mécanismes de dépôt.

C'est donc ce procédé de **pulvérisation cathodique magnétron réactive** qui a été utilisé pour déposer les films.

Comme la plupart des procédés de dépôts physiques en phase vapeur, la pulvérisation a lieu en trois grandes étapes :

- Pulvérisation de l'espèce source issue de la cible
- Transport en phase gazeuse de l'espèce source vers le substrat
- Condensation sur le substrat et croissance du film

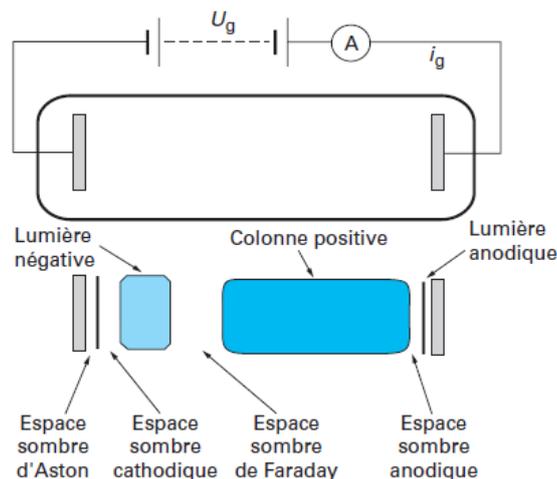
Suite à cette présentation générale, nous décrivons maintenant le procédé et son principe de fonctionnement plus en détails.

## I.2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

### I.2.1 EXPLICATION DES MECANISMES – CAS DE LA DECHARGE CONTINUE

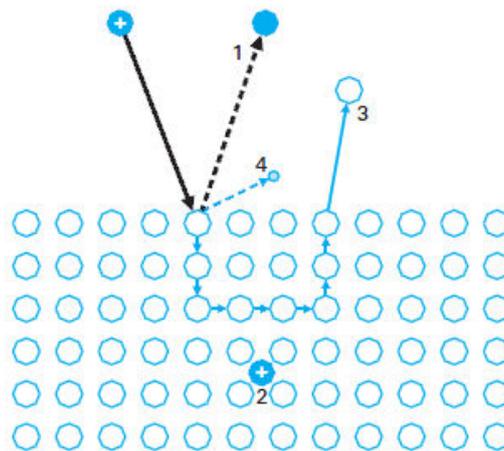
Le principe de la pulvérisation est basé sur la génération d'une différence de potentiel, dans une atmosphère à basse pression générant une décharge électroluminescente, ou plasma, entre une anode et une cathode. La cathode est constituée de l'élément que l'on cherche à pulvériser, la cible. Afin de décrire cette décharge, le plus simple est d'étudier le cas d'une décharge continue (simple application d'une différence de potentiel entre l'anode, polarisée positivement et la cathode, polarisée négativement). La décharge formée, ou plasma, est composée de plusieurs espèces issues de l'ionisation du gaz : des molécules électriquement neutres, des ions chargés positivement (molécules ou atomes ayant perdu un électron), et des électrons, chargés négativement. Du point de vue global, le plasma est électriquement neutre, il y a donc le même nombre d'ions et d'électrons. Dans le cas où un excès de charges pourrait avoir lieu, il est neutralisé par formation d'un arc électrique (claquage). En s'éloignant de la cathode vers l'anode, il est possible de distinguer plusieurs zones sombres ou lumineuses de la décharge, présentant des caractéristiques différentes (Figure 13). La luminescence est due à l'émission de photons suite à la décélération des électrons dans le champ électrique ainsi qu'aux différentes recombinaisons électrons-ions.

FIGURE 13 – STRUCTURE D'UNE DECHARGE LUMINESCENTE<sup>91</sup>



Du point de vue de la pulvérisation, les deux zones les plus importantes sont l'espace sombre cathodique, ou espace sombre de Crookes, et la lumière négative. L'espace sombre cathodique correspond à la zone proche de la cathode où les électrons sont fortement accélérés vers l'anode et vont permettre l'ionisation du gaz par chocs à partir de la zone correspondant à la lumière négative. Ces ions formés sont donc à leur tour accélérés vers la cathode et vont interagir avec la cible. Il est alors possible de distinguer quatre types d'interactions ions/cible (Figure 14).

FIGURE 14 – MECANISMES D'INTERACTION ENTRE LES IONS ET LA CIBLE<sup>92</sup>



- (1) réflexion élastique de l'ion neutralisé (neutre énergétique)
- (2) implantation de l'ion
- (3) expulsion d'un atome de la surface : pulvérisation
- (4) émission électronique « secondaire »

L'ion accéléré peut « rebondir » sur la surface (1), voire même s'implanter dans la cible si la tension d'accélération est trop importante (2). Dans un troisième cas (3), la matière de la cible est éjectée par transfert d'énergie, par le transfert de la quantité de mouvement à la manière d'un pendule de Newton. La dernière interaction (4) correspond à l'émission d'un électron secondaire. Ces électrons secondaires, « arrachés » à la cible (dont le nombre dépend du coefficient d'émission d'électrons secondaires), sont à leur tour accélérés en direction de l'anode, et vont permettre d'ioniser de nouveaux atomes : le plasma est alors auto-entretenu. Il est possible de définir le taux ou rendement de pulvérisation  $Y$ , qui est défini comme le nombre d'atomes pulvérisés par ion incident. Il dépend essentiellement de la masse de l'ion incident et du matériau de la cible,  $M_i$  et  $M_t$  respectivement et évolue suivant une relation  $M_i \cdot M_t / (M_i + M_t)^2$ .

La deuxième zone importante correspond à la lumière négative. Après avoir été accélérés, les électrons secondaires excitent et ionisent les espèces présentes dans cette zone. Dans le cas des espèces excitées, le retour à leur état fondamental entraîne l'émission d'un photon caractéristique, d'où la présence d'une zone fortement lumineuse, de taille importante (jusqu'à plusieurs cm). D'un point de vue pratique, la diminution de la pression au sein de l'enceinte, et l'augmentation de la tension entre cathode et anode entraînent un élargissement de l'espace sombre cathodique. Il est également important de noter qu'il ne faut pas « amputer » la zone de lumière négative, car cette zone contient la plus large proportion d'ions nécessaire à la pulvérisation. Il faut donc veiller à maintenir une distance anode/cathode suffisante pour respecter ces conditions.

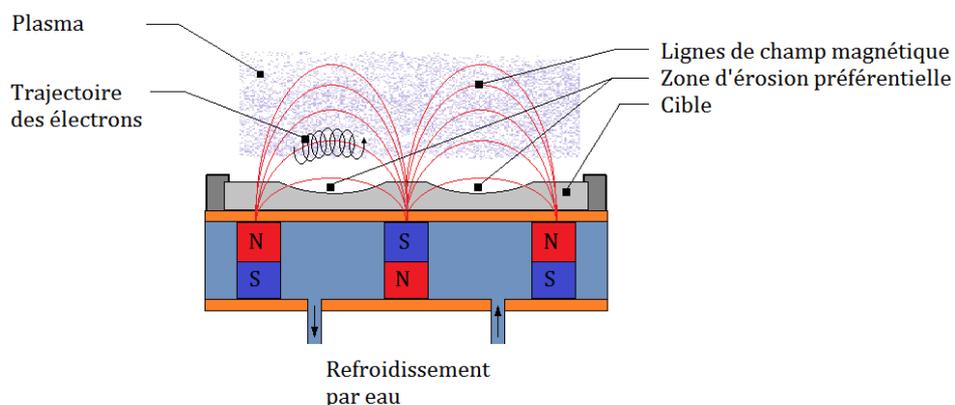
### I.2.2 DECHARGE PAR COURANT CONTINU PULSE (DC PULSE)

La pulvérisation en courant continu fonctionne bien pour les matériaux présentant une bonne conductivité comme le fer, où un générateur en courant continu (DC) a été utilisé (*Advanced Energy MDX500*). Cependant, la grande affinité des Terres Rares avec l'oxygène engendre la formation d'une couche de contamination (fortement isolante) en surface des cibles, et donc une moindre conductivité électrique. L'application d'une tension continue sur ce genre de cible est à l'origine de plusieurs problèmes. Dans un premier temps, les ions incidents ne pourront pas tous réagir et une accumulation de charges en surface de la cible peut alors avoir lieu. Cette accumulation de charges peut alors entraîner un claquage de cette couche isolante (afin de rétablir l'équilibre de charge), pouvant générer la projection de gouttelettes, et même dans certains cas un claquage entre la cible et les surfaces voisines au potentiel anodique. Pour pallier ce problème il est possible d'utiliser une tension créneau (Générateur *Advanced Energy Pinnacle*): durant un temps ON, une tension (négative) est appliquée à la cathode, la pulvérisation a lieu. Ensuite, la tension est coupée pendant un temps OFF, permettant l'évacuation de l'excès de charges à la surface de la cible, par interaction avec les électrons du plasma présents au voisinage de celle-ci. Le temps OFF que nous utilisons pour la cible de lanthane est de 4  $\mu$ s, avec une fréquence de 50 kHz, conditions qui ont été optimisées lors de travaux antérieurs <sup>93</sup>.

### I.2.3 DISPOSITIF MAGNETRON

Le principal problème de la pulvérisation en régime continu ou continu pulsé reste la faible vitesse de dépôt, du fait d'un faible nombre d'ions formés. Il est possible d'augmenter cette vitesse de dépôt en utilisant un dispositif magnétron (Figure 15).

FIGURE 15 – DISPOSITIF MAGNETRON



En plaçant deux aimants concentriques de polarités inverses, sous la cible, il est alors possible de générer un champ magnétique au voisinage de celle-ci. Ce champ magnétique permet alors de « piéger » les électrons en augmentant leurs parcours (les électrons suivent un mouvement hélicoïdal suivant les lignes de champ), et donc d'augmenter la probabilité de rencontre entre les électrons et les atomes du gaz, et par conséquent le nombre d'espèces ionisées, soit au final la vitesse de pulvérisation. Du fait du bombardement ionique, il est nécessaire d'insérer sous les cibles un système de refroidissement afin d'éviter leur surchauffe et celle des aimants, ce qui entraînerait une variation des paramètres de dépôts voire une détérioration de la cible. Du fait de la symétrie du magnétron, la cible est érodée préférentiellement : une zone creusée à l'image d'un demi-tore centrée sur l'axe de révolution correspond au plus grand nombre de chocs et donc s'amincit plus rapidement par rapport à la périphérie et au centre de la cible. Il en résulte une usure prématurée des cibles. Cela pose surtout un problème pour la pulvérisation du fer du fait de ses propriétés ferromagnétiques et du confinement des lignes de champs (voir Chapitre 3 - I. « Usure des cibles »).

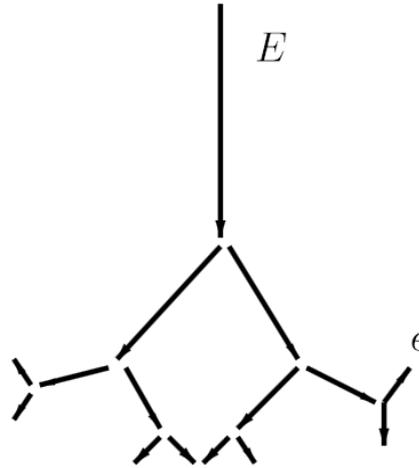
#### I.2.4 CARACTERISTIQUES DE LA PULVERISATION

Suite à leur éjection de la cible, les atomes pulvérisés présentent différents comportements durant leurs temps de vol. Dans un premier temps, les espèces sont pulvérisées de manière unidirectionnelle et présentent un régime balistique. Suite à quelques collisions avec les espèces présentes dans le plasma (autres atomes, ions, ...), leur vitesse diminue (régime transitoire), par perte d'énergie cinétique. Finalement, la majeure partie de l'énergie cinétique des atomes est perdue ; une partie des atomes est « thermalisée » (atomes qui n'ont pas le temps d'atteindre le substrat et sont déposés sur les parois du réacteur suite aux flux générés par l'aspiration des pompes), l'autre partie se condense sur toute les parois, y compris la zone contenant le substrat. Dans ce dernier cas les espèces sont soumises à un régime diffusif.

La pulvérisation est donc un phénomène complexe, mais peut être qualitativement décrite par différents modèles relativement simples, décrits essentiellement par P. Sigmund et M.W. Thompson<sup>94,95</sup>. La pulvérisation dépend initialement de deux énergies :  $E$ , l'énergie de l'ion incident, et  $U$ , l'énergie de cohésion de surface, correspondant à l'énergie de sublimation des atomes de la cible. La pulvérisation a lieu lorsque  $E > U$  (en réalité, il faut un ordre de grandeur de plus sur  $E$ ). Il est possible de distinguer trois types de régimes de collision : *le régime de collision directe* (transfert d'énergie qui entraîne l'éjection d'un atome suite à plusieurs collisions), *le régime de cascade linéaire* (recul des atomes qui peut entraîner d'autres reculs, et d'autres collisions, avec éjection possible d'atomes, collision « binaire » : une particule entre en

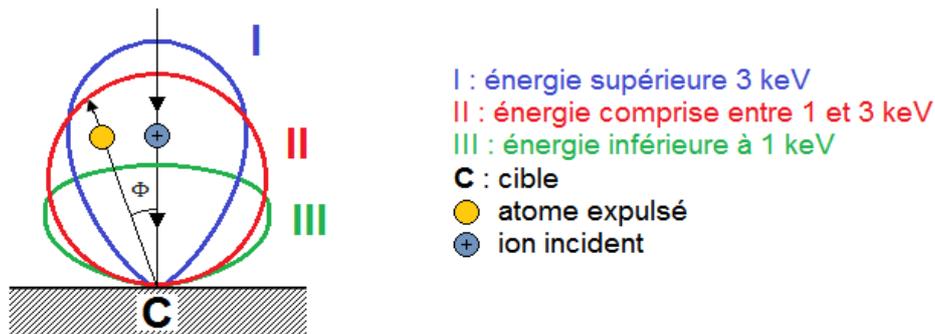
collision avec deux particules), et un régime de « pointe thermique » (ou *spike*, nombre important d'atomes en mouvement avec faible probabilité de pulvérisation<sup>94</sup>).

FIGURE 16 – SCHEMA D'UN REGIME DE CASCADE



Le régime de transition directe est observé pour des faibles énergies (10-100 eV), et celui de pointe thermique pour des énergies élevées avec des ions très lourds. Le régime de cascade linéaire est, quant à lui, observé pour des énergies d'une centaine d'eV au MeV, correspondant aux énergies mises en jeu en pulvérisation cathodique, c'est donc ce régime qui présente le principal intérêt.

FIGURE 17 – DISTRIBUTION DU FLUX DE PARTICULES EMISES EN FONCTION DE L'ANGLE D'EMISSION (REPRIS DE<sup>96</sup>)



Le taux de pulvérisation, décrit précédemment peut également s'écrire selon le modèle de Sigmund dans les moyennes-basses énergies (<1 keV) par la formule suivante :

$$Y = \frac{3}{4\pi^2} \frac{\alpha (M_t/M_i; \theta) \times \gamma(M_t/M_i) \times E}{U_0} \quad \text{Eq. 4}$$

où  $\gamma(M_t/M_i) = \frac{4 \times \frac{M_t}{M_i}}{\left(1 + \frac{M_t}{M_i}\right)^2} < 1$  est le facteur de transfert reliant l'énergie maximale transmise à un

recul primaire à l'énergie de l'ion incident,  $U_0$  est l'énergie de sublimation,  $\alpha$  est un paramètre sans dimensions qui est proportionnel à  $\cos^{-f} \theta$ , avec  $1 \leq f < 2$ ,  $\theta$  l'angle de la direction de pulvérisation par rapport à l'axe de révolution, et  $E$  est l'énergie de l'ion incident. La dépendance  $\alpha \propto \cos^{-f} \theta$  permet de décrire la répartition angulaire du flux de particules  $\Phi$  issu du bombardement ionique par la loi de Lambert (loi des cosinus - Figure 17).

Le modèle de Sigmund intègre également le *potentiel planaire de pulvérisation* : seul les atomes ayant reçu une énergie suffisante, c'est-à-dire qui ont passé une barrière de potentiel sont pulvérisés. Cette énergie dépend de l'angle  $\theta$  et vaut  $\sqrt{2M_t U_0}$  dans la direction normale à la surface. Les atomes pulvérisés ont donc une distribution en angle (angle solide  $\Omega$ ) mais également en énergie  $E$  et sont décrit par des rendements de pulvérisations différentiels, à savoir  $\frac{\partial Y}{\partial E}$  et  $\frac{\partial^2 Y}{\partial^2 \Omega}$  respectivement.

Afin qu'il y ait transfert d'énergie à la surface de la cible, deux conditions doivent être remplies :

$$\begin{cases} E_1 \cos^2 \theta_1 = E_0 \cos^2 \theta_0 - U_0 \\ E_1 \sin^2 \theta_1 = E_0 \sin^2 \theta_0 \end{cases} \quad \text{Eq. 5}$$

où les indices représentent la situation d'un atome qui atteint la surface (0) et qui l'a franchi (1). Finalement, il est possible d'établir une expression du taux différentiel  $Y$ , dépendant de  $E_1$  et  $\theta_1$ , suivant la formule ( $m$  est un paramètre compris entre 0 et 1, lié à la rétrodiffusion Rutherford):

$$d^3 Y \propto \frac{E_1}{(E_1 + U_0)^{3-2m}} \cos \theta_1 \cdot dE_1 d^2 \Omega_1 \quad \text{Eq. 6}$$

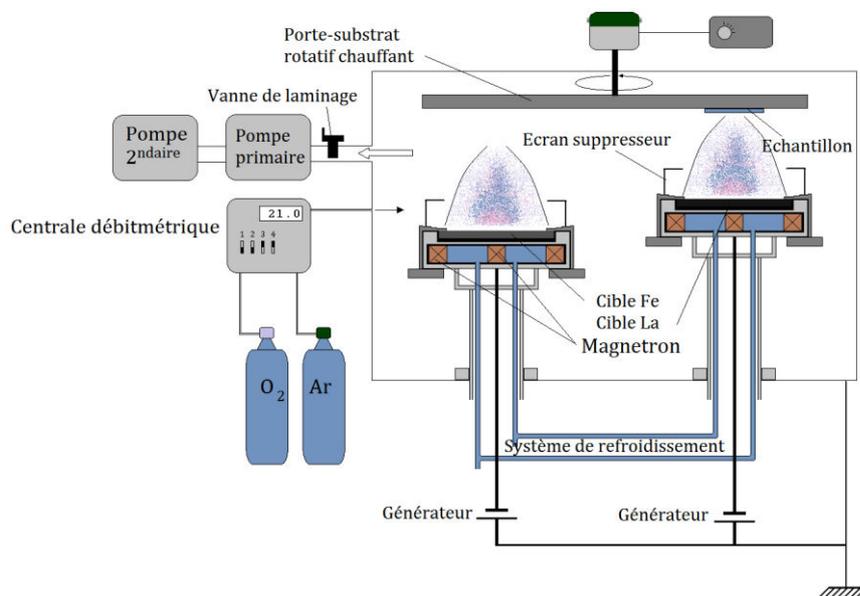
Il est alors possible de constater que l'énergie est maximale en  $E_{1m} = \frac{U_0}{2(1-m)}$ , et que cette valeur ne dépend pas de l'ion incident, mais également que l'on retrouve une loi de Lambert pour la distribution des atomes pulvérisés. Pour les domaines d'énergie mis en jeu en pulvérisation cathodique, la distribution en énergie s'étend de  $U_0/2$  à  $2U_0/3$ . Le modèle de Sigmund prédit donc que les distributions en énergie et en angle sont indépendante l'une de l'autre, et que la distribution en angle ne dépend pas de l'énergie de l'ion incident.

### I.2.5 PRESENTATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le bâti de dépôt se présente sous la forme d'une enceinte d'environ 40 litres, dont les parois sont refroidies (Figure 18). Le système de pompage est constitué d'une pompe primaire à palettes assurant un premier vide d'environ  $10^{-2}$  Pa, et d'une pompe turbomoléculaire, associées

en série permettant d'atteindre un vide limite d'environ  $10^{-6}$  Pa, avec une vitesse de pompage d'environ  $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . L'ajout des gaz porteurs (argon) et réactifs (azote, oxygène) est assuré par des débitmètres placés en aval des détenteurs. Une vanne de laminage est placée entre l'enceinte et le système de pompage, permettant de travailler à différentes pressions pour les mêmes débits de gaz injectés (de 0,2 à 8 Pa environ, pour des débits fixés à  $21 \text{ sccm}^a$  pour l'argon, et  $7 \text{ sccm}$  pour l'oxygène). L'échantillon est placé sur un porte-substrat rotatif chauffant dont la vitesse de rotation a été optimisée afin de ne pas gêner la croissance des films, tout en garantissant une répartition homogène suivant l'axe de rotation. Le système de chauffage est constitué de deux matrices en Inconel brasées de part et d'autre d'une résistance chauffante. Le chauffage est donc assuré par effet Joule, et un thermocouple placé au niveau de la résistance permet d'assurer le suivi et la régulation de la température. Compte tenu de la faible épaisseur de l'Inconel et de sa bonne conductivité thermique, on pourra considérer que l'échantillon est à une température similaire à celle indiquée par le thermocouple, et sera la température considérée « *de dépôt* »<sup>b</sup>. Grâce à cet élément chauffant il est possible d'atteindre une température *de dépôt* de  $850^\circ\text{C}$ . Le porte-substrat est également polarisable en radiofréquence : il est ainsi possible de décaper le substrat et d'amorcer plus facilement la décharge sur les cibles.

FIGURE 18 – SCHEMA DU DISPOSITIF DE DEPOT



<sup>a</sup> A noter que l'unité des débits de gaz utilisée et présentée dans ce manuscrit est le sccm : standard cubic centimeter.

<sup>b</sup> Il est important de noter que les atomes sont déposés sur une surface à une température vraisemblablement différente : la matrice en inconel, le substrat (silice ou silicium) et le contact entre ces deux derniers sont autant de barrières thermiques qui viennent biaiser la mesure par rapport à la température réelle de dépôt. L'incertitude peut être estimée à une vingtaine de degrés

En vis-à-vis du porte-substrat sont placées les cibles, réglables en hauteur ce qui permet éventuellement de jouer sur la composition du film. Les cibles, d'un diamètre de 50 mm, sont placées sur les magnétrons avec l'intercalation d'une rondelle en cuivre et d'un joint assurant l'étanchéité du circuit de d'eau de refroidissement visible sur la Figure 18 . Les cibles sont également surmontées d'un écran supprimeur permettant de « canaliser » le plasma. Enfin, un générateur DC ou DC pulsé branché sur chacune des cibles assure la création des décharges.

## II. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

### II.1. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) ET SPECTROSCOPIE D'ENERGIE DISPERSIVE (EDS)

Après avoir synthétisé le film mince, il convient de faire une première observation et de vérifier sa stœchiométrie. Une méthode de quantification largement utilisée est la Spectroscopie d'Énergie Dispersive (EDS), couplée à l'observation par microscope électronique à balayage (MEB). Dans notre cas un *MEB FEG XL30* a été utilisé, afin d'observer et d'analyser la surface des échantillons, leur profil (au moyen d'une section transverse), ainsi que la teneur en éléments lourds des films (Fe et RE). Cette technique d'analyse repose sur l'interaction entre les atomes du film et un faisceau d'électrons accélérés balayant la surface. Différents types d'interactions peuvent avoir lieu, et conduisent à des réponses du matériau différentes (Figure 19):

- Emission d'électrons secondaires
- Emission d'électrons rétrodiffusés
- Emission de rayons X

Après accélération des électrons incidents, leur interaction avec ceux des atomes du film conduit à un transfert d'énergie, ralentissant les électrons incidents et pouvant éjecter un électron d'un atome du film, si l'énergie incidente est suffisante. Ce mécanisme conduit à l'émission d'un électron, appelé électron secondaire, dont l'énergie dépend largement de l'angle entre le faisceau incident et la surface. De ce fait, les électrons secondaires, s'ils sont collectés au cours du balayage de l'échantillon, permettront de créer des images caractéristiques de la topographie de la surface (Observation en mode SE : *Secondary Electrons*)

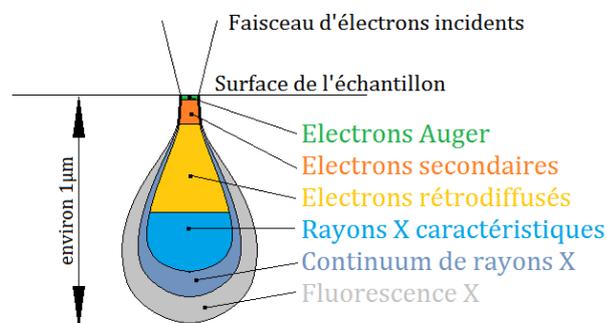
Suite au bombardement par le faisceau, certains électrons peuvent interagir de manière quasi élastique avec les éléments du film. Ils sont alors réémis dans une direction similaire à la direction d'incidence, mais avec une énergie différente selon l'élément en présence. Ces électrons « rétrodiffusés » dépendent donc largement du poids des éléments, et permettent de

constituer des images possédant des contrastes entre des phases riches en éléments lourds et celles contenant des éléments plus légers (Observation en mode BSE : *Back Scattered Electrons*)

Enfin, lors de l'interaction électron-matière, certains électrons des atomes en présence sont excités. Lors du retour à leur état fondamental, ils émettent un photon X, caractéristique de l'élément. Ces photons sont récupérés dans un photomultiplicateur afin d'amplifier le signal, puis sont détectés par un compteur. Ce dispositif EDS permet de quantifier les éléments du film.

Il est important de noter que les interactions électron-matière ont lieu sur une certaine profondeur, en l'occurrence dans la « poire d'interaction », d'une épaisseur d'environ  $1\mu\text{m}$  (Figure 19). Dans notre cas, l'épaisseur des films est inférieure à cette valeur, il existe donc une incertitude sur la quantification des éléments. De plus, nous avons utilisé l'EDS de manière détournée : afin de vérifier la stœchiométrie de films, nous avons uniquement indexé le spectre en énergie avec les raies de fer et de la Terre Rare. Nous regardons donc uniquement ces deux éléments et vérifions s'ils sont en quantité équivalente (atomique). Bien que cette méthode ne soit pas rigoureuse, les résultats des analyses EDS sont en accord avec ceux issus de la diffraction des rayons X : pour un rapport Fe/La égal à l'unité, seule la structure  $\text{LaFeO}_3$  est obtenue, tandis qu'un excès de fer ou de lanthane révélé à l'EDS se traduit par la présence d'oxyde binaire correspondant ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{RE}_2\text{O}_3$ ) ou du métal sur les diffractogrammes.

FIGURE 19 – POIRE D'INTERACTION MEB



## II.2. SPECTROSCOPIE DE MASSE D'IONS SECONDAIRES (SIMS)

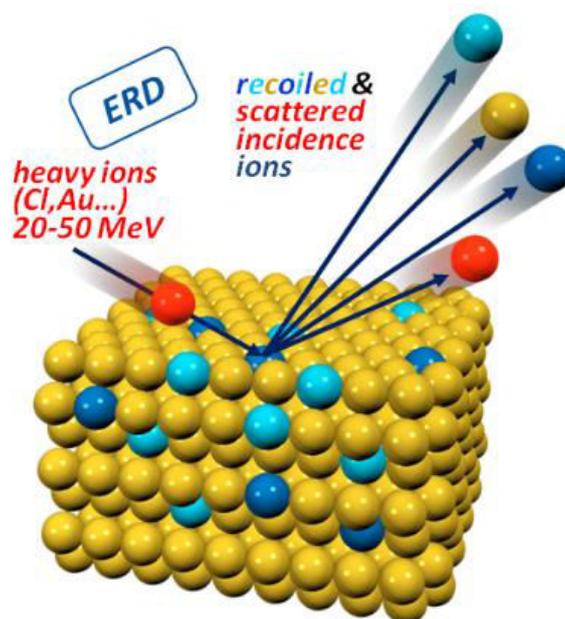
La spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) permet d'établir un profil de composition en épaisseur des films. Dans le cas de notre étude, cette technique s'avère utile pour déceler des phénomènes de diffusion après le recuit des échantillons par exemple, notamment au niveau de l'interface substrat/film. Elle est basée sur l'éjection de particules du film par bombardement ionique, et analyse de celles-ci par un spectromètre de masse<sup>97</sup>. Le bombardement s'effectue par des ions lourds ( $\text{Cs}^+$ ) de moyenne énergie (1 à 50keV) qui conduit à la pulvérisation du film sous la forme d'espèces ionisées (ions secondaires) ou neutres (pulvérisation atomique). Les ions

secondaires sont filtrés par masse et il est possible de remonter à la teneur en éléments du film. Du fait de l'interaction du faisceau incident, l'échantillon est « creusé », on obtient un profil en profondeur. Le principal avantage du SIMS est sa bonne sensibilité pour la plupart des éléments, y compris les éléments légers comme l'azote et l'oxygène, mais il ne donne qu'une information relative sur les compositions. En effet, les résultats bruts fournissent un nombre de coups par seconde, et il faudrait calibrer de manière précise avec un échantillon de référence, dont la composition et l'épaisseur seraient parfaitement connues pour remonter à la quantification absolue des éléments de l'échantillon. Dans notre cas, le SIMS est surtout utilisé pour détecter la présence d'azote et visualiser l'évolution relative en éléments en fonction de l'épaisseur. Le spectromètre utilisé est un modèle *Cameca IMS 7F* qui permet d'obtenir un profil de deux manières différentes : soit les ions métalliques formés sont quantifiés (profil brut), soit les ions  $\text{MeCs}^+$ , ions métalliques recombinaisonnés en surface avec le Césium. Ce profil *normé au Césium* permet de s'affranchir en partie des phénomènes de matrice, et l'évolution de la concentration d'un élément dans le cas d'un multicouche est possible (dans le cas d'un profil brut, l'évolution relative dépend fortement de la matrice).

### II.3. QUANTIFICATION PAR MESURE ERDA

Afin de déterminer de manière précise la teneur en azote, l'analyse par rebond élastique a été utilisée (ERDA : Elastic Recoil Detection Analysis). Cette méthode, dérivée de la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford, est basée sur le rebond élastique entre des ions émis de forte énergie (20-50 MeV) et les noyaux en présence du film (Figure 20).

FIGURE 20 – PRINCIPE DE L'ERDA

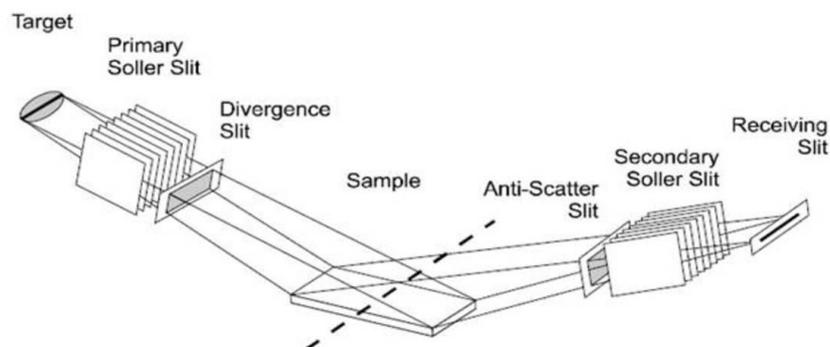


Cette méthode de quantification absolue ne nécessite pas de standard, et est particulièrement adaptée pour la détermination la concentration en éléments légers présents dans une matrice d'éléments lourds. La limite de détection est inférieure à 0,1 %at, avec une analyse en profil, comme dans le cas du SIMS. Dans notre cas, un faisceau d'ion  $\text{Cl}^{7+}$  d'énergie 43 MeV à été utilisé, le détecteur étant placé à un angle de  $31^\circ$ . Les spectres obtenus sont modélisés par le program NDF v9.3g <sup>98</sup>, permettant d'obtenir le profil de concentration des éléments en présence.

## II.4. CARACTERISATION STRUCTURALE – DIFFRACTION DES RAYONS X

Suite à l'analyse quantitative, et à un éventuel recuit pour les cristalliser, les échantillons sont analysés par diffraction des rayons X (DRX). La DRX repose sur l'interaction entre des photons X monochromatiques émis par un tube cathodique et la surface de l'échantillon, le but étant de déterminer les caractéristiques structurales de l'échantillon. Les dispositifs utilisés sont basés sur la géométrie Bragg-Brentano (Figure 21). Dans cette géométrie, la source est fixe, tandis que l'échantillon et le détecteur sont animés d'une rotation d'angle  $\theta$  et  $2\theta$  respectivement. Ce type de géométrie permet de récolter un maximum d'intensité car le faisceau diffracté converge vers le détecteur.

FIGURE 21 – GEOMETRIE BRAGG-BRENTANO



Différentes configurations sont alors possibles : mode couplé  $\theta/2\theta$ , mode découplé  $\omega/2\theta$  et mesure en température.

En mode  $\theta/2\theta$ , le faisceau émis par le tube irradie l'échantillon, placé sur un système de rotation d'angle  $\theta$ . Dans le même temps, le détecteur est animé d'une rotation  $2\theta$ . Suivant la loi de Bragg  $2d \times \sin\theta = n\lambda$ , seuls certains plans, exclusivement parallèles à la surface de l'échantillon, diffractent à des angles précis. Après avoir défini un pas et un temps de comptage, le détecteur mesure l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle, et l'on obtient un diffractogramme : une évolution de l'intensité en nombre de coups (ou coups par seconde) en

fonction de l'angle. il est ensuite possible d'indexer les pics à partir d'une base de données (fiches JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction), pour déterminer les phases présentes.

L'analyse des diffractogrammes donne de nombreuses informations, à condition d'avoir un bon rapport signal/bruit. Il est possible d'identifier les phases en présence, la structure de chaque phase, de mesurer les contraintes du film (par l'étude du décalage des pics), de déterminer la taille des cristallites (fonction de la largeur à mi-hauteur de chaque pic) ou encore de déterminer la cinétique de cristallisation (par l'étude de la croissance d'un pic en fonction de la température et du temps).

Comme pour la microscopie électronique, l'interaction a lieu sur une certaine profondeur, et dans le cas d'un substrat cristallisé, de l'information sur le film est perdue. En effet, les substrats en silicium, par exemple sont monocristallins et vont donc diffracter fortement les rayons X, comparé à la diffraction engendrée par la plus faible cristallinité des films, le signal très important du silicium « écrase » le diagramme. Pour pallier ce problème, il existe deux méthodes : il est possible de travailler en incidence rasante. Dans ce cas, la source irradie l'échantillon avec un angle très faible (il ne s'agit plus du mode  $\theta/2\theta$ ), la pénétration du faisceau dans l'échantillon est alors fortement réduite et on évite de recueillir des informations du substrat. L'autre méthode consiste à travailler en mode « découplé »,  $(\theta-\delta)/2\theta$  : on ajoute un retard d'angle sur le détecteur. Par cette méthode, ce ne sont plus les plans parallèles à la surface qui diffractent, mais les plans légèrement inclinés. Les films étant polycristallins, cette configuration n'implique pas de perte du signal sur la structure du film. Par contre, dans le cas d'un substrat monocristallin, les plans parallèles à la surface ne diffractent plus, et l'on s'affranchit alors de l'information du substrat.

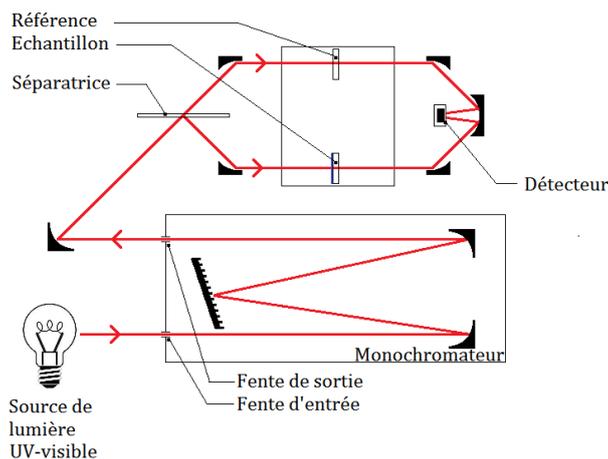
Il est possible de coupler la DRX à des mesures en température. Pour cela, l'échantillon est placé sur une platine chauffante en Nitrure d'Aluminium, surmonté d'un dôme en carbone. Ce dôme, en élément léger, est donc relativement transparent aux RX, et permet de garantir la stabilité thermique de l'échantillon et le contrôle de l'atmosphère (ex : chauffage sous azote ou argon).

Concernant l'appareillage, trois diffractomètres ont été utilisés. Les mesures en mode  $\theta/2\theta$  et mode découplé ont été réalisées sur un diffractomètre *Bruker D8 Advance*, avec une raie d'émission au cuivre ( $\text{CuK}\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Les mesures en incidence rasante ont été faites sur un diffractomètre *Inel*, avec une anticathode au cobalt ( $\text{CoK}\alpha = 1,79025 \text{ \AA}$ ). Pour les mesures en température, elles ont été réalisées sur un diffractomètre *Bruker D8 Discover*, en configuration rasante ( $\text{CoK}\alpha = 1,79025 \text{ \AA}$ ), muni d'un four *Anton Paar DHS1100*, permettant de chauffer l'échantillon jusqu'à  $1100^\circ\text{C}$ . Enfin, l'analyse des données a été faite sur le logiciel *Bruker Eva* ®.

## II.5. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

Afin de déterminer les propriétés optiques des films, différentes techniques de spectroscopie ont été utilisées. La spectroscopie UV-Visible a permis de déterminer le gap optique des films, ainsi que leur transmittance jusqu'à 3  $\mu\text{m}$  (proche IR). Afin d'effectuer correctement les mesures, il convient d'utiliser un substrat transparent sur la gamme de longueur d'onde utilisée. La silice fondue a donc été choisie pour sa bonne transparence (Transmittance  $\approx 95\%$ ) dans le visible et dans l'infrarouge jusqu'à 5 $\mu\text{m}$ . Différentes configurations du faisceau sont possibles. Dans notre cas, il s'agit d'une configuration en double faisceau (Figure 22). Un faisceau de lumière UV-visible est envoyé sur un monochromateur constitué d'un prisme ou réseau. Par jeu de miroir, le faisceau est ensuite dirigé vers une séparatrice qui permet d'envoyer simultanément le faisceau sur un substrat vierge et sur un substrat revêtu. Les deux faisceaux sont ensuite récupérés et convergent vers le détecteur.

FIGURE 22 – TRAJET OPTIQUE DU SPECTROMÈTRE EN CONFIGURATION DOUBLE FAISCEAU



Pour effectuer une mesure, le spectromètre doit être calibré. Dans un premier temps on effectue une ligne de base avec un substrat non revêtu placé en position *référence*, qui permet de fixer à 100% la valeur de la transmittance de la silice fondue (substrat vierge ayant une transmittance absolue de 95%). Ensuite, un substrat non revêtu est placé en position *échantillon* et enregistré. Le spectre du substrat seul est donc obtenu, et correspond à sa transmittance en fonction de la longueur d'onde ( $T_{\text{substrat}}$ ). Finalement, un échantillon (substrat + film) est mis en position *échantillon* et enregistré ( $T_{\text{échantillon}}$ ). En prenant en compte la différence d'interfaces, la transmittance du film ( $T_{\text{film}}$ ) est donnée par la relation suivante <sup>99</sup>:

$$T_{\text{film}} = \frac{T_{\text{échantillon}}}{\sqrt{T_{\text{substrat}}}} \quad \text{Eq. 7}$$

L'interaction du faisceau avec le film peut être décrite par la loi de Kirchoff, indiquant que la totalité de l'énergie du faisceau incident correspond à la somme de l'énergie absorbée par l'échantillon (ou absorbance  $\alpha$ ), celle réfléchi (réflectance  $\rho$ ), et transmise (transmittance  $\tau$ ).

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \quad \text{Eq. 8}$$

Le détecteur du spectromètre (*Varian Cary 5000*) permet, en configuration double faisceau, de quantifier la transmittance uniquement. Des mesures en températures sont également possibles avec le dispositif de cellule chauffante *Linkam*<sup>®</sup>.

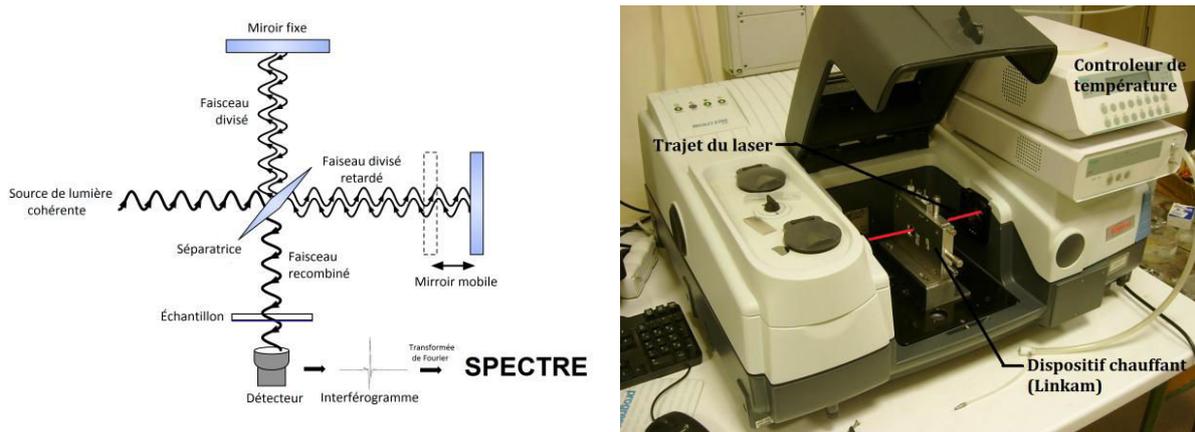
## II.6. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR)

La spectroscopie infrarouge permet de déterminer la transmittance ainsi que les modes de vibrations dans le domaine infrarouge. Comme pour la spectroscopie UV-visible, le principe est de mesurer l'absorption de lumière d'un échantillon à différentes longueurs d'onde. Cependant, au lieu d'irradier l'échantillon avec une lumière monochromatique dont on fait varier la longueur d'onde, l'échantillon est soumis à un faisceau constitué de plusieurs fréquences<sup>100</sup>. La mesure est effectuée de multiple fois, par balayages successifs, donnant lieu à un interférogramme. Ces données brutes sont transformées par un algorithme basé sur une Transformée de Fourier donnant finalement l'absorption à différentes longueurs d'onde.

La possibilité de générer un faisceau à différentes fréquences est possible grâce à un interféromètre de Michelson, cœur du spectromètre. Ce montage est constitué d'un ensemble de deux miroirs réfléchissants et d'une séparatrice semi-réfléchissante. Un des deux miroirs est mobile, de sorte que lorsque le miroir se déplace, différentes longueurs d'onde sont générées, et seront transmises ou bloquées par interférences constructives ou destructives respectivement (différence de marche due à la différence de longueur du trajet optique). Comme pour la spectrométrie UV-Visible, il est nécessaire de retirer le signal provenant du substrat. Pour cela, le substrat est enregistré individuellement puis son signal est retiré au spectre de l'échantillon.

Le spectromètre utilisé est un *Nicolet 6700* où les mesures sont possibles sur une gamme de 1,35 à 200  $\mu\text{m}$  (7400-50  $\text{cm}^{-1}$ ). Une première gamme dans le proche et moyen infrarouge (1,355-25 $\mu\text{m}$ ) est accessible avec une séparatrice en Bromure de Potassium (KBr) associée à un détecteur DTGS/KBr (Deuterated TriGlycide Sulfate). Pour les mesures dans l'infrarouge lointain, il est nécessaire d'utiliser une séparatrice en Polyéthylène (PE) ainsi qu'un détecteur DTGS/PE. À noter également que les mesures au-delà de 25 $\mu\text{m}$  doivent être faites sous purge d'azote, sous air sec ou sous vide afin d'éviter les phénomènes d'absorption dus à la vapeur d'eau de l'atmosphère. L'utilisation d'un dispositif *Linkam*<sup>®</sup> nous permettra également d'effectuer des mesures en température.

FIGURE 23 – PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER ET MONTAGE LINKAM®



## II.7. SPECTROSCOPIE RAMAN

En complément de la spectrométrie infrarouge, la spectrométrie Raman a été utilisée dans cette étude. Cette technique consiste à envoyer un faisceau monochromatique (à 457, 488, 514, 532, 561, 632, ou 672 nm) sur l'échantillon et d'analyser la lumière diffusée <sup>100</sup>. Le faisceau, après avoir interagi avec la surface, voit sa fréquence modifiée, dû à un échange d'énergie avec l'échantillon. Ce décalage en fréquence permet d'identifier des modes de vibrations (phonons) caractéristiques des liaisons du matériau. La spectrométrie Raman est complémentaire de la spectrométrie IR car les modes de vibration d'une molécule ou d'un solide possédant un centre de symétrie sont actifs en Raman ou en IR. En effet, les modes de vibrations peuvent générer soit une variation de polarisabilité du milieu (mode actif en Raman) soit une variation du moment dipolaire (mode actif en IR). Il est également possible dans certains cas de détecter des ondes de spin ou magnons, dans les matériaux ferromagnétiques ou antiferromagnétiques. Les magnons correspondent à des modes d'excitation des spins, pouvant être vus comme une rotation du spin autour de la direction d'aimantation. Les mesures Raman ont été réalisées en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME) de Nancy, sur un appareil *Jobin Yvon T64000*, utilisant différentes longueurs d'onde (457, 488, 514, 532, 561, 632, ou 672 nm).

## II.8. CARACTERISATION ELECTRIQUE : METHODE 4-POINTES

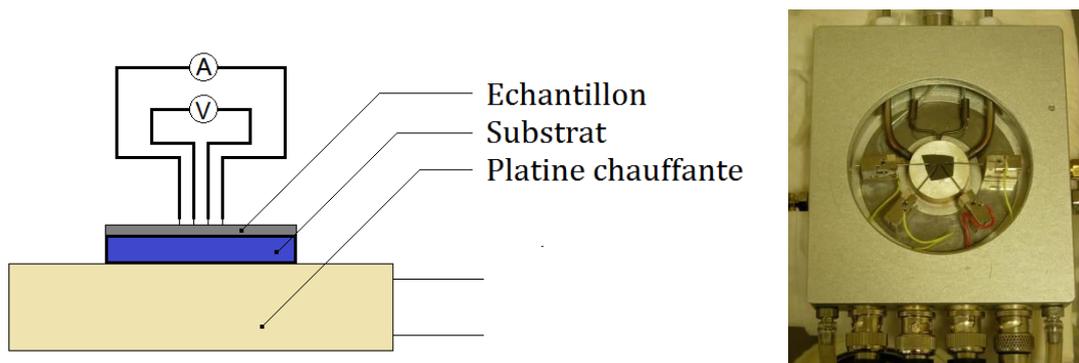
Afin de déterminer la résistivité électrique des films, et de caractériser d'éventuelles modifications du comportement électrique des films en fonction de la température, la méthode 4-pointes a été utilisée. Quatre pointes amovibles sont placées sur le film. Les pointes sont alignées et espacées d'une distance constante d'un millimètre. Les pointes externes sont reliées à

un générateur (*Keithley® 237*) qui impose un courant (du nano-ampère ou milliampère). Les pointes centrales sont reliées à un voltmètre (*Keithley® 2700*). En utilisant cette géométrie, on s'affranchit des résistances de contact grâce à la résistivité élevée du voltmètre. Le chauffage de l'échantillon est assuré par une cellule chauffante (*Linkam®*) comme celle utilisée pour les mesures de spectroscopie. Un courant électrique, régulé en intensité est délivré sur les pointes externes, puis mesuré sur les pointes centrales (via la mesure d'une différence de potentiel entre les pointes). L'épaisseur du film étant faible par rapport à la distance inter-pointes et la distance pointes-bord de l'échantillon, la résistivité est donnée par la formule suivante :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \times e \times \frac{U}{I} \quad \text{Eq. 9}$$

U correspond à la tension mesurée entre les pointes centrales, I à l'intensité entre les pointes externes, et e à l'épaisseur du film.

FIGURE 24 – SCHEMA ET PHOTOGRAPHIE DU MONTAGE MESURE 4-POINTES



## II.9. MESURE DE CONTRAINTES

Des mesures de contraintes ont été réalisées par la méthode de la courbure<sup>101,102</sup>. Lorsque qu'un film est déposé sur un substrat fin, la contrainte du film est telle que le système film+substrat se courbe. Bien évidemment, la courbure a lieu si le module d'Young du substrat n'est pas trop élevé, et si la contrainte du film est importante. Le silicium monocristallin de faible épaisseur (100µm) présente des caractéristiques mécaniques optimales pour de telles mesures. Les échantillons sont placés sur une platine de déplacement de précision, et sous l'objectif d'un microscope. La position en z de l'objectif est mesurée, ainsi que le déplacement latéral (x,y) de l'échantillon : différentes mesures latérales sont réalisées sur l'échantillon, et la mise au point sur la surface de l'échantillon à chaque position latérale permet de déduire un profil (x,z) expérimental de la courbure de la surface. Connaissant ainsi la courbure de l'échantillon, il est possible de remonter

à la contrainte du film, par la formule de Stoney modifiée (Eq. 10), connaissant l'épaisseur, le module d'Young et le coefficient de Poisson du substrat ( $h_s, E_s$  et  $\nu_s$ ), et du film ( $h_f, E_f$  et  $\nu_f$ ).

$$\sigma_0 = \frac{1}{6} \times \frac{E_s}{(1 - \nu_s)} \times \frac{h_s^2}{h_f} \times \frac{1}{R} \times \left[ 1 + \left( 4 \times \frac{E_f(1 - \nu_s)}{E_s(1 - \nu_f)} - 1 \right) \frac{h_f}{h_s} \right] \quad \text{Eq. 10}$$

Notons que cette formule est valide si les hypothèses suivantes sont considérées :

- Le substrat et le film sont homogènes, isotropes et ont un comportement élastique linéaire
- Les déformations et rotations sont infinitésimales
- l'épaisseur du substrat et du film sont faibles devant les deux autres dimensions

Dans le cas où l'épaisseur du film est faible devant celle du substrat, nous simplifierons le terme entre crochets, car  $h_s \gg h_f$ .

Les données  $x_i$  et  $z_i$  expérimentales sont traitées via un programme : dans un premier temps, les points sont répartis en trois ensembles, donnant les informations sur chaque tiers du film (profil du premier, du deuxième et du troisième tiers). Ainsi, trois rayons de courbures sont déterminés (un pour la *partie gauche*, la *centre* et la *partie droite* du film). Ce « découpage » en trois parties (*gauche, centre, milieu*) permet de s'affranchir d'un éventuel problème de mesure, et de vérifier que les trois parties sont courbées dans le même sens. Ces trois rayons de courbures, permettent ensuite de définir un rayon de courbure moyen  $R$ , donnant les positions  $x_R$  et  $z_R$  du rayon de courbure moyen. La différence  $z_i - z_R$  renseigne sur la précision des mesures. Le signe du rayon de courbure moyen indique si le système est concave ou convexe, indiquant que le film est en traction ou compression.

## II.10. SIMULATION DES SPECTRES

Afin de déterminer l'origine des modes de vibrations des spectres IR et Raman, la modélisation des spectres par calcul *ab-initio* a été utilisée. Ces calculs ont été effectués au LCPME (Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement), à l'aide du code de calcul CRYSTAL14<sup>103,104</sup>, dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). L'hybride fonctionnelle PBE0 a été utilisée du fait de la bonne simulation de propriétés structurales et électroniques des systèmes pérovskites<sup>105</sup>. La référence<sup>106</sup> décrit de manière détaillée la méthodologie de calcul. Les couches électroniques des atomes de fer et oxygène sont décrites et correspondent aux contractions (8s6sp)-(411spd) et (8s)-(51sp)-(1d) respectivement. Dans le cas des Terres Rares, des pseudo-potentiels ont été utilisés<sup>107-110</sup> et combinés avec des

ensemble de base pour le calcul. Les contractions correspondantes pour La, Pr, Nd et Sm sont les suivantes : (311s)-(211p)-(21d). Le niveau d'approximation pour le calcul des intégrales de Coulomb et des échanges Hartree-Fock est contrôlé par cinq paramètres <sup>111</sup>, avec les valeurs 8 8 8 10 20. Le seuil de convergence de l'énergie lors du processus de champ auto-cohérent est fixé à  $10^{-8}$  Ha pour l'optimisation de la géométrie et  $10^{-10}$  Ha pour l'optimisation de la fréquence. L'espace réciproque a été échantillonné selon un sous-réseau défini par un facteur de rétrécissement de 8, selon les trois vecteurs du réseau, correspondant à 170 vecteurs  $k$  indépendants dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin. L'intégration numérique de la contribution d'échange corrélation a été réalisée sur le volume de la maille par la grille XLGRID (75,974). Le calcul des fréquences vibrationnelles au point  $\Gamma$  est réalisé suivant l'approximation des vibreurs harmoniques.



## CHAPITRE 3

### ETUDE DES SYSTEMES REFeO<sub>3</sub>

(RE= LA, PR, ND, SM)



# CHAPITRE 3 - ETUDE DES SYSTEMES REFeO<sub>3</sub> (RE= LA, PR, ND, SM)

## INTRODUCTION

La première partie de la thèse consiste à étudier la substitution cationique du composé LaFeO<sub>3</sub> par d'autres Terres Rares, de rayon atomique plus faible. L'objectif est de modifier la distorsion de la maille de manière géométrique. En effet, l'ensemble de la famille des ferrites cristallise en système orthorhombique<sup>52,67,112</sup>, déviant de plus en plus de la symétrie cubique, lorsque le rayon de la Terre Rare diminue. La distorsion résultante d'un atome de Terre Rare plus petit est quantifiable grâce au facteur de Goldschmidt, décrit dans la partie Chapitre 1 - I.1. Ainsi, nous rappelons dans le Tableau 6 les valeurs du facteur de Goldschmidt des quatre pérovskites étudiées.

TABLEAU 6 - VALEUR DU FACTEUR DE TOLERANCE DES PEROVSKITES REFeO<sub>3</sub> (RE= LA, PR, ND, SM)

	Valeur de t (Fe <sup>3+</sup> configuration HS)
LaFeO <sub>3</sub>	0,886
PrFeO <sub>3</sub>	0,875
NdFeO <sub>3</sub>	0,869
SmFeO <sub>3</sub>	0,858

La synthèse des films REFeO<sub>3</sub> a été réalisée par co-pulvérisation réactive, à partir de deux cibles métalliques de RE et de fer. Ce type de configuration autorise un large choix de paramètres variables qu'il convient d'étudier et d'optimiser afin d'obtenir les films désirés. Citons par exemple la distance cible-substrat, les paramètres de décharge sur chaque cible ou encore les débits de gaz. Nous développerons dans ce chapitre la synthèse et l'optimisation des conditions de dépôts de LaFeO<sub>3</sub>, qui seront transposées par la suite aux autres Terres Rares. Ensuite, nous exposerons les caractérisations structurales, optiques et électriques des films. Nous discuterons enfin des relations entre distorsion de la maille et propriétés physiques.

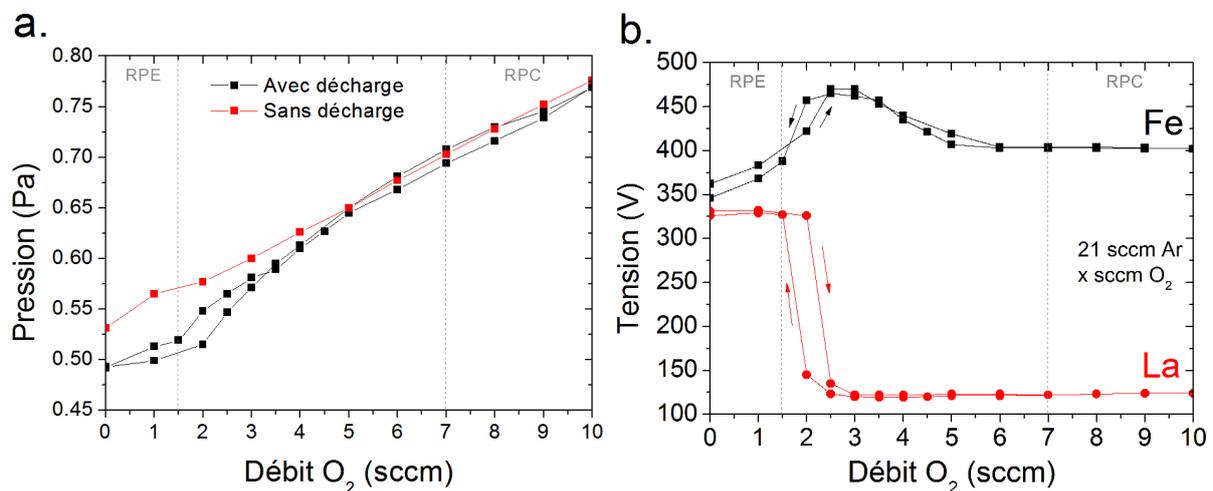
## I. ETUDE DE LA SYNTHÈSE DES FILMS LaFeO<sub>3</sub>

### I.1. ETUDE DU SYSTEME FER-LANTHANE SOUS ATMOSPHERE REACTIVE AR+O<sub>2</sub>

La pulvérisation de la cible est possible grâce à l'ajout d'un gaz porteur, l'argon. L'ajout d'autres gaz tels que l'oxygène ou l'azote permet de déposer des oxydes ou des nitrures, par réaction

entre la cible métallique et l'atmosphère de pulvérisation. L'ajout d'un gaz réactif génère des instabilités de pulvérisation. Afin d'illustrer ces instabilités, il est possible de suivre l'évolution de la pression dans l'enceinte et de la tension sur chacune des cibles en faisant varier la composition du mélange plasmagène : initialement, de l'argon est introduit dans l'enceinte, puis de l'oxygène est progressivement inséré dans l'enceinte, à une position d'environ 10 cm de l'orifice de pompage (paramètre influençant la position des régimes de pulvérisation). La vanne de laminage étant en position fixe, la pression qui règne dans l'enceinte va augmenter. Le suivi de cette pression de travail ( $P_T$ ) et de la tension sur chaque cible permet de garantir l'oxydation optimale de chaque matériau, tout en optimisant la vitesse de dépôt.  $P_T$  est fixée à 0,5 Pa, pression habituellement utilisée dans les enceintes de dépôt de l'équipe, pour une vitesse de pompage de l'ordre de 3 L.min<sup>-1</sup>. Les travaux d'Alexis Boileau <sup>93</sup>, portant sur la synthèse de pérovskites à base de Nickel et Manganèse ont montré que pour  $P_T$  inférieure à 4Pa, la microstructure des films pérovskites restait dense. La pression de travail ainsi que le débit d'argon ont donc été repris de ces précédents résultats, et ne seront pas étudiés en détail dans ce travail. Nous travaillerons donc à une pression d'environ 0,5 Pa, avec un débit d'argon de 21 sccm (standard cubic centimeter). Cependant, le système métal de transition / Terre Rare est différent, et présente donc une réactivité différente qu'il convient d'étudier.

**FIGURE 25 - EVOLUTION DE LA PRESSION (A.) ET DE LA TENSION SUR CHAQUE CIBLE (B.) LORS DE L'AJOUT D'OXYGENE ; COURBES RPE/RPC**



Nous avons donc étudié l'évolution de la pression totale  $P_T$  et de la tension sur chacune des cibles lors de l'ajout progressif d'oxygène dans l'enceinte (Figure 25).  $P_T$  est initialement fixée à 0,5 Pa, après ajout de l'argon. L'augmentation du débit d'oxygène s'effectue par pas de 0,5 sccm, sans réajustement de la pression, jusqu'à un débit de 10 sccm, puis nous effectuons un cycle en diminuant le débit toujours par pas de 0,5 sccm jusqu'à un débit d'oxygène nul. L'expérience est menée dans une atmosphère sans décharge, puis répétée après avoir généré un plasma sur

chaque cible. Les valeurs de pression ( $P_T$ ) et de tension sont relevées après 1 minute de stabilisation (il existe une certaine cinétique de contamination des surfaces <sup>113</sup>, que l'on considéra comme équivalente entre les deux cibles, celles-ci étant toutes relativement réactive avec l'oxygène).

L'évolution de la pression indique une forte dépendance du débit d'oxygène : lorsque qu'aucune décharge n'est appliquée, la pression augmente de manière linéaire avec le débit (Figure 25). Après application de la décharge sur les cibles,  $P_T$  augmente moins pour les faibles débits d'oxygène, puis, lors du cyclage nous observons une légère hystérésis qui s'atténue à 6 sccm. Cette hystérésis est également bien visible sur les courbes de tension/débit d'oxygène : dans le cas du lanthane, un premier domaine de stabilité est observable, entre 0 et 1,5 sccm, suivi d'un régime transitoire jusqu'à 3 sccm. Au-delà de ce débit, un second régime stable est atteint. Ces deux régimes sont également visibles sur le fer, mais le régime transitoire s'étend jusqu'à 6 sccm. Ces différents régimes et cette hystérésis de tension et pression résultent des différents phénomènes ayant lieu dans l'enceinte et sur les cibles. Initialement, l'absence d'oxygène conduit à la pulvérisation des espèces dans un régime métallique. Cette vapeur métallique se condense à l'intérieur de l'enceinte et consomme l'oxygène ajouté initialement. De ce fait, l'ajout d'une faible quantité d'oxygène ne permet pas la pulvérisation d'un oxyde, car l'oxygène est uniquement consommé par les parois, par adsorption (*effet getter*). Dans ce domaine, les espèces pulvérisées étant métalliques, nous parlons de Régime de Pulvérisation Élémentaire (RPE)<sup>92</sup>. L'ajout d'une plus grande quantité d'oxygène entraîne alors un empoisonnement progressif de la cible en oxygène. Ceci se traduit par la formation d'une couche diélectrique, conduisant à une modification des paramètres électriques de la décharge ayant lieu sur la cible concernée. Après empoisonnement total de la cible, le régime de pulvérisation redevient stable, et les espèces pulvérisées sont de type « oxyde » ; on parle alors de Régime de Pulvérisation de Composé (RPC). La diminution du débit d'oxygène donne lieu à une décontamination suivant les mêmes processus, à débit plus faible, entraînant alors la présence d'une hystérésis. L'affinité du lanthane avec l'oxygène étant plus importante que celle du fer <sup>a</sup>, le régime de pulvérisation de composé apparaît à débit plus faible pour le lanthane.

Afin de garantir l'oxydation complète des deux cibles et d'obtenir un régime de pulvérisation de composé stable, il conviendra donc de travailler à un débit de 7 sccm pour garantir le régime RPC sur la cible de fer.

---

<sup>a</sup> Les droites d'Ellingham des oxydes de lanthane sont situées bien en dessous de celles des oxydes de fer. Bien que notre état soit différent de l'état standard, nous pouvons citer les enthalpies de formations de  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  valant -1793 et -824 kJ/mol respectivement, à l'état standard.

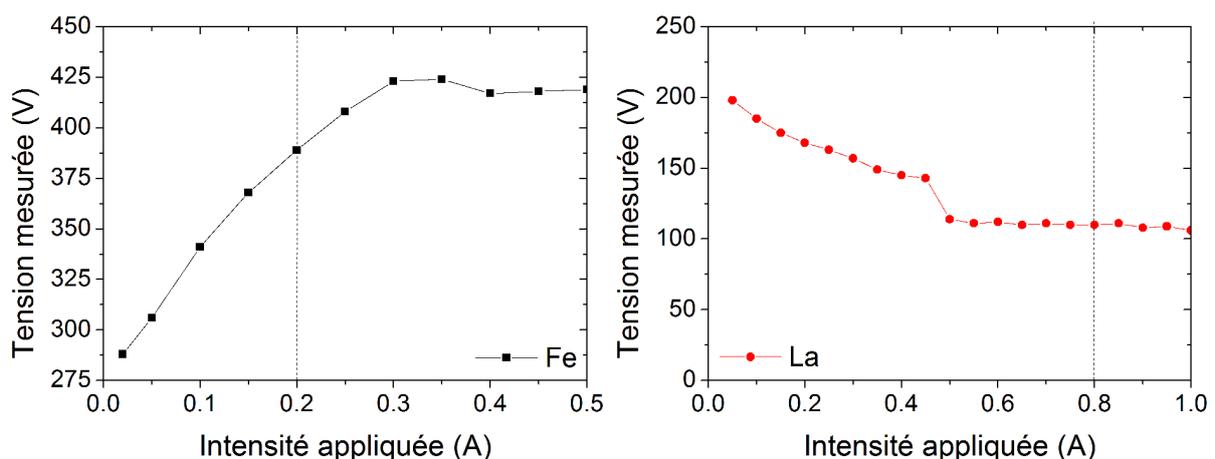
## I.2. CHOIX DE LA REGULATION

Afin de garder une composition constante selon l'épaisseur du dépôt, il faut stabiliser le plasma pour maintenir des conditions de dépôts stables. Cependant les flux de gaz, la rotation du porte-substrat, ou la formation de microarcs sont autant de paramètres qui peuvent modifier les caractéristiques du plasma. Il est possible de minimiser ces problèmes inhérents à notre technique de dépôt par une régulation des paramètres de la décharge plasma.

Afin de contrôler la décharge, il faut choisir un paramètre fixe parmi la tension, la puissance ou l'intensité appliquée à chacune des cibles. La régulation en intensité revient à fixer plus ou moins le flux d'ions venant percuter la cible, tandis que la tension revient à fixer leur énergie incidente. Etant donné que la puissance correspond au produit de la tension et de l'intensité, la régulation en puissance permet de jouer sur les deux paramètres à la fois. Afin de choisir la grandeur à réguler, le plus simple est de suivre l'évolution d'une des trois grandeurs par rapport à une autre, pour chacune des deux cibles. Dans un premier temps, nous avons donc relevé la tension pour différentes intensités appliquées, sur chaque cible indépendamment l'une de l'autre (Figure 26), puis nous avons calculé la puissance par le produit U.I et suivi son évolution par rapport à l'intensité (Figure 27). Les mesures sont réalisées dans une atmosphère avec des débits d'argon et oxygène fixés à 21 et 7 sccm, avec la vanne de laminage réglée pour obtenir une pression de travail de 0,5 Pa.

FIGURE 26 – EVOLUTION DE LA TENSION (MESUREE) EN FONCTION DE L'INTENSITE (APPLIQUEE).

*Rq : l'évolution sur une cible est suivie sans changement des paramètres sur l'autre cible. Les traits en pointillés correspondent aux conditions de dépôts.*

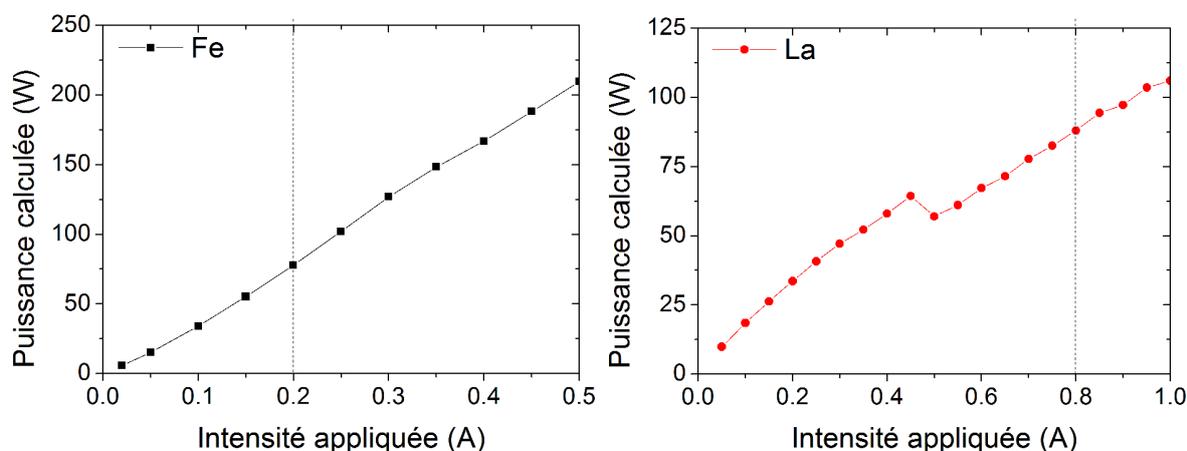


Pour le fer, la tension augmente en fonction de l'intensité, de manière linéaire, puis devient constante, à partir de 0,3A. Dans la première gamme d'intensités, ceci se traduit par un comportement similaire à la loi d'Ohm : l'augmentation de l'intensité donne lieu à une couche

diélectrique plus faible (la couche « *a moins le temps de se former* » car plus d'espèces sont pulvérisées). Par contre, à plus forte intensité (>0,3A) la couche diélectrique « *n'a pas le temps de se former* » (un grand nombre d'espèces sont pulvérisées), donnant vraisemblablement lieu à un régime de pulvérisation essentiellement métallique. Autour de 0,2 A, nous nous situons donc bien dans le régime RPC.

**FIGURE 27 – EVOLUTION DE LA PUISSANCE (CALCULEE A PARTIR DE LA TENSION MESUREE) EN FONCTION DE L'INTENSITE APPLIQUEE.**

*Rq : l'évolution sur une cible est suivie sans changement des paramètres sur l'autre cible. Les traits en pointillés correspondent aux conditions de dépôts.*



La puissance quant à elle évolue de manière linéaire en fonction de l'intensité appliquée (Figure 27). En se plaçant à une intensité proche des conditions de dépôt (0,2A), il est possible de voir qu'une variation d'intensité de 10% engendre une variation de 2% sur la tension, et de 14% sur la puissance (Tableau 7).

**TABLEAU 7 – EVOLUTION DES PARAMETRES DE LA DECHARGE SUR LA CIBLE DE FER AUTOUR DES CONDITIONS DE DEPOT.**

Intensité appliquée (A)	Tension mesurée (V)	Puissance calculée (W)
0,22	396	88
0,2	388	77
0,18	380	68

Il est alors clair qu'il ne faut pas réguler en tension : une faible variation de tension engendrerait une variation importante de l'intensité et donc au final de la quantité de fer éjecté de la cible. La régulation peut se faire en intensité ou en puissance, les variations étant du même ordre de grandeur. Si l'on prend en compte la variation d'épaisseur de la cible au cours du temps, les lignes de champs joueront mieux leur rôle lorsque la cible (ferromagnétique) s'usera augmentant ainsi le taux d'ionisation (meilleur effet magnétron), et donc la densité de courant (plus d'ions

percuteront la cible). En maintenant l'intensité constante, on maintient alors un taux de pulvérisation plus constant engendrant une baisse de la tension, tandis que la régulation en puissance conduira à un compromis *augmentation du taux d'ionisation/tension*. Le choix se portera préférentiellement sur une régulation en puissance pour trouver ce compromis (dans le cas de dépôts longs,  $t_{\text{dépôt}} > 1\text{h}$ ).

La cible de lanthane montre un comportement différent : l'augmentation de l'intensité entraîne une diminution progressive puis une stagnation de la tension. A 0,5 A une chute de la tension est observée (Figure 26), celle-ci peut être attribuée à un changement structural (existence d'une transition avec passage d'une structure hexagonale à cubique faces centrées à 310°C). Autour des conditions de dépôt (environ 0,8A), une variation d'intensité de 10% entraîne une variation de puissance de 9% et une variation inférieure à 1% sur la tension (Tableau 8). Comme pour le fer, la régulation en tension serait un très mauvais choix car pour une même tension l'intensité peut varier du simple au double. Le choix de régulation en puissance permet de minimiser les variations de paramètres, c'est donc en puissance que la cible de lanthane sera régulée. La limite d'utilisation de la cible sans risque de fusion de la cible est d'environ 1A, nous avons donc utilisé une puissance de régulation de 110W, qui permet un bon compromis entre vitesse de dépôt et limitation du risque de surchauffe de la cible.

**TABLEAU 8 – EVOLUTION DES PARAMETRES DE LA DECHARGE SUR LA CIBLE DE LANTHANE AUTOUR DES CONDITIONS DE DEPOT.**

<b>Intensité appliquée (A)</b>	<b>Tension mesurée (V)</b>	<b>Puissance calculée (W)</b>
<b>0,88</b>	109	96
<b>0,8</b>	110	88
<b>0,72</b>	110	79

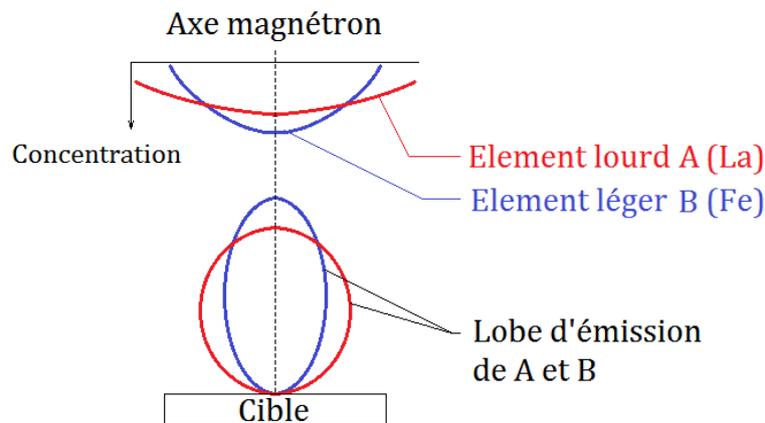
### **I.3. EVOLUTION DU RAPPORT LA/FE, CHOIX DES DISTANCES ET DES PARAMETRES DE DECHARGE**

#### **I.3.1 CHOIX DE LA DISTANCE CIBLE-SUBSTRAT**

Afin de former le composé  $\text{LaFeO}_3$ , il est nécessaire de bien contrôler la stœchiométrie en lanthane et fer. Cette stœchiométrie doit être effective en termes de composition (1 atome de lanthane pour 1 atome de fer), mais doit être également garantie sur une surface suffisamment large du substrat. Cette « surface stœchiométrique », dépend directement des lois d'émissions, et doit se situer en vis-à-vis de l'axe des magnétrons, afin d'obtenir l'épaisseur la plus importante. Les lois d'émission des espèces sont directement dépendantes du numéro atomique de l'espèce pulvérisée<sup>114</sup>, et la largeur du lobe d'émission augmente avec le numéro atomique. Il en résulte

que les éléments légers possèdent une distribution spatiale étroite et sont pulvérisés plus « dans l'axe » de la cible (Figure 28). En configuration co-pulvérisation, avec une différence importante du numéro atomique, comme c'est le cas ici ( $Z = 26$  pour le fer, contre  $Z = 57$  pour le lanthane), l'évolution du rapport atomique des deux espèces évoluera, avec un enrichissement en éléments lourd lorsque l'on s'éloigne de l'axe du magnétron. L'épaisseur du dépôt suivra également une évolution plus ou moins parabolique, avec un maximum situé en vis-à-vis de l'axe des magnétrons.

FIGURE 28 – SCHEMA DES LOIS D'EMISSION ET DE L'EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN ELEMENT A ET B DE MASSE DIFFERENTES ( $M_A > M_B$ ), POUR DES DISTANCES DE TIR EQUIVALENTES

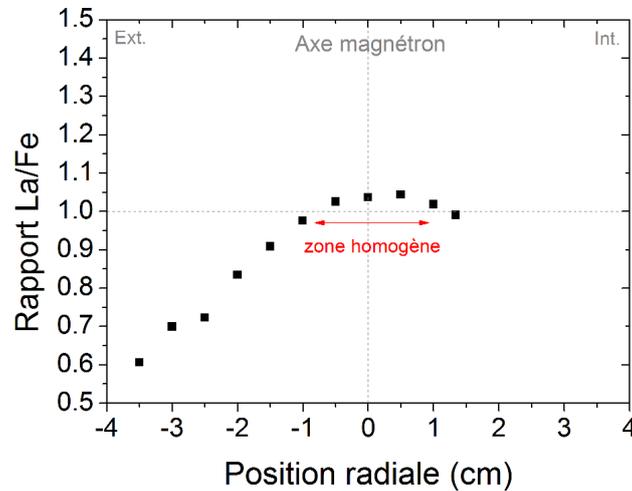


Il faut également prendre en compte la distance cible-substrat d'une cible par rapport à l'autre, qui influence l'évolution de la composition et de l'épaisseur du film. Autrement dit, les descriptions précédentes restent vraies lorsque les deux cibles sont situées à même distance du substrat. L'épaisseur du film décroît avec l'augmentation de la distance, et est inversement proportionnelle au carré de la distance de tir. De plus, l'augmentation de la distance de tir permet d'atténuer l'hétérogénéité d'épaisseur. En conséquence, dans notre cas, nous avons éloigné la cible de fer ( $D_{\text{cible Fe - substrat}} = 7 \text{ cm}$ ), par rapport à celle de lanthane ( $D_{\text{cible La - substrat}} = 5,5 \text{ cm}^a$ ), afin d'augmenter l'homogénéité et de garantir une zone stœchiométrique suffisamment large. La Figure 29 décrit l'évolution radiale du rapport La/Fe, et nous indique que la zone d'homogénéité est assez large puisqu'elle est d'environ 2 cm autour de l'axe du magnétron si on accepte des variations de compositions de  $\pm 2 \text{ \%at}$ . Le fait d'avoir éloigné la cible de fer à 7cm entraîne un appauvrissement en élément lourd (lanthane) lorsque l'on s'éloigne de l'axe des magnétrons soit un comportement contraire à celui attendu. Ceci s'explique par la grande distance entre la cible de fer et le substrat donnant lieu à une très forte atténuation du lobe d'émission, autrement dit à une quantité quasi constante de fer sur une grande surface ;

<sup>a</sup> : 5,5 cm permet un bon compromis entre vitesse de dépôt et zone d'homogénéité, et est la distance habituellement utilisée sur l'enceinte de dépôt.

l'évolution de la quantité de lanthane devient donc prépondérante dans l'évolution du rapport atomique La/Fe.

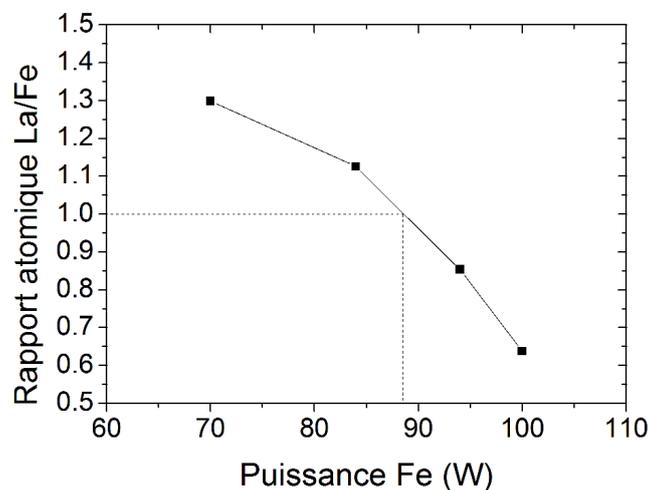
**FIGURE 29 – EVOLUTION RADIALE DE LA COMPOSITION EN FER ET LANTHANE LORS D'UN DEPOT  
(0,5 PA, D<sub>CIBLE FE - SUBSTRAT</sub> = 7 CM, D<sub>CIBLE LA - SUBSTRAT</sub> = 5,5 CM)**



### I.3.2 CHOIX DES PARAMETRES DE LA DECHARGE ELECTRIQUE

Après avoir fixé la puissance sur le lanthane à 110W, il convient de suivre l'évolution de la composition en fonction de la puissance appliquée sur la cible de fer. Plusieurs films ont été synthétisés à différentes puissances, et la composition des films est mesurée par EDS. La Figure 30 présente l'évolution du rapport atomique La/Fe, en fonction de la puissance appliquée sur la cible de fer. L'évolution est de forme parabolique, et le rapport atomique stœchiométrique est obtenu pour une puissance appliquée de 88W. Nous garderons donc cette puissance pour la synthèse des dépôts de stœchiométrie LaFeO<sub>x</sub>.

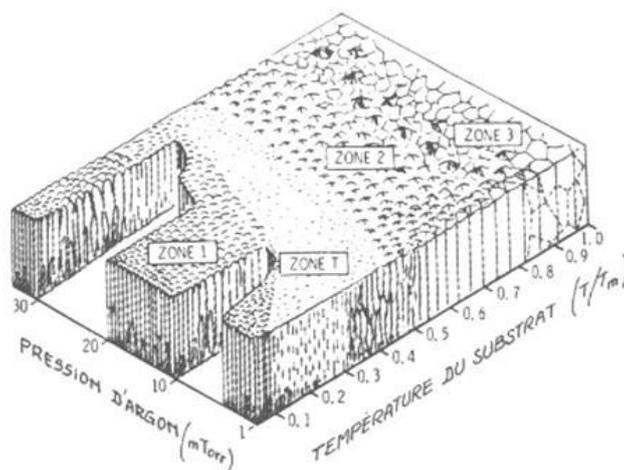
**FIGURE 30 – EVOLUTION DU RAPPORT ATOMIQUE LA/FE EN FONCTION DE LA PUISSANCE APPLIQUEE SUR LA CIBLE DE FER**



#### I.4. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET ETAT DE CONTRAINTES DES FILMS

Les travaux de Thornton<sup>115</sup> ont montré l'influence de la température et de la pression sur la morphologie du dépôt, avec différentes zones accessibles (Figure 31) de morphologies différentes. Cependant, la pression ne semble pas influencer la morphologie des dépôts de pérovskites similaires aux nôtres jusqu'à des pressions de 4Pa<sup>93</sup>. En effet, le diagramme de Thornton s'applique bien aux dépôts métalliques et à des oxydes simples, mais dans le cas d'un oxyde ternaire comme notre pérovskite, il est difficile de dresser un diagramme quantitatif pour l'ensemble des cas possibles. Nous travaillerons donc toujours à une pression de 0,5 Pa, pression suffisamment faible pour garantir une bonne stabilité du plasma tout en gardant une vitesse de déposition acceptable et une morphologie dense du dépôt.

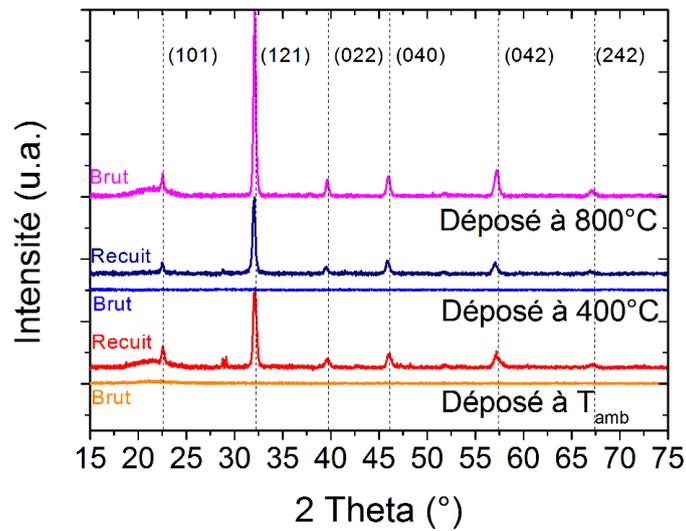
FIGURE 31 - DIAGRAMME DE THORNTON ET RELATION PRESSION/TEMPERATURE/MORPHOLOGIE



- Zone 1 : Morphologie colonnaire et poreuse
- Zone T : Morphologie dense à grains fins ou vitreuse
- Zone 2 : Morphologie dense à grains colonnaires
- Zone 3 : Morphologie dense à grains équiaxes grossiers

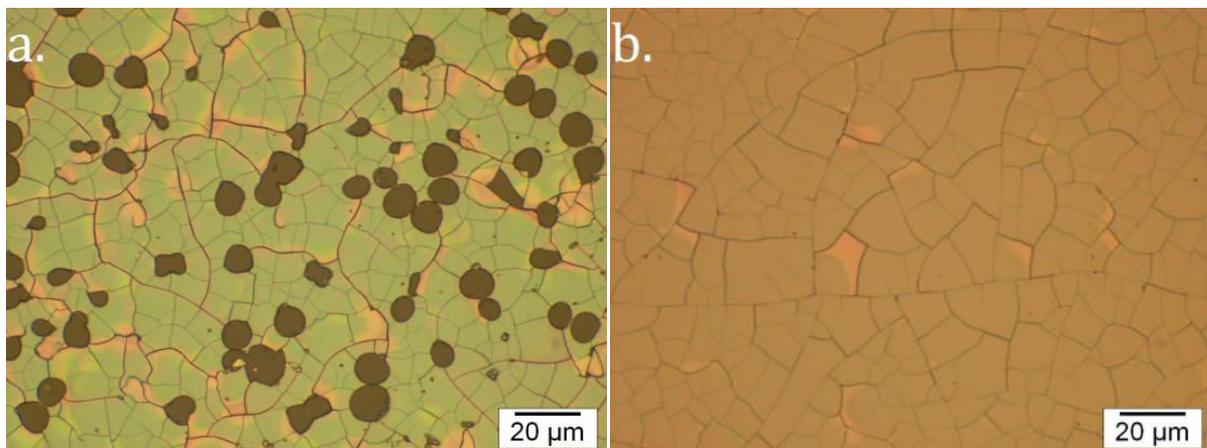
L'influence de la température est plus complexe car différents mécanismes entrent en jeu. Notons tout d'abord que les dépôts pérovskites sont amorphes lorsqu'ils sont élaborés à température ambiante, et qu'un recuit est nécessaire pour cristalliser le film (1h sous air à 600°C environ). Il est aussi possible de cristalliser la pérovskite pendant le dépôt en utilisant une température élevée du substrat ( $T_{\text{substrat}} \geq T_{\text{cristallisation}}$ ), mais le film montre une orientation préférentielle suivant la direction [121] (Figure 32). La voie de synthèse avec un recuit après dépôt a été retenue mais nous utiliserons le porte-substrat chauffant avec des températures inférieures à la température de cristallisation de la pérovskite c'est-à-dire en dessous de 500°C.

FIGURE 32 – DIFFRACTION DES RAYONS X SUR DES ECHANTILLONS DEPOSES A DIFFERENTES TEMPERATURES



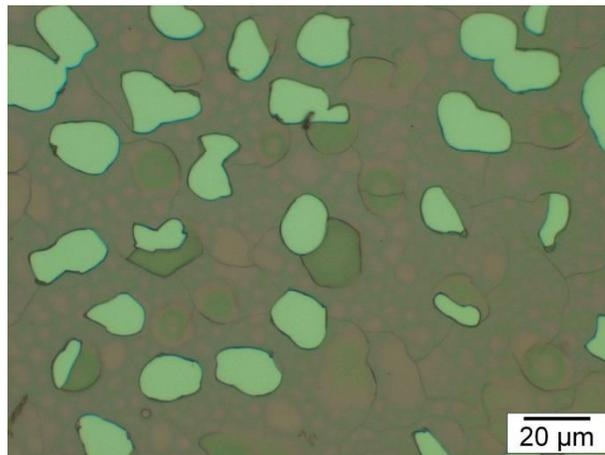
L'utilisation du porte substrat chauffant se justifie car il joue un rôle important sur les contraintes et la tenue des dépôts. Plusieurs films ont été synthétisés à température ambiante, et à 400°C. Des mesures de contraintes par la méthode de courbure (voir Chapitre 2 - II.9) et des micrographies optiques ont été réalisées sur les films bruts d'élaboration, et recuits afin de déterminer l'état de contrainte des films.

FIGURE 33 – MICROGRAPHIE OPTIQUES DES FILMS RECUITS (1H 600°C) DEPOSES A TEMPERATURE AMBIANTE (A.), DEPOSE A 400°C (B.)



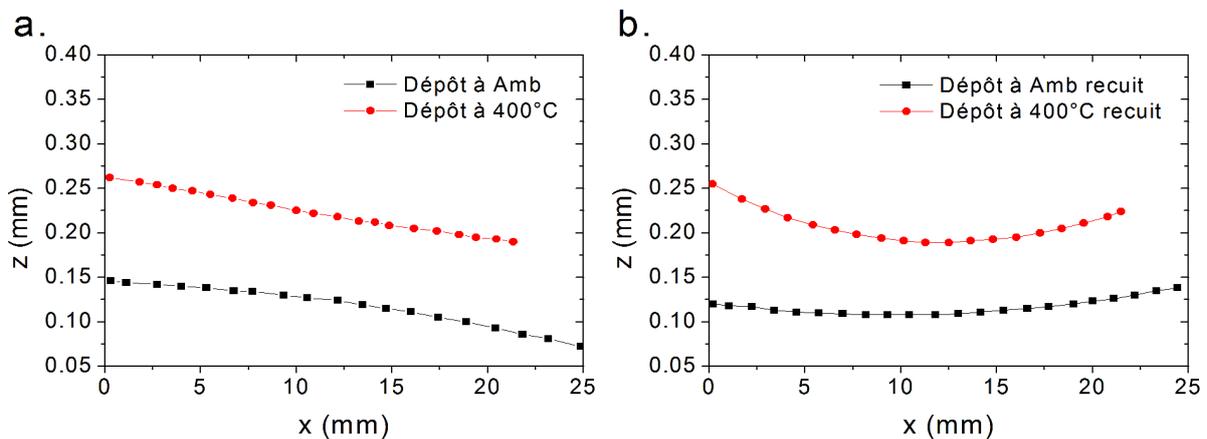
Les films bruts d'élaboration, déposés à température ambiante et à 400°C ne présentent aucune altération. Après recuit, les micrographies des films déposés à température ambiante (Figure 33.a.) présentent des fissures et des *cloques délaménées* (trous). Ces cloques se forment uniquement lors du recuit, au chauffage, vers 350°C, pour des échantillons déposés à température ambiante uniquement (Figure 34). Le phénomène de cloquage, déjà observé par N. Tranvouez <sup>116</sup>, disparaît pour les films déposés à 400°C et seules des fissures sont toujours visibles après le recuit (Figure 33.b.).

FIGURE 34 – FILM DEPOSE A TEMPERATURE AMBIANTE ET CHAUFFE JUSQU'A 400°C (NON CRISTALLISE)



Les courbures des échantillons ont été mesurées sur les dépôts bruts et recuits pour les échantillons réalisés à l'ambiante et à 400°C (Figure 35.a. et b). L'échantillon revêtu à  $T_{amb}$  est convexe (référence prise pour une « *vue du dessus* »), le film est en traction, tandis que le film déposé à 400°C est concave, et donc en compression. Le rayon de courbure étant grand (15,5 m), cette contrainte de compression reste faible. Après recuit, l'état de contrainte évolue : les films déposés à  $T_{amb}$  sont concaves, comme le dépôt à 400°C. Le rayon de courbure de l'échantillon déposé à 400°C a diminué (1,1 m).

FIGURE 35 – PROFIL ( $x_i, z_i$ ) DES ECHANTILLONS DEPOSES A  $T_{AMB}$ , ET 400°C, (A.) BRUT D'ELABORATION ET (B.) CRISTALLISES



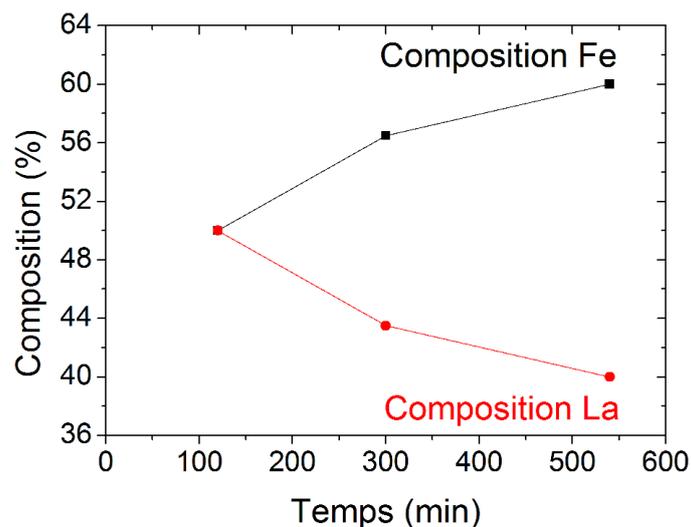
Lors du recuit, plusieurs mécanismes ont lieu : la dilation du film et du substrat, ainsi que la cristallisation. La cristallisation s'opère vers 500°C, tandis que la dilation est continue lors de la chauffe. L'échantillon déposé à l'ambiante possède la signature d'une relaxation de contrainte de compression (trous) et de traction (fissures), or les fissures apparaissent uniquement après recuit à température élevée (600°C). Des échantillons chauffés jusqu'à 400°C sans maintien (donc non cristallisés) ont montré la présence de trous, mais aucunes fissures (Figure 34). D'après ces observations, combinées aux mesures en microscopie optique et aux mesures de

courbures, nous pouvons supposer que les contraintes en traction (généralisant les fissures) sont dues à la cristallisation du film, tandis que les contraintes de compression (généralisant les trous), sont principalement dues à la différence de coefficient de dilatation entre le substrat et le film, à l'origine du cloquage du film pendant le recuit. Ainsi, en portant le film à 400°C pendant le dépôt, on s'affranchit d'une partie des contraintes thermiques et ce procédé de fabrication original préserve l'intégrité du film pérovskite.

### I.5. USURE DES CIBLES DE FER ET SON IMPACT SUR LA REPRODUCTIBILITE DES DEPOTS

Bien qu'en gardant les paramètres constants (paramètres de décharges, débits de gaz et pression), des essais préliminaires ont montré une dérive significative de la composition chimique des films, en fonction du temps d'utilisation des cibles (Figure 36).

FIGURE 36 – EVOLUTION DE LA COMPOSITION DES FILMS EN FONCTION DU TEMPS D'UTILISATION DES CIBLES POUR UNE REGULATION EN INTENSITE SUR LA CIBLE DE FER

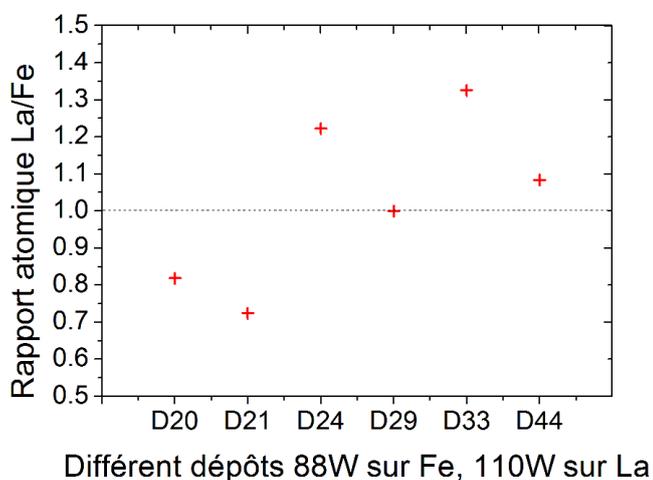


La dérive observée sur la Figure 36 est attribuée à l'érosion des cibles engendrant une variation des paramètres de dépôt, qui peut agir de diverses manières. Dans un premier temps, la formation de la zone d'érosion préférentielle engendre une diminution de l'angle d'incidence des ions du plasma. De ce fait, le rendement de pulvérisation tend à diminuer avec le temps. Ceci reste valable pour des cibles relativement épaisses ( $e > 1$  mm) et non magnétiques comme pour le lanthane, et est observable sur de longues durées d'utilisation (supérieures à 10h). Cependant le fer étant magnétique, les cibles nécessitent d'être suffisamment fines, afin d'éviter le confinement des lignes de champs des aimants. Les cibles de fer utilisées (GoodFellow®) sont d'une épaisseur de 250µm, et le temps d'utilisation pour chaque cible est donc relativement court (max. 10h). Par ailleurs, l'effet de la modification de l'angle d'incidence des ions n'est pas

prédominant (la variation d'angle est trop faible pour être prise en compte) par rapport à la modification du champ magnétique. Lorsque la cible s'érode, le champ magnétique s'intensifie et de plus en plus d'électrons se trouvent piégés, augmentant ainsi le rendement de pulvérisation, et donc au final, la teneur en fer du film.

Il y a donc deux phénomènes qui engendrent une dérive de la composition chimique du film. L'usure de la cible de lanthane tend à diminuer la teneur en lanthane des films, mais ceci n'est visible que sur des temps d'utilisation dépassant 10h (pour le lanthane la durée de vie d'une cible est d'environ 100h, selon les conditions utilisées) et l'usure de la cible de fer, qui entraîne une augmentation la teneur en fer du film, et cela même sur des temps courts (d'un dépôt à l'autre). En effet, l'usure relative de la cible de fer est beaucoup plus importante, et change les conditions de dépôts (environ 20%, contre 2% pour le lanthane, en considérant que l'on peut faire 5 dépôts de 2h avec la cible de fer, et 50 dépôts de même durée avec la cible de lanthane). Nos observations ont montré que cet effet est amplifié si la cible de fer est plus proche (5 cm), ou si la régulation est faite en intensité (l'utilisation d'une régulation en puissance limite ce phénomène de dérive, voir I.3.2).

**FIGURE 37 – HETEROGENEITE DE COMPOSITION POUR DIFFERENTS PREMIERS DEPOTS DE SERIES D'EXPERIENCES REALISEES DANS LES MEMES CONDITIONS**



Enfin il faut tenir compte qu'entre chaque campagne de dépôt, la cible de lanthane est stockée dans une cloche sous vide afin de la conserver dans les meilleures conditions. Malgré ces précautions, une couche d'oxyde se forme en surface de la cible du fait de la forte réactivité du lanthane vis-à-vis de l'oxygène<sup>a</sup>. Un ponçage mécanique est effectué pour décaper la couche d'oxyde mais cela ne peut être réalisé de façon parfaitement reproductible et le premier dépôt

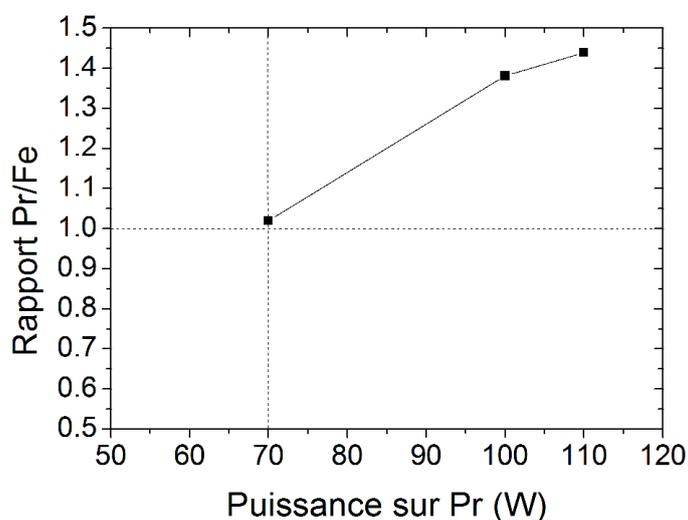
<sup>a</sup> : Les enthalpies de formations de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> valant -1793 et -824 kJ/mol respectivement

de la série voit sa composition fortement altérée, malgré des conditions de dépôt imposées identiques (Figure 37). Pour pallier ce problème, nous avons décidé d'utiliser un *shutter* (cache-échantillon) qui permet d'appliquer une décharge sur la cible de lanthane pendant plusieurs minutes pour retrouver un état de surface similaire entre deux premiers dépôts. Dans notre cas, ce *shutter* n'a pu être installé que tardivement, mais nous avons veillé à obtenir un état de surface de la cible de lanthane le plus proche possible entre les séries de dépôts, quitte à ne pas garder le premier dépôt d'une série d'expériences.

## II. SYNTHÈSE DES FILMS $\text{PrFeO}_3$ , $\text{NdFeO}_3$ , ET $\text{SmFeO}_3$

Après avoir optimisé la synthèse des films de  $\text{LaFeO}_3$ , nous avons transposé les conditions des dépôts (débits de gaz, température du substrat, pression, distance cible-substrat) pour la synthèse des trois autres ferrites. Les Terres Rares ayant de grandes similitudes en termes de comportement physico-chimique cette démarche est tout à fait acceptable. Cependant, il s'est avéré que pour une même puissance que celle appliquée sur le lanthane, la composition chimique différait pour les autres Terres Rares, avec une augmentation de la teneur en Pr, Nd ou Sm (Figure 38).

FIGURE 38 – ÉVOLUTION DU RAPPORT PR/FE EN FONCTION DE LA PUISSANCE APPLIQUÉE



Cette augmentation pourrait être due à une augmentation croissante du rendement de pulvérisation en passant du praséodyme, au néodyme puis au samarium, par rapport à celui du lanthane. Cependant, la même stœchiométrie cationique est obtenue pour des puissances appliquées similaires pour les trois Terres Rares (Tableau 9) indiquant que le rendement de pulvérisation ne rend pas uniquement compte de cette modification (le rendement de pulvérisation devrait augmenter plus ou moins linéairement en passant d'une Terre Rare à une autre, pourtant la puissance nécessaire pour garder la stœchiométrie cationique sur Pr, Nd et Sm

reste identique). L'explication tient peut-être dans la configuration électronique de La, Pr, Nd et Sm. En effet, le lanthane est le seul de ces quatre Terres Rares à ne pas posséder d'électrons dans la couche f, et fait exception à la Règle de Klechkowski, donnant lieu à une configuration électronique légèrement différente :  $[Xe]5d^16s^2$ , tandis que les autres Terres Rare possèdent une configuration  $[Xe]4f^n6s^2$  (avec  $n = 3, 4$  et  $6$  pour Pr, Nd et Sm respectivement).

TABLEAU 9 – COMPOSITION DES FILMS POUR UNE PUISSANCE APPLIQUEE DE 70W SUR RE

Echantillon	Puissance sur RE (W)	Puissance sur Fe (W)	Rapport atomique RE/Fe
PrFeO <sub>3</sub>	70	88	1,024
NdFeO <sub>3</sub>	70	88	1,028
SmFeO <sub>3</sub>	70	88	1,053

Une puissance de 70W a donc été retenue pour obtenir une stoechiométrie cationique avec un rapport RE/Fe le plus proche de 1. Le tableau suivant présente les conditions de dépôts complètes qui ont été retenues pour la synthèse des quatre types de films minces :

TABLEAU 10 – TABLEAU DE SYNTHESE DES CONDITIONS DE DEPOTS

Echantillon	Distance aux cibles	T <sub>dépôt</sub>	Paramètres de décharge	Débits	Epaisseur	Temps	Etat après dépôt
LaFeO <sub>3</sub>			110W La 88 W Fe		430 nm		
PrFeO <sub>3</sub>	D <sub>RE-substrat</sub> = 5,5 cm	400°C	70W RE 88 W Fe	D <sub>Ar</sub> =21 sccm D <sub>O2</sub> =7 sccm <sup>a</sup>	410 nm	2h	Amorphe
NdFeO <sub>3</sub>	D <sub>Fe-substrat</sub> = 7 cm				370 nm		
SmFeO <sub>3</sub>					415 nm		

### III. CARACTERISATION DES FILMS

#### III.1. CARACTERISATION STRUCTURALE ET CINETIQUE DE CRISTALLISATION

Lorsqu'ils sont bruts d'élaboration, les échantillons sont amorphes, et par conséquent, ils nécessitent un recuit afin de cristalliser la pérovskite. Pour situer la température de cristallisation et les mécanismes mis en jeu pendant le recuit, nous avons appliqué le modèle de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov<sup>117-120</sup> sur des mesures de diffraction des rayons X. Ce modèle consiste à suivre une grandeur représentative de la transformation de phase ayant lieu lors de la

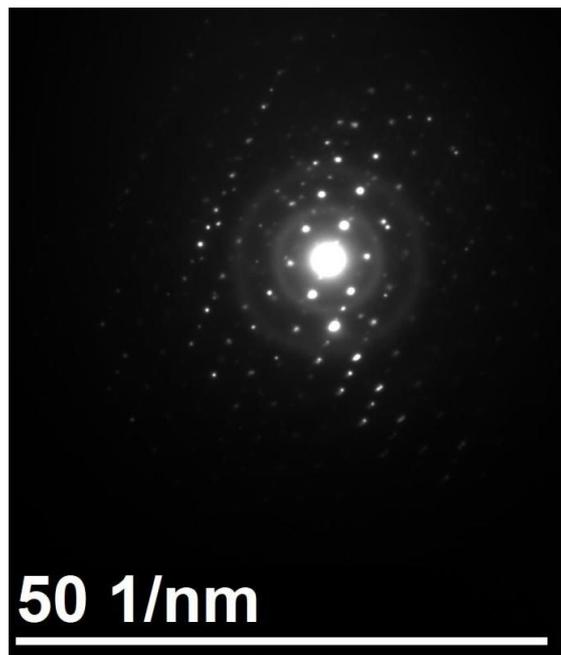
<sup>a</sup> : un débit de 7 sccm correspond également à un régime de pulvérisation de composé sur Pr, Nd, Sm.

chauffe. Dans notre cas, cette grandeur sera l'aire sous le pic de diffraction le plus intense, le pic (121). Nous considérerons que l'aire sous le pic est proportionnelle à la fraction cristallisée  $X$  : lorsque l'aire n'évolue plus, nous considérons que l'échantillon est complètement cristallisé ( $X=1$ ) c'est-à-dire qu'il n'existe pas de fraction non transformée résiduelle. Cette supposition reste assez forte, une fraction d'amorphe non transformée étant présente à la fin de la réaction de cristallisation et mise en évidence par un cliché de diffraction (Figure 39 – anneaux caractéristiques de la présence de zones amorphes). L'équation de cette fraction volumique donnée par le modèle est la suivante :

$$X(t) = 1 - \exp(-kt)^n \quad \text{Eq. 11}$$

Où  $k$  représente la constante de vitesse de la réaction, et  $n$  le coefficient d'Avrami, renseignant les mécanismes de cristallisation. Nous pourrions ainsi déterminer  $n$  et  $k$  après linéarisation de cette équation.

FIGURE 39 – CLICHE DE DIFFRACTION MET SUR  $\text{NdFeO}_3$



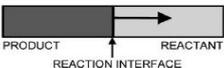
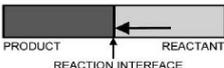
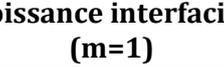
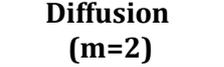
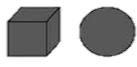
De manière générale, la cristallisation se produit selon deux étapes, une germination de grains, suivie par la croissance de ceux-ci. Ces deux étapes sont prises en compte dans le coefficient d'Avrami, en introduisant le *type de germination*, la *dimensionnalité* (1, 2 ou 3) et le *type de réaction* se produisant à l'interface des deux phases (phase amorphe et phase cristallisée). Le *type de réaction* est donnée par le coefficient  $m$ , prenant une valeur de 1 si la réaction est de type croissance interfaciale (cas le plus courant, « front de réaction » qui se développe), et 2 si la croissance est purement diffusionnelle. Ensuite, la *dimensionnalité* est donnée par la grandeur  $d$ , et vaut 1, 2 ou 3 selon que la croissance se produit en une, deux ou trois dimensions. Cette dimensionnalité de croissance est principalement liée à la forme finale des grains. Par exemple,

pour une dimensionnalité de 1, les grains auront une dimension très importante selon une direction par rapport aux deux autres directions, donnant lieu à des grains sous forme d'aiguilles (voir tableau 6). Enfin, le *type de germination* est pris en compte en modifiant la relation entre  $d$  et  $m$ . La germination peut avoir lieu à partir d'un nombre fini de sites, nous parlerons alors de *germination instantanée*. Il est également possible qu'il y ait une formation continue de germes, nous parlerons alors de *germination continue*. Une *germination continue* tendra à donner des grains de différentes tailles (on pourvoit ces sites progressivement), tandis qu'une *germination instantanée* donnera plutôt des grains de tailles équivalentes. Les relations entre  $d$  et  $m$  selon le type de nucléation sont les suivantes :

- $n = d/m$  pour une *germination instantanée*
- $n = (d/m) + 1$  pour une *germination continue*

Ainsi, nous obtenons plusieurs combinaisons de possibilités donnant un coefficient d'Avrami  $n$  théorique. Le Tableau 11 recense les 12 mécanismes possibles du modèle et la valeur du coefficient d'Avrami associé à chaque mécanisme. Afin d'identifier les mécanismes de cristallisation de nos films, nous comparerons les coefficients expérimentaux avec ceux donnés par le tableau.

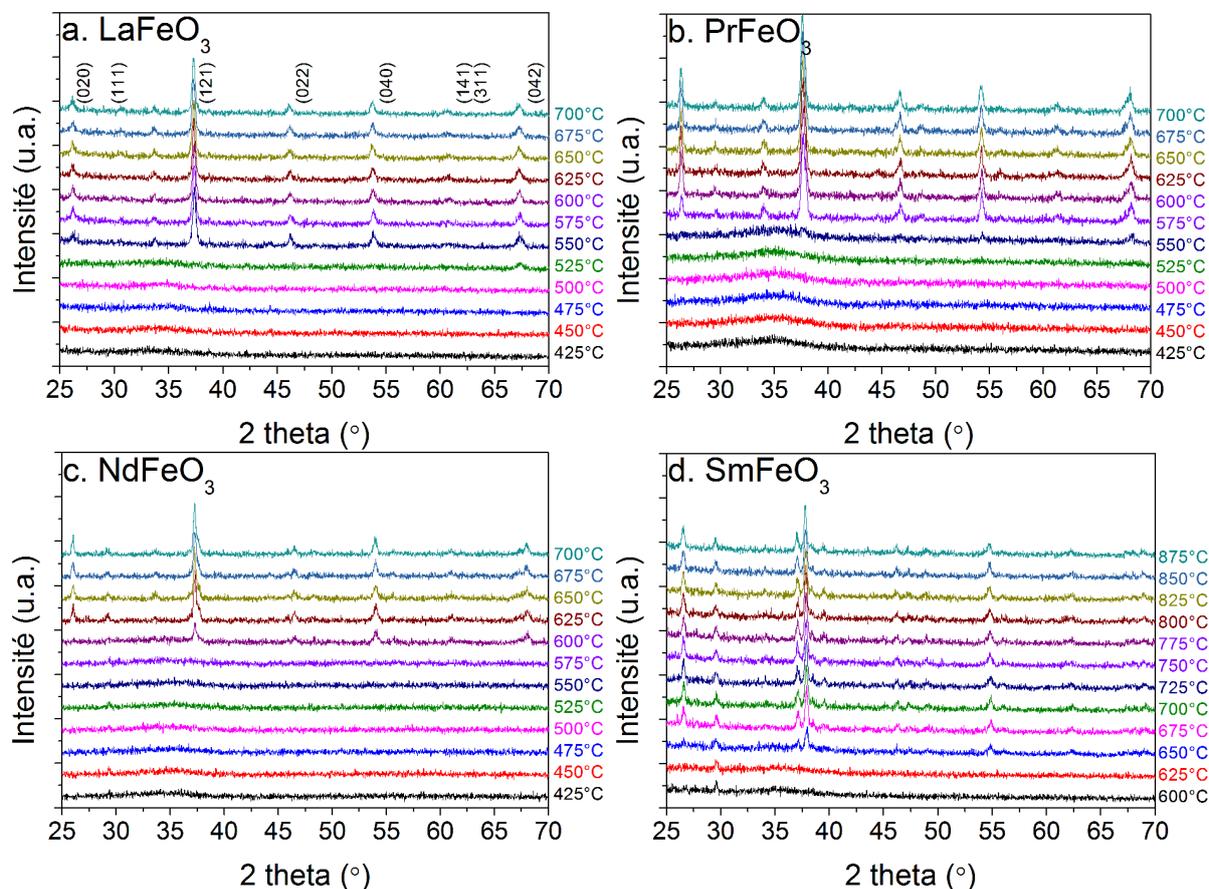
**TABLEAU 11 – MECANISMES POSSIBLES ET RELATION AVEC LE COEFFICIENT D'AVRAMI, ADAPTE DE KOGA ET AL.<sup>121</sup>**

Dimensionnalité	Type de germination	Croissance interfaciale (m=1)		Diffusion (m=2)	
		PRODUCT	REACTANT	PRODUCT	REACTANT
 <b>d=1</b>	 $n=d/m$ Instantanée				
	 $n=(d/m)+1$ Continue				
 <b>d=2</b>	Instantanée				
	Continue				
 <b>d=3</b>	Instantanée				
	Continue				

Dans un premier temps, il convient de déterminer à quelle température doivent être effectuées les mesures. Nous avons donc réalisé des mesures DRX à différentes températures sur des échantillons amorphes (Figure 40), afin de trouver la gamme de températures pour les mesures en fonction du temps. La prise de mesure se fait par pas de  $0,02^\circ$ , avec 3s par étape, donnant lieu à un diffractogramme toutes les 37 minutes. Aucune phase parasite n'est cristallisée avant (et après) la formation de la pérovskite, et la structure formée reste stable jusqu'à  $875^\circ\text{C}$ . La substitution de la Terre Rare donne lieu à une augmentation de la température de cristallisation

passant ainsi de 525°C à 550, 600 et 650°C pour LaFeO<sub>3</sub>, PrFeO<sub>3</sub>, NdFeO<sub>3</sub>, et SmFeO<sub>3</sub> respectivement.

FIGURE 40 – MESURE DRX DE FILMS AMORPHES A DIFFERENTES TEMPERATURE



Ensuite, nous nous sommes placés autour de ces températures (550, 575, 600 et 650°C pour LaFeO<sub>3</sub>, PrFeO<sub>3</sub>, NdFeO<sub>3</sub>, et SmFeO<sub>3</sub> respectivement), et nous avons mesuré l'évolution de l'aire du pic de diffraction (121) situé entre  $35 < 2\theta < 40^\circ$  en fonction du temps, à température constante. Les mesures ont été réalisées à trois températures différentes, par pas de  $0,02^\circ$  et 3s par étape, mais sur une zone  $2\theta$  beaucoup plus restreinte, donnant lieu à l'acquisition d'un diffractogramme toutes les trois minutes. L'aire sous le pic est transformée en fraction cristallisée, en considérant que l'unité de fraction cristallisée est atteinte lorsque l'aire sous le pic n'évolue plus (Figure 41). Nous observons l'évolution en sigmoïde, caractéristique de ce type de transformation. Notons que le terme « température de cristallisation » n'est pas vraiment approprié dans notre cas : la cristallisation est un mécanisme faisant intervenir la température et le temps. Ces courbes ont été linéarisées et tracées en fonction de  $\ln(t)$  afin d'obtenir les droites d'Avrami où la pente correspond au coefficient d'Avrami  $n$  (Figure 42). En comparant ces coefficients expérimentaux avec ceux établis par le modèle, nous pouvons identifier les mécanismes de cristallisation pour chaque film.

FIGURE 41 – EVOLUTION DE LA FRACTION CRISTALLISEE EN FONCTION DU TEMPS, POUR TROIS TEMPERATURES

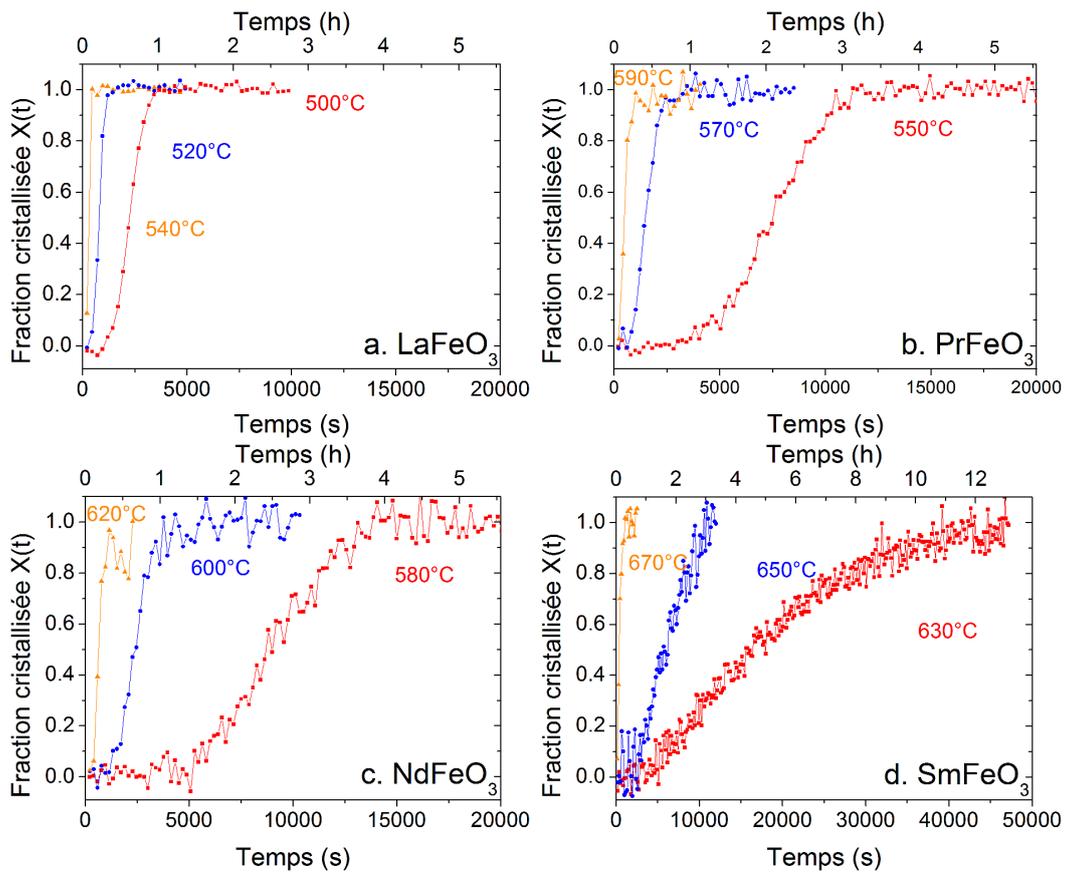
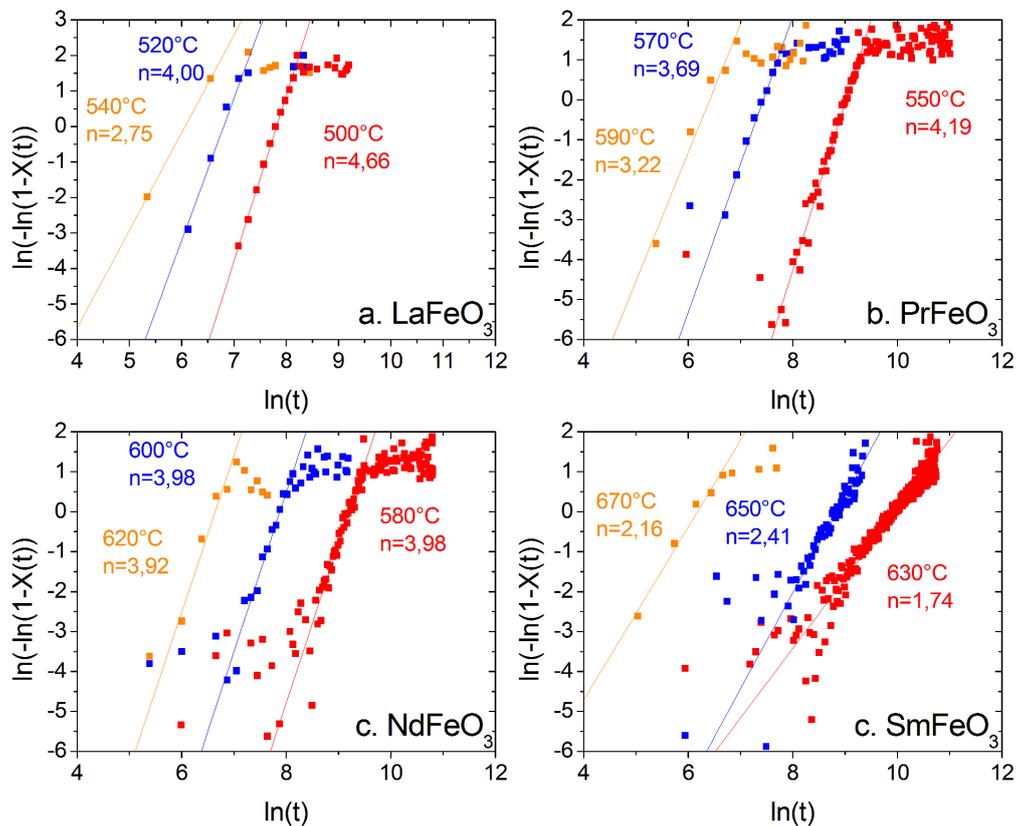


FIGURE 42 – DROITE D'AVRAMI A DIFFERENTES TEMPERATURES



Ainsi, LaFeO<sub>3</sub>, PrFeO<sub>3</sub>, et NdFeO<sub>3</sub> présentent des coefficients d'Avrami assez élevés, compris entre 3 et 4. En se référant au Tableau 11, nous pouvons affirmer que la cristallisation a donc lieu avec des grains 2 ou 3D, par croissance interfaciale. Il n'est pas possible de conclure quant au type de germination, les deux mécanismes (germination instantanée ou continue) étant possible.

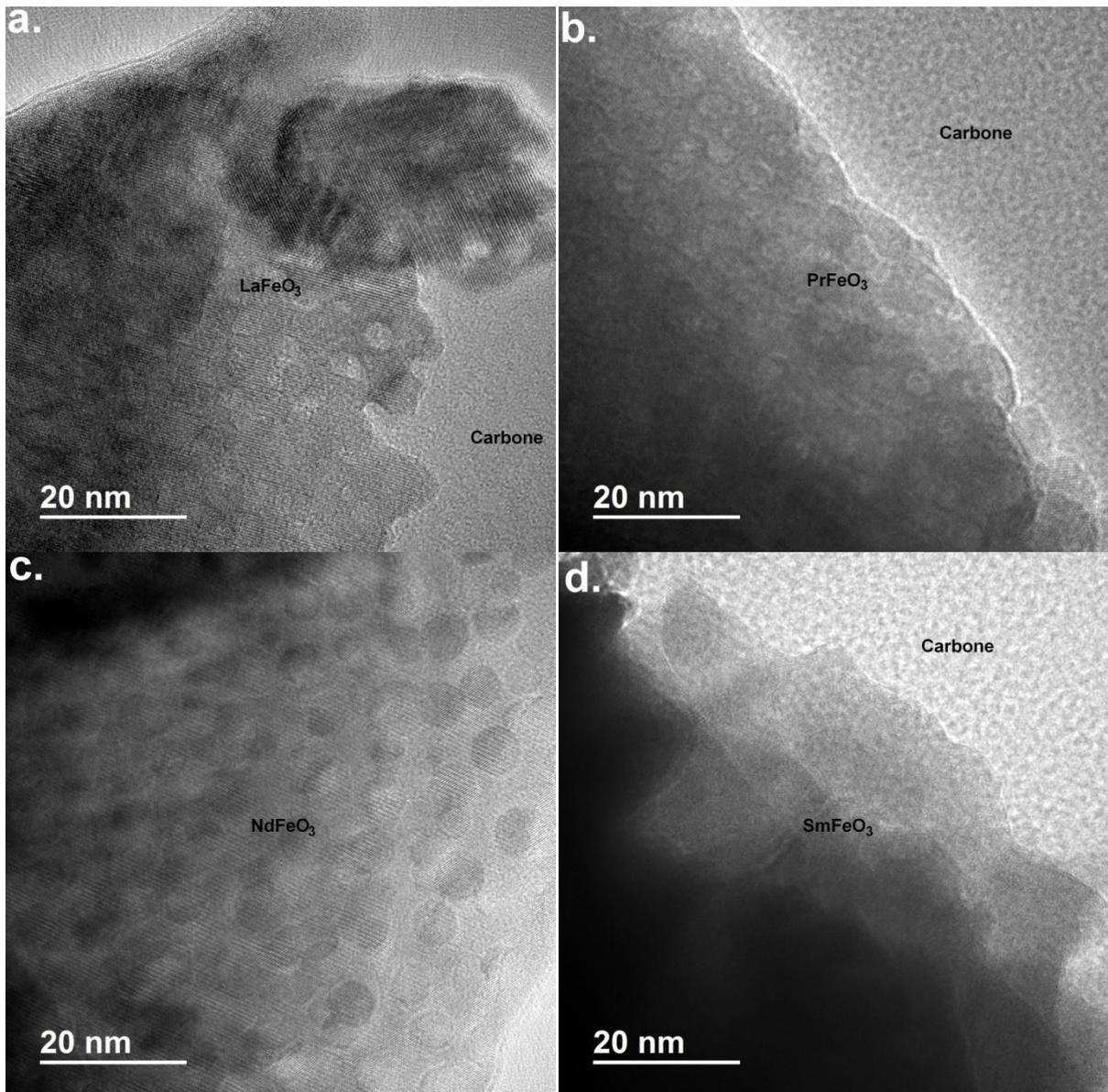
SmFeO<sub>3</sub> fait exception, son coefficient d'Avrami est plus faible, avec des valeurs autour de 2, indiquant des mécanismes différents. La cristallisation semble se produire par germination continue, en 1D avec une croissance interfaciale. La croissance purement diffusionnelle aurait pu être envisagée, mais ce type de transformation a généralement lieu à l'interface, où l'énergie de surface est plus élevée<sup>122,123</sup>. Le tableau suivant récapitule les mécanismes de cristallisation pour les quatre films.

**TABLEAU 12 – TABLEAU RECAPITULATIF DES MECANISMES DE CRISTALLISATION**

	<b>Température (°C)</b>	<b>Coefficient d'Avrami</b>	<b>Mécanisme de cristallisation</b>
<b>LaFeO<sub>3</sub></b>	500	4,66	Valeur élevée de n, comprise entre 3 et 4 : Cristallisation par nucléation continue ou instantanée, en 2 et 3D, avec croissance interfaciale
	520	4,00	
	540	2,75	
<b>PrFeO<sub>3</sub></b>	550	4,19	
	570	3,69	
	590	3,22	
<b>NdFeO<sub>3</sub></b>	580	3,98	
	600	3,98	
	620	3,92	
<b>SmFeO<sub>3</sub></b>	630	1,74	Valeur de n autour de 2 : Cristallisation par germination continue en 1D, avec croissance interfaciale
	650	2,41	
	670	2,16	

Afin de confirmer la différence de mécanisme de cristallisation dans le cas du film SmFeO<sub>3</sub>, des observations par microscopie électronique en transmission ont été réalisées. Les échantillons sont déposés sur des grilles de carbone/cuivre par technique de grattage. Les films REFeO<sub>3</sub> avec RE=La, Pr, et Nd présentent des grains de forme circulaire et de tailles comparables (environ 5nm). SmFeO<sub>3</sub> présente quant à lui des grains plus allongés, sous forme de plaquettes (Figure 43). La différence entre les cristallites que l'on observe est donc bien en accord avec le modèle de cristallisation.

FIGURE 43 – OBSERVATION MET DES FILMS (A.) $\text{LaFeO}_3$ , (B.) $\text{PrFeO}_3$ , (C.) $\text{NdFeO}_3$ , (D.) $\text{SmFeO}_3$ , PAR TECHNIQUE DE GRATTAGE



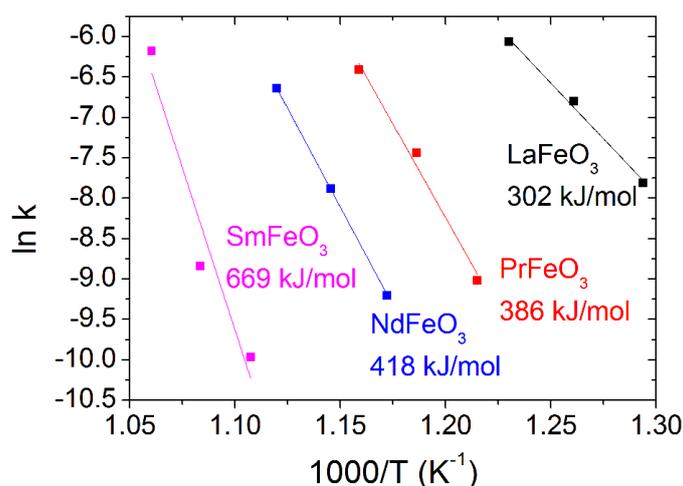
A partir des droites d'Avrami, il est également possible de déterminer la constante de vitesse de la réaction de cristallisation, à chaque température étudiée. Or, cette constante de vitesse suit une loi d'Arrhenius comprenant l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction de cristallisation :

$$k = A. e^{-E_a/RT} \quad \text{Eq. 12}$$

La linéarisation de cette équation nous permet de déterminer l'énergie d'activation de la réaction de cristallisation pour chaque film étudié à partir de la pente de la droite résultante (Figure 44). En toute rigueur, il aurait fallu prendre une quatrième température, mais le coefficient de régression linéaire étant correct ( $R \approx 0,99$ ), les énergies déterminées sont précises. Nous obtenons ainsi des valeurs de 302, 386, 418 et  $669 \pm 17$  kJ/mol pour  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{PrFeO}_3$ ,

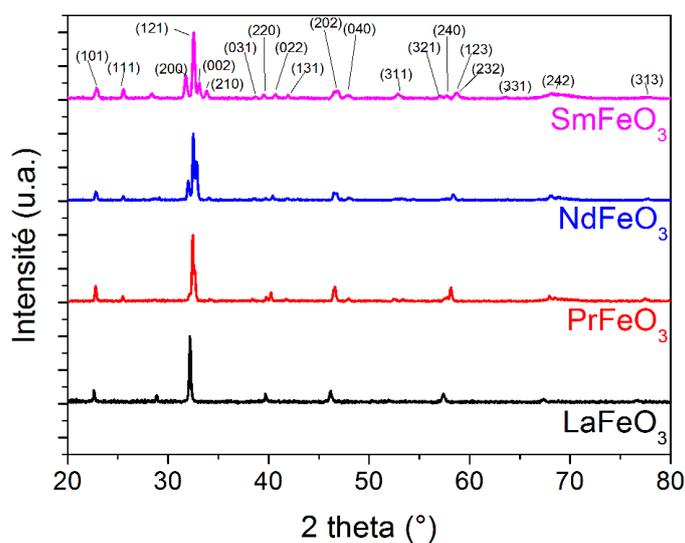
NdFeO<sub>3</sub> et SmFeO<sub>3</sub> respectivement. Ces valeurs sont en accord avec les énergies d'activation déterminées pour des composés similaires <sup>124</sup>. D'après ces résultats, la diminution de la taille de la Terre Rare tend donc à augmenter l'énergie requise pour former la pérovskite. Bien que la diminution du rayon de la Terre Rare ait pu faciliter la diffusion au sein du réseau, ces mécanismes ne semblent pas être prépondérants, et l'augmentation de la distorsion de la maille pourrait être la cause d'une augmentation de l'énergie d'activation.

FIGURE 44 – DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DE LA REACTION DE CRISTALLISATION A PARTIR DES  
CONSTANTE DE VITESSE



Après l'étude cinétique, les conditions de recuit seront donc fixées à 600°C – 1h pour LaFeO<sub>3</sub> et PrFeO<sub>3</sub> et 700°C – 1h pour NdFeO<sub>3</sub> et SmFeO<sub>3</sub>. D'autres mesures DRX ont été réalisées avec une augmentation du temps d'acquisition et une diminution du pas, afin d'obtenir une meilleure résolution sur les diffractogrammes (Figure 45).

FIGURE 45 – DIFFRACTOGRAMME APRES RECUIF



La substitution du lanthane par des Terres Rares de plus en plus petites entraîne une dispersion des pics de diffraction : 8 pics sont visibles pour LaFeO<sub>3</sub> contre 21 pour SmFeO<sub>3</sub>. Un affinement de Rietveld complet n'est pas possible sur ces diffractogrammes, car la présence de texturation biaise les résultats, mais une détermination précise des paramètres de maille est tout de même possible. Ainsi, un *profile matching* a été réalisé, les résultats sont présentés dans le Tableau 13. Nous avons également reporté le rapport des paramètres de maille a et c, ainsi que le rapport  $\frac{(a\sqrt{2})}{b}$  qui peuvent être assimilés à des « facteurs d'orthorhombicité ».

TABLEAU 13 – PROFILE MATCHING ET DETERMINATION DES PARAMETRES DE MAILLE, ET FACTEUR D'ORTHORHOMBICITE

	Paramètres affinés (erreur entre parenthèse)			Rapport	$\frac{(a\sqrt{2})}{b}$
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a/c	b
LaFeO <sub>3</sub>	5,567(1)	7,855(1)	5,574(2)	0,999	1,00
PrFeO <sub>3</sub>	5,608(1)	7,814(2)	5,481(3)	1,023	1,01
NdFeO <sub>3</sub>	5,596(3)	7,789(4)	5,191(3)	1,078	1,02
SmFeO <sub>3</sub>	5,619(3)	7,719(5)	5,463(5)	1,029	1,03

### III.1. CARACTERISATION ELECTRIQUE

#### III.1.1 MESURE 4-POINTES

Une mesure 4-pointes équipée d'une cellule chauffante permet de déterminer la résistivité des films en température. Les ferrites de Terres Rares sont des semi-conducteurs où il existe différents mécanismes de conduction, pouvant être associés à des sauts entre états localisés. Les sauts peuvent alors avoir lieu entre voisins les plus proches selon le modèle HNN (Hopping to Nearest Neighbors) ou à distance variable selon le modèle VRH (Variable Range Hopping)<sup>125-127</sup>. Le transport peut être également assuré par transport tunnel, où les porteurs de charge passent d'un état à un autre par effet tunnel (modèle QMT : Quantum Mechanical Tunneling<sup>128</sup>), mais ces mécanismes ne sont observés que dans quelques cas particuliers (basse température ou matériaux composites). Les mesures étant réalisées à haute température, dans un domaine considéré comme intrinsèque, nous devrions donc nous attendre à des mécanismes thermiquement activés par phonons, permettant des sauts entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Dans ce cas précis, l'énergie de saut est directement proportionnelle au gap du matériau (le gap de mobilité) et les propriétés de conduction (conductivité et résistivité) suivent une loi d'Arrhenius :

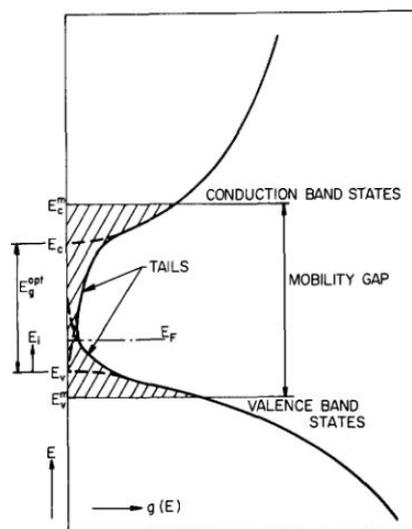
$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E_a/kT} \quad \text{Eq. 13}$$

$$\rho = \rho_0 \cdot e^{E_a/kT} \quad \text{Eq. 14}$$

Dans le cas parfait d'un semi-conducteur, le gap de mobilité correspond à  $2 \times E_a$ , mais cette relation suppose une approximation de bande parabolique, et d'un semi-conducteur complètement intrinsèque. Nous ne pourrions donc pas utiliser cette approximation (présence possible de lacunes d'oxygène ou d'autres défauts).

La notion de gap recouvre plusieurs notions, qu'il convient d'éclaircir : gap optique, gap électrique, gap de mobilité, etc. qui diffèrent. Dans le cas d'un semi-conducteur parfait à transition directe à 0K, toutes ces notions sont identiques, et correspondent à la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Dès lors que  $T > 0K$ , ou que le matériau contient des défauts, des impuretés, il n'existe plus un seul et unique gap. Afin d'illustrer ces différentes notions, nous reprenons le modèle de Mott-CFO issu de la théorie des bandes, qui s'applique normalement au cas des semiconducteurs amorphes, repris par Tauc et transposable aux échantillon cristallins<sup>129</sup>.

FIGURE 46 – EVOLUTION DE LA DENSITE D'ETAT ET DE L'ENERGIE DANS LE MODELE MOTT-CFO<sup>129</sup>



La Figure 46 décrit l'évolution de la densité d'état et de l'énergie dans un semiconducteur, au niveau des bandes de valence et de conduction, pour un semi-conducteur à  $T > 0K$ . L'élévation de température et/ou la présence de défauts, rend certains états accessibles, à des niveaux situés entre la bande de valence et la bande de conduction. Nous distinguerons alors le gap de mobilité  $E_g^{mob}$ , qui correspond à l'énergie entre le dernier état de la bande de valence et le premier état *disponible* de la bande de conduction. Le gap appelé  $E_g^{opt}$  correspond à la différence entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Ce gap est accessible en mesure d'absorption à température ambiante, et correspond au gap optique : bien que la différence de température par rapport à 0K puisse générer un remplissage d'états situés dans la bande interdite, l'énergie disponible n'est pas suffisante pour peupler ces états (le gap étant compris entre 2 et 3eV pour la famille  $REFeO_3$ , à température ambiante, l'énergie est encore trop faible).

Le gap de mobilité correspond en fait au gap appelé gap électrique, déterminé par des mesures de résistivité. A haute température (plusieurs centaines de degrés), les états d'énergies disponibles seront donc peuplés, et la différence de potentiel appliquée lors de la mesure génère une paire électron-trous, où les électrons vont peupler les premiers états *disponibles*.

Nous avons tracé l'évolution de la résistivité en fonction de la température (Figure 47.a) que nous avons ensuite linéarisée (Figure 47.b). La diminution de la taille de la Terre Rare entraîne une augmentation de la résistivité, attribuée à une diminution de l'angle Fe-O-Fe entre les octaèdres, du fait d'une plus grande distorsion. Ce changement d'angle entraîne un moindre recouvrement des orbitales 3d du fer et 2p de l'oxygène car les lobes de ces orbitales ne pointent plus idéalement l'un vers l'autre, diminuant ainsi la possibilité de transport (Figure 48).

FIGURE 47 – EVOLUTION DE LA RESISTIVITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (A.) ET LINEARISATION DES COURBES (B.)

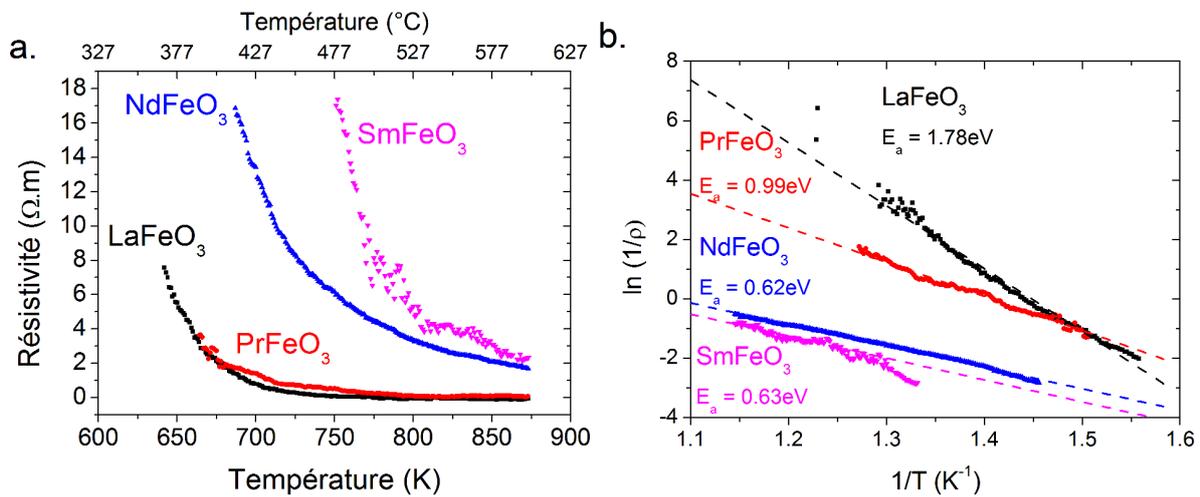
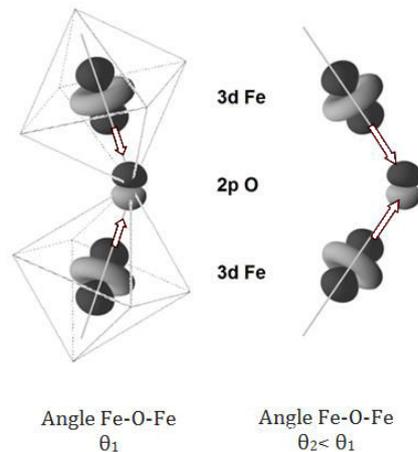


FIGURE 48 – INFLUENCE DE L'ANGLE FE-O-FE SUR LE RECOUVREMENT DES ORBITALES FE 3D ET O 2P



Dans le repère  $\ln(1/\rho)$  en fonction de  $1/T$  les évolutions sont linéaires. Nous sommes donc bien dans le régime intrinsèque, et la résistivité suit bien un comportement type Arrhenius. Nous

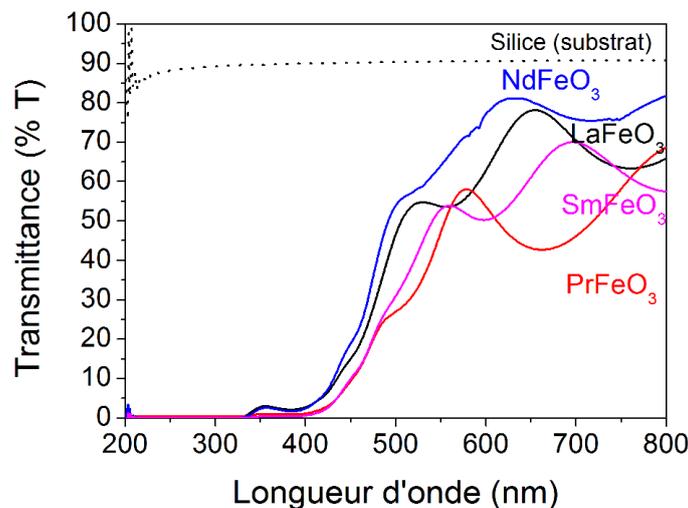
déterminons l'énergie d'activation à partir de la pente, les valeurs sont de 1,78, 0,99, 0,62 et 0,63 eV pour  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{PrFeO}_3$ ,  $\text{NdFeO}_3$ , et  $\text{SmFeO}_3$  respectivement. Notons que l'énergie diminue avec le rayon de la Terre Rare, alors que la résistivité augmente. L'augmentation de la distorsion entraîne donc une diminution du nombre de porteurs de charge, tout en facilitant l'activation du transport de ceux-ci<sup>a</sup>. Une des hypothèses pour expliquer ce résultat est une augmentation de la quantité de phonons disponibles ; hypothèse que nous tenterons de confirmer par des mesures de déplacement de mode de vibration dans l'infrarouge (voir III.2.2.ii).

## III.2. CARACTERISATION OPTIQUE

### III.2.1 ETUDE DANS LE DOMAINE VISIBLE

Des mesures de transmittance ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Cary 5000 dans le domaine visible et proche UV (200-800nm). Les films présentent une transmittance partielle, avec une augmentation de la transmittance au-delà de 400-500 nm, ce qui leur donne une couleur jaunâtre.

FIGURE 49 – MESURE DE TRANSMITTANCE DANS LE DOMAINE VISIBLE ET PROCHE UV ET COURBES DE TAUC



Les mesures de transmittance nous permettent de déterminer le gap optique des films. Nous exprimons tout d'abord le coefficient d'absorption à chaque longueur d'onde à partir des propriétés de transmission  $T(\lambda)$  et réflexion  $R(\lambda)$  du film :

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{e} \ln \left( \frac{1 - R^2(\lambda)}{T(\lambda)} \right) \quad \text{Eq. 15}$$

<sup>a</sup> : raisonnement basé uniquement sur des mesures 4-pointes. Des mesures par effet Hall ont été tentées, mais sans résultats probants de fait de la grande résistivité des films.

La réflectance du film étant très faible, le coefficient peut être estimé en tenant uniquement compte de la transmission :

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{e} \ln\left(\frac{1}{T(\lambda)}\right) \quad \text{Eq. 16}$$

Ce coefficient d'absorption peut être relié au gap par la formule de Tauc, incluant le gap  $E_g$ , l'indice de réfraction  $n_0$  et le coefficient  $n$  :

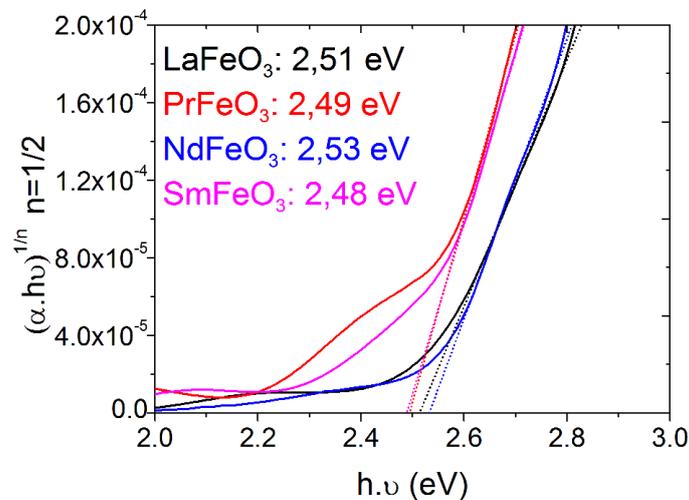
$$\alpha \cdot n_0 \cdot h \cdot \nu = (h \cdot \nu - E_g)^n \quad \text{Eq. 17}$$

L'indice de réfraction  $n_0$  étant assumé constant en fonction de la longueur d'onde<sup>130</sup>, la formule peut être simplifiée en :

$$\alpha \cdot h \cdot \nu \propto (h \cdot \nu - E_g)^n \quad \text{Eq. 18}$$

Le coefficient  $n$  dépend du type de transition électronique entre deux niveaux d'énergie. Lorsque les niveaux d'énergies (haut de la bande de valence et bas de la bande de conduction) sont en phase (elles coïncident dans une zone de Brillouin), cette transition est directe. Si les deux états ne sont pas en phase, on parle alors de transition indirecte. Dans le cas d'une transition indirecte, le transfert de l'électron nécessite un vecteur d'onde impliquant l'interaction d'un phonon. Nous distinguons également deux cas pour chaque type de transition : d'après les règles de sélection, les transitions sont autorisées ou interdites, au sens quantique du terme. Bien que certaines transitions soient interdites, elles peuvent être observables. Nous obtenons alors quatre coefficients  $n$  possibles : 1/2, 3/2, 2 et 3 pour des transitions respectivement directe autorisée, directe interdite, indirecte autorisée, et indirecte interdite.

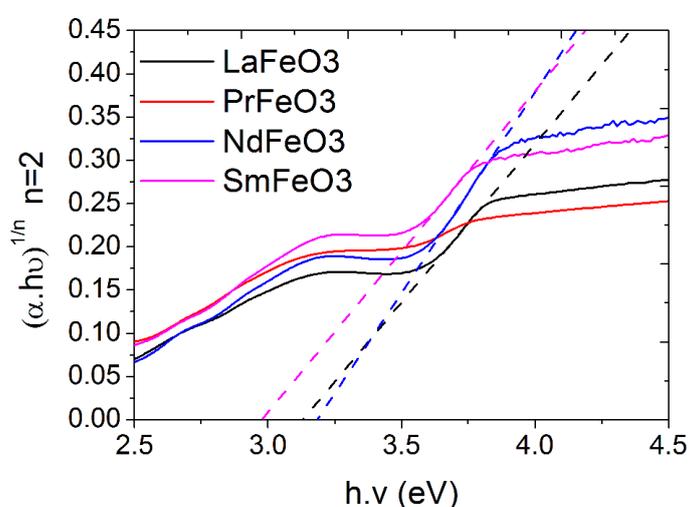
FIGURE 50 – COURBE DE TAUC, TRACES EN TENANT COMPTE D'UN GAP DIRECT ( $n=1/2$ )



Nous avons donc tracé l'évolution de  $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^{1/n}$  en fonction de  $h \cdot \nu$ , pour un facteur  $n=1/2$ , correspondant à un gap direct autorisé<sup>27</sup> (Figure 50). L'extrapolation de la partie linéaire donne alors le gap optique ; les valeurs déterminées sont de 2,51, 2,49, 2,53 et 2,48 eV pour LaFeO<sub>3</sub>, PrFeO<sub>3</sub>, NdFeO<sub>3</sub>, et SmFeO<sub>3</sub> respectivement. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues dans la littérature, mentionnant un gap compris entre 2 et 3eV<sup>27,52,64</sup>.

Nous avons également tracé les courbes de Tauc sur un domaine d'énergie plus large (2-4 eV). Nous retrouvons alors sur ce tracé une seconde transition, située vers 3,5 eV. Cette transition correspond à une transition indirecte d'après Scafetta<sup>27</sup>.

FIGURE 51 – COURBES DE TAUC SUR DOMAINE D'ÉNERGIE PLUS LARGE (n=2, TRANSITION INDIRECTE)



La méthode de Tauc est également applicable sur ce domaine d'énergie et permet d'obtenir une des valeurs de ces transitions indirectes (3,11, 3,18, et 2,97 eV pour LaFeO<sub>3</sub>, NdFeO<sub>3</sub> et SmFeO<sub>3</sub> respectivement). L'ajustement sur PrFeO<sub>3</sub> n'est pas possible du fait d'une transition moins marquée. Notons que l'incertitude sur les valeurs déterminées par la méthode de Tauc est relativement grande, selon l'intervalle considéré pour l'extrapolation. Afin de pallier ce problème, il est possible d'utiliser l'équation de Tauc d'une autre manière. En linéarisant l'équation de Tauc, nous obtenons l'expression suivante :

$$\ln(\alpha \cdot h \cdot \nu) = n \times \ln(h \cdot \nu - E_g) \quad \text{Eq. 19}$$

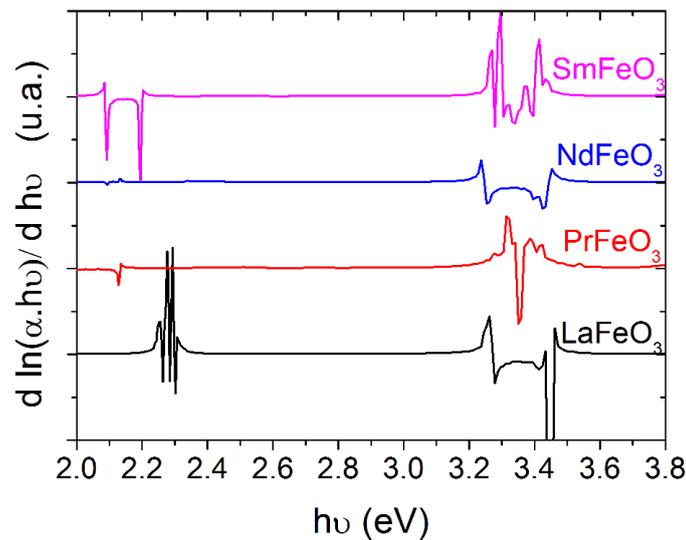
Nous pouvons alors dériver cette équation, en fonction de  $h \cdot \nu$ , nous obtenons alors :

$$\frac{d \ln(\alpha \cdot h \cdot \nu)}{d \cdot h \cdot \nu} = n \times \frac{1}{(h \cdot \nu - E_g)} \quad \text{Eq. 20}$$

Le tracé de la dérivée de  $\ln(\alpha \cdot h \cdot \nu)$  en fonction de  $h \cdot \nu$  prévoit donc une discontinuité lorsque  $h \cdot \nu = E_g$ . De cette manière, on s'affranchit également du type de gap, le coefficient  $n$  n'intervenant pas dans le tracé. Le tracé de  $\frac{d \ln(\alpha \cdot h \cdot \nu)}{d \cdot h \cdot \nu}$  en fonction de  $h \cdot \nu$  est représenté sur la Figure 52, nous obtenons alors les deux discontinuités correspondant au gap optique ainsi qu'à

la transition indirecte à plus haute énergie. Les valeurs sont prises « *au milieu de la discontinuité* », et sont de 2,27, 2,31, 2,11 et 2,14 eV pour le gap optique et 3,36, 3,35, 3,34 et 3,34 eV pour la transition indirecte pour LaFeO<sub>3</sub>, PrFeO<sub>3</sub>, NdFeO<sub>3</sub>, et SmFeO<sub>3</sub> respectivement. Notons que ces valeurs viennent confirmer celles déterminées par la méthode traditionnelle (différence de 0,3 eV) et sont également plus précises (erreur relative de ±0,2 eV environ).

FIGURE 52 – DETERMINATION DU GAP PAR L'UTILISATION DE L'EQUATION DE TAUC LINEARISEE ET DERIVEE



### III.2.2 ETUDE DANS LE DOMAINE INFRAROUGE

#### III.2.2.i. MESURE A TEMPERATURE AMBIANTE

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) donne deux informations : la transmittance du film dans l'IR en fonction de la température, et la position des différents modes de vibration du réseau de la perovskite. Dans notre cas, nous nous sommes surtout intéressés à la position des modes de vibration (peu ou pas de la diminution de la transmittance en fonction de la température), les mesures seront donc présentées en absorption. Les mesures ont été réalisées sur une large gamme de nombres d'ondes, de 100 à 1000 cm<sup>-1</sup> (10-100 μm), ce qui correspond à l'infrarouge moyen et lointain. Afin d'éviter la contamination par vapeur d'eau pouvant générer de nombreux signaux parasites, les mesures ont été réalisées sous purge d'azote. Les spectres sont représentés sur la Figure 53.

Nous distinguons plusieurs modes de vibrations : un premier mode vers 540 cm<sup>-1</sup> (18,5μm), une série de modes entre 400 et 200 cm<sup>-1</sup> (25-50 μm) et enfin un mode dans l'infrarouge lointain vers 160 cm<sup>-1</sup> (62 μm).

FIGURE 53 – SPECTRE D'ABSORPTION IR EXPERIMENTAUX

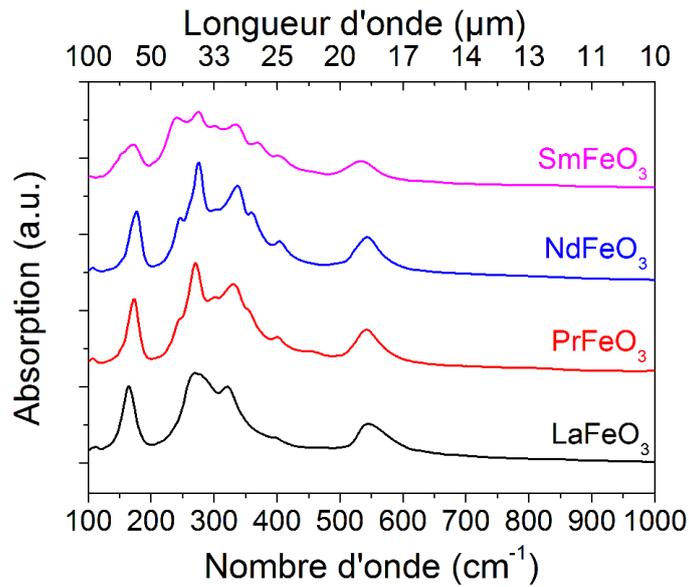
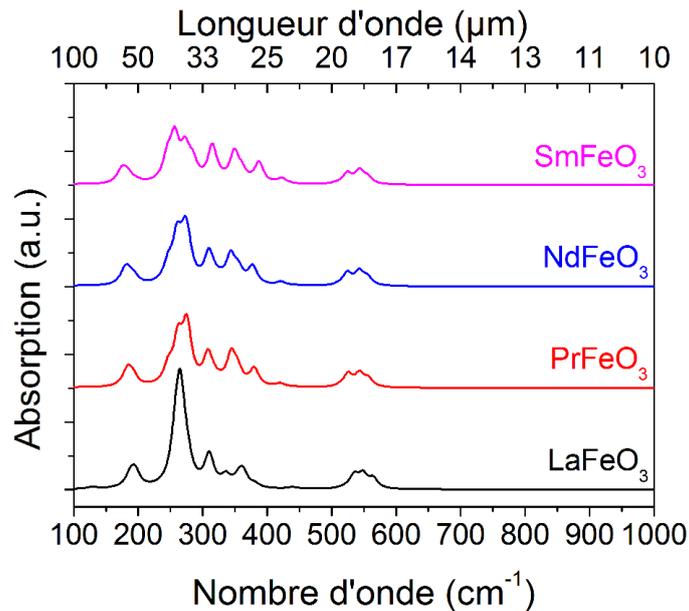
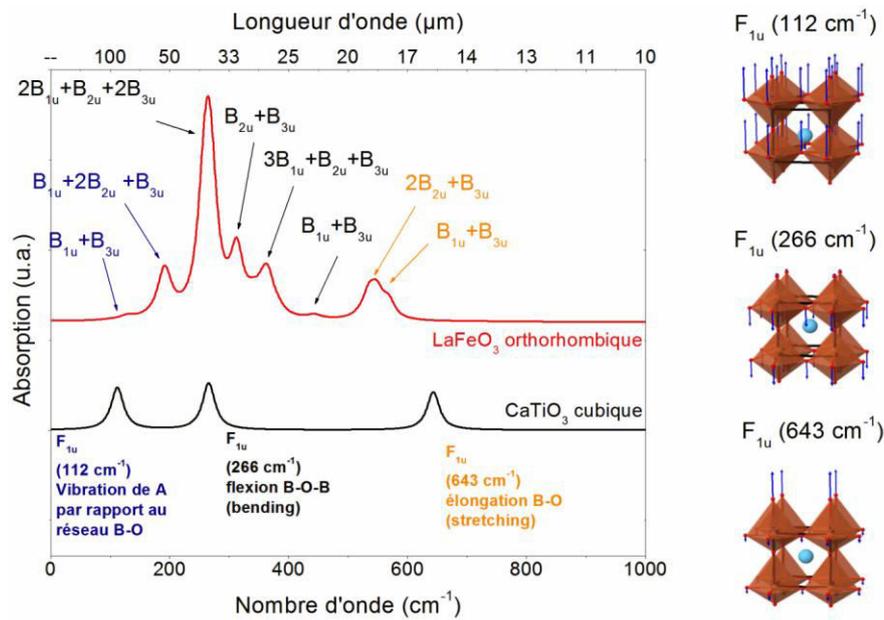


FIGURE 54 – SPECTRE D'ABSORPTION IR CALCULES



Nous avons simulé les spectres IR par calcul *ab initio* (Figure 54). Les calculs ont été réalisés par nos confrères du LCPME, par l'intermédiaire du code de calcul CRYSTAL 14 <sup>103,104</sup>, utilisant la fonctionnelle hybride PBE0 <sup>131</sup>. Les caractéristiques complètes de la simulation ont été détaillées dans notre article publié récemment <sup>132</sup>. L'utilisation de ce code de calcul a permis d'obtenir de bons résultats de simulation de propriétés électroniques et structurales de systèmes pérovskites comparés à des mesures expérimentales <sup>105</sup>. Bien que la résolution spectrale des spectres expérimentaux ne soit pas suffisante pour faire apparaître tous les modes, la position et l'intensité de ceux-ci s'ajustent avec celles données par le calcul.

FIGURE 55 – SPECTRE IR SIMULE POUR UNE PEROVSKITE CUBIQUE (CaTiO<sub>3</sub>) ET ORTHORHOMBIQUE (LaFeO<sub>3</sub>)



Afin d'identifier clairement les modes de vibrations, le spectre d'une pérovskite cubique de type CaTiO<sub>3</sub> est également calculé, et est comparé à LaFeO<sub>3</sub> (Figure 55). Cette comparaison des spectres permet de déterminer l'origine des modes, à partir de la maille cubique : dans une pérovskite ABO<sub>3</sub> **cubique**, trois modes T<sub>1u</sub> triplement dégénérés sont actifs en IR, et positionnés à 643 cm<sup>-1</sup> (15,5 μm), 266 cm<sup>-1</sup> (37,6 μm) et 112 cm<sup>-1</sup> (89,5 μm). Ces modes correspondent respectivement à l'élongation de la liaison B-O (B-O stretching), au mode de flexion de la liaison B-O-B (B-O-B bending), ainsi qu'à la vibration de A par rapport au réseau B-O. La substitution du cation A par un cation de plus petite taille (**orthorhombique**), donne lieu à une distorsion des chaînes d'octaèdres et donc à une levée de symétrie. Nous nous retrouvons alors dans une symétrie **orthorhombique** ; symétrie obtenue pour LaFeO<sub>3</sub> à SmFeO<sub>3</sub>. Or, les règles de sélection pour une symétrie orthorhombique du groupe 62 (Pnma) donnent le dénombrement des modes actifs en IR suivant :  $\Gamma = 9 B_{1u} + 7 B_{2u} + 9 B_{3u}$ , ce qui correspond à 25 modes actifs en IR. Ces modes sont essentiellement regroupés en huit bandes, que nous pouvons approximativement faire correspondre aux trois modes initiaux d'une pérovskite cubique.

Le premier mode T<sub>1u</sub> à 643 cm<sup>-1</sup> (15,5μm) subit un décalage en fréquence ainsi qu'une séparation en deux contributions (B<sub>1u</sub> + B<sub>3u</sub> et 2B<sub>2u</sub> + B<sub>3u</sub>) (Figure 56). Ces deux contributions correspondent bien à l'élongation de la liaison B-O, mais la symétrie orthorhombique donnant lieu à deux types de position de l'oxygène (8d et 4c selon les positions de Wyckoff), il existe deux types de liaisons. Le mode décalé vers les faibles longueurs d'onde correspond à l'élongation dans le plan ac (forte contribution de O8d), tandis que le mode décalé vers les fortes longueurs d'onde correspond à l'élongation suivant l'axe b (forte contribution de O4c). Ces modes ne

faisant pas intervenir les atomes A, ils ne sont que faiblement influencés par la Terre Rare, et leurs positions ne sont que peu affectés entre  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{NdFeO}_3$ ,  $\text{NdFeO}_3$  et  $\text{SmFeO}_3$ , ces modes ne faisant pas intervenir les chaînes d'octaèdres, ils peuvent être considérés comme « *purs* ».

FIGURE 56 – DIFFERENCE DE SPECTRE IR CUBIQUE/ORTHORHOMBIQUE SUR LA GAMME 500-750  $\text{cm}^{-1}$

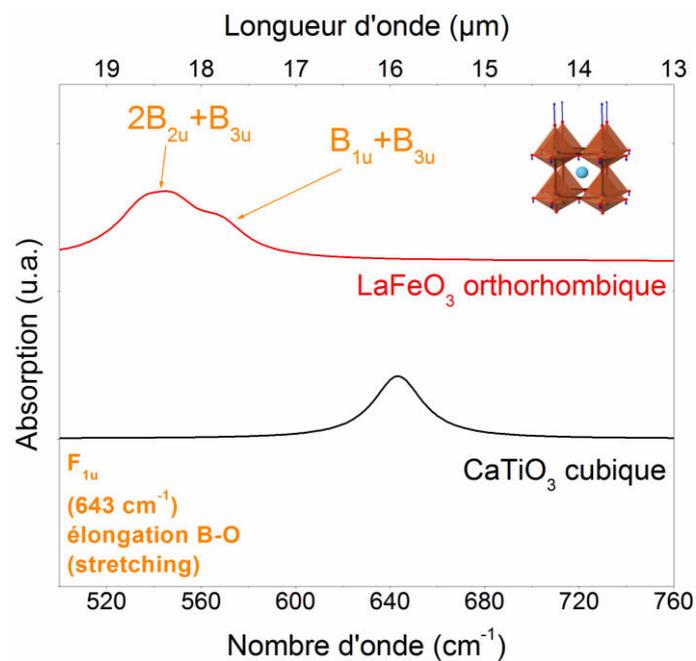
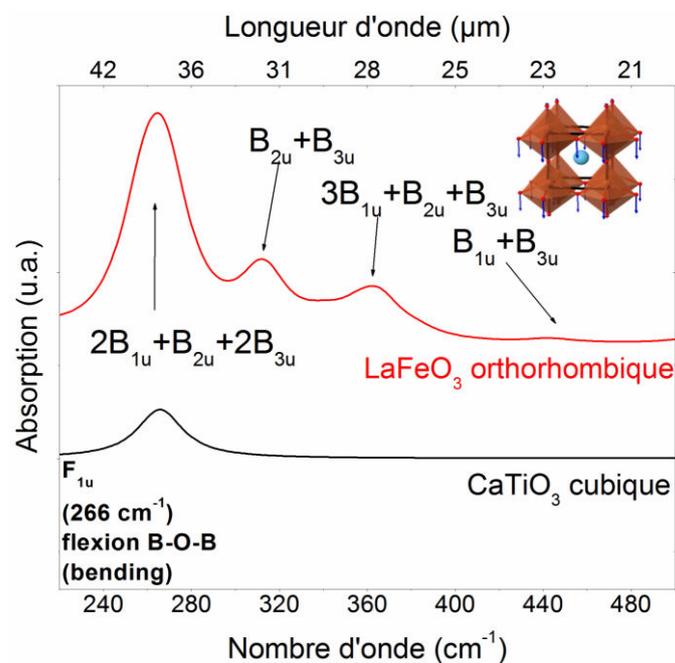


FIGURE 57 – DIFFERENCE DE SPECTRE IR CUBIQUE/ORTHORHOMBIQUE SUR LA GAMME 220-500  $\text{cm}^{-1}$

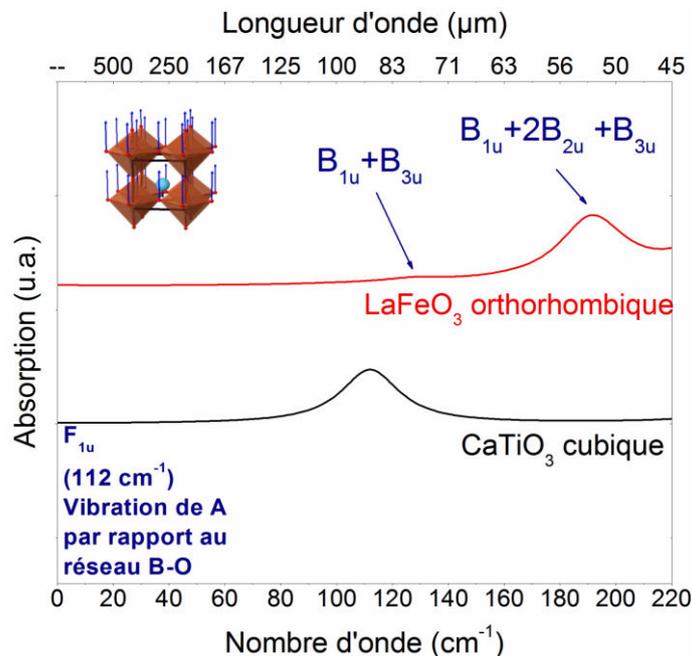


Le second mode de vibration  $T_{1u}$  à 266  $\text{cm}^{-1}$  (37,6  $\mu\text{m}$ ) est quant à lui beaucoup plus influencé (Figure 57). Il est divisé en quatre contributions, entre 250 et 500  $\text{cm}^{-1}$  (20-40  $\mu\text{m}$ ). A la différence des précédents modes, ceux-ci peuvent être « *couplés* » dans la maille

orthorhombique : ces modes sont dus non seulement à la vibration de l'octaèdre, mais également à la vibration des chaînes d'octaèdres, qui sont elles-mêmes différentes suivant la taille de la Terre Rare. Autrement dit, une Terre Rare plus petite entraîne une distorsion plus importante de la chaîne d'octaèdres, et donc un couplage plus important. Parmi ces quatre contributions, nous distinguons la bande la plus importante, due aux modes où la déformation B-O-B des différents octaèdres est en phase. Nous pouvons considérer ces déformations comme « internes » à l'octaèdre, et ne sont pratiquement pas décalées par rapport aux modes  $T_{1u}$  d'une maille cubique (pas de couplage). Par contre, les autres contributions proviennent de vibrations qui ne sont pas en phase et peuvent être décrites comme des modes « externes », dépendant surtout des vibrations de la chaîne d'octaèdres. La diminution du cation A engendre alors une augmentation de la contribution de la chaîne d'octaèdres à la vibration : dans le cas de  $\text{LaFeO}_3$ , les modes sont faiblement couplés, tandis que pour  $\text{SmFeO}_3$ , le couplage est beaucoup plus important. Il en résulte que certaines bandes « apparaissent » dans le cas de  $\text{SmFeO}_3$ .

Le dernier mode  $T_{1u}$ , présent à  $112 \text{ cm}^{-1}$  ( $89,3 \text{ }\mu\text{m}$ ), correspondant à la vibration de A par rapport au réseau B-O, est également largement affecté (Figure 58) : il est scindé en deux bandes à  $130$  et  $190 \text{ cm}^{-1}$  ( $50$  et  $80\mu\text{m}$ ).

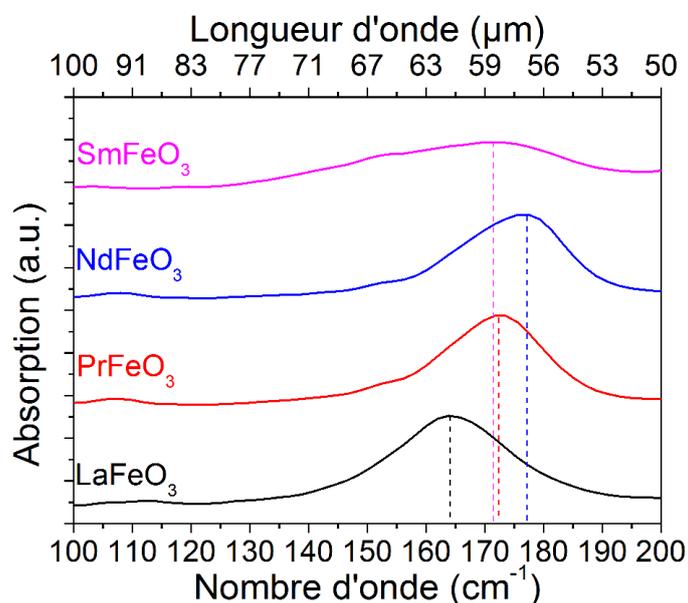
FIGURE 58 – DIFFERENCE DE SPECTRE IR CUBIQUE/ORTHORHOMBIQUE SUR LA GAMME 0-220  $\text{cm}^{-1}$



La première contribution est presque invisible, et est due au déplacement en antiphase du cation A, dans le plan ac. La deuxième contribution correspond au déplacement du cation A, en phase, par rapport à tout le réseau B-O (plan ac + direction b). Du fait que ces modes sont directement liés à la masse de A, la bande est décalée lors de la substitution de la Terre Rare, passant de  $164 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{LaFeO}_3$  à  $172$  et  $178 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{PrFeO}_3$  et  $\text{NdFeO}_3$ .  $\text{SmFeO}_3$  présente une bande très

large due à sa plus forte distorsion, sans maximum distinct (Figure 59 – spectres expérimentaux).

FIGURE 59 – DECALAGE DU MODE DE VIBRATION DE LA TERRE RARE PAR RAPPORT AU RESEAU FE-O

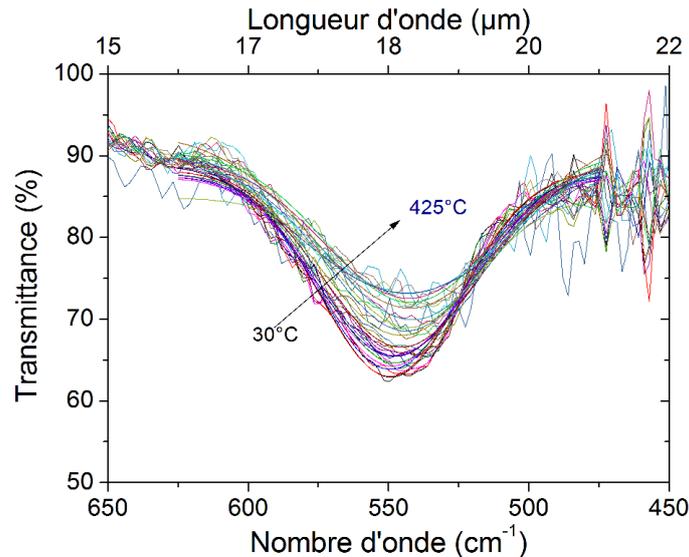


### III.2.2.ii. MESURE EN TEMPERATURE

Pour compléter les mesures à température ambiante, nous avons réalisé des mesures de transmittance en température, grâce à une cellule à température variable de type Linkam (voir Chapitre 2 - II.6). L'objectif ici était de suivre en température le décalage des modes de vibrations et d'apporter une explication aux conclusions obtenues lors des mesures 4-pointes. En effet, ces mesures ont indiqué qu'une augmentation de la distorsion donnait lieu à une résistivité plus importante, associée à une énergie d'activation plus faible, et donc des mécanismes plus facilement « activables ». L'augmentation de la résistivité est attribuée à un plus faible recouvrement des orbitales 3d du fer et 2p de l'oxygène, donnant lieu à une moindre possibilité de passage des électrons. Une hypothèse pour la diminution de l'énergie d'activation pourrait être « la plus grande disponibilité en phonons » lors de la réduction de la taille de la Terre Rare. L'augmentation de distorsion donne lieu à un réseau moins « rigide », où les chaînes d'octaèdres sont moins bien alignées et où le déplacement relatif de chaque atome – à l'origine des phonons – est plus facile. Les mécanismes de conduction étant activés par phonons, une plus grande distorsion permet une plus grande dégénérescence de ces états de phonons, et donc une dispersion en énergie plus importante et une activation plus facile de ces mécanismes. Une interaction avec un phonon est donc plus probable. Afin de conforter cette hypothèse, nous avons sondé un mode de vibration en température. En effet, le décalage des modes en température est une signature de l'anharmonicité du réseau <sup>133</sup> : si l'augmentation de

température n'autorise pas un décalage des modes de vibrations, ceci indique que le réseau est fortement rigide, tandis qu'un réseau plus lâche aura tendance à voir ses modes se décaler plus facilement. Nous avons donc suivi l'évolution du mode à 18  $\mu\text{m}$ , correspondant au mode d'élongation Fe-O, à différentes températures, de 30 à 425°C (Figure 60). Ce mode n'est pas directement influencé par la Terre Rare, mais participe à la rigidité du réseau et par conséquent il est représentatif du nombre d'état de phonons.

FIGURE 60 – EVOLUTION DU MODE DE VIBRATION A 18 $\mu\text{m}$  POUR  $\text{LaFeO}_3$ , EN FONCTION DE LA TEMPERATURE



Ces mesures ont été réalisées pour chacun des films, et le mode de vibration à différentes températures a ensuite été ajusté par une courbe de type Gaussienne. Ce choix n'est peut-être pas optimal, mais les ajustements sont très proches des courbes expérimentales. Nous aurions pu prendre le minimum expérimental de transmittance comme grandeur représentative du décalage du pic, mais les spectres étant bruités, nous avons opté pour le milieu de corde obtenu lors de l'ajustement. Le milieu de corde de chaque mode a été relevé à chaque température et tracé en fonction de la température (Figure 61).

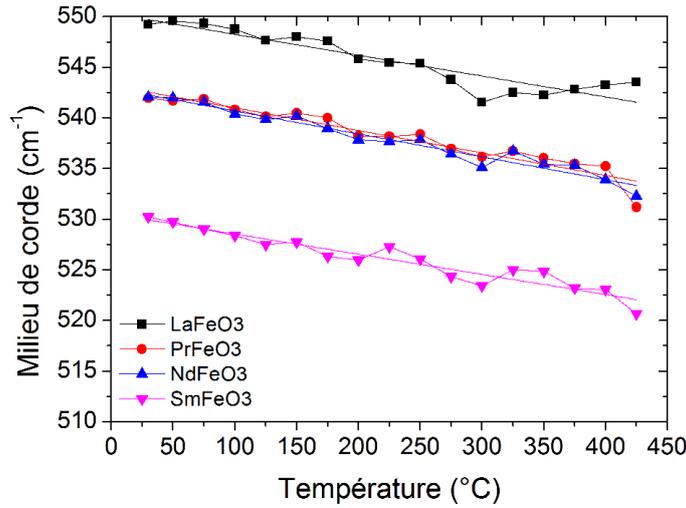
Cette évolution linéaire est en accord avec la statistique de Bose-Einstein, où de tels mécanismes font intervenir des phonons. L'évolution d'un mode de vibration en fonction de la température peut être décrite par l'Eq. 21 où  $\nu_0$  représente la fréquence du mode à 0K,  $T_c$  la température dite *critique*, caractéristique liée à l'énergie des phonons et A une constante représentant la dépendance en température du décalage <sup>134</sup>.

$$\nu(T) = \nu_0 - \frac{A \cdot T_c}{e^{T_c/T} - 1} \quad \text{Eq. 21}$$

Avec  $T_c = \hbar\omega_e/k_B$

$\omega_e$  : fréquence du mode de vibration (540  $\text{cm}^{-1}$ , soit 0.069 eV)

FIGURE 61 – EVOLUTION DU MILIEU DE CORDE DU PIC A 18 $\mu$ M EN FONCTION DE LA TEMPERATURE



Dans le cas où  $T \gg T_c$ , cas que nous admettons ici ( $T_c \approx 5,2 \cdot 10^{-13}$  K), l'équation peut se simplifier en utilisant un développement limité à l'ordre 1 sur l'exponentielle. Nous obtenons ainsi :

$$v(T) = v_0 - \frac{A \cdot T_c}{T_c/T} \quad \text{Eq. 22}$$

soit 
$$v(T) = v_0 - A \times T \quad \text{Eq. 23}$$

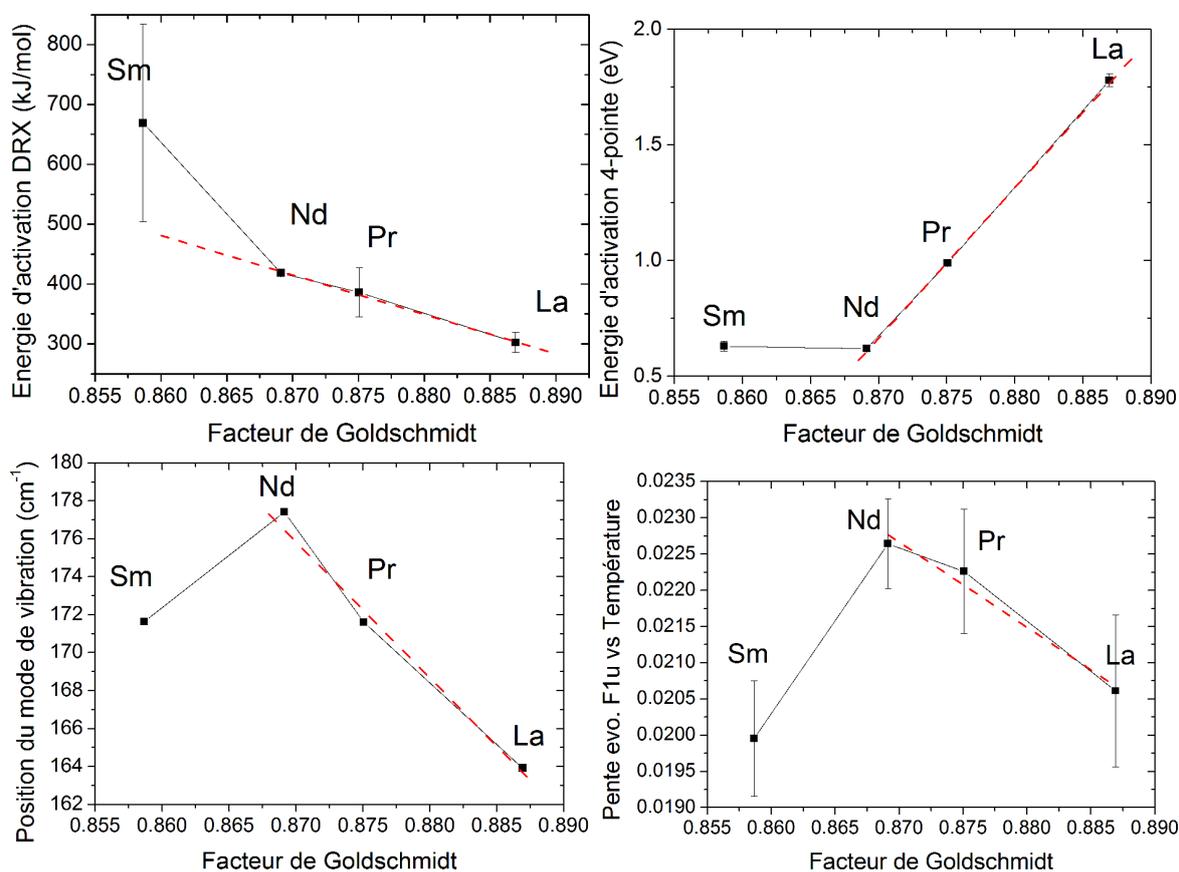
La pente de la droite obtenue sur la Figure 61 correspond donc à A, et indique la dépendance en température. Les valeurs obtenues expérimentalement sont 0,206, 0,223, 0,226 et 0,199  $\pm 0.001$   $\mu\text{m} \cdot \text{C}^{-1}$  pour LaFeO<sub>3</sub>, PrFeO<sub>3</sub>, NdFeO<sub>3</sub> et SmFeO<sub>3</sub> respectivement. Bien que la précision des mesures puisse être remise en cause, la pente tend à augmenter en diminuant le rayon de la Terre Rare (faisant exception de SmFeO<sub>3</sub>), indiquant une plus grande dépendance en température. Ceci suggère donc qu'un plus grand nombre de phonons est accessible pour une même température en passant de La à Pr et Nd et semble ainsi confirmer l'hypothèse de la rigidité du réseau. Afin de conforter ces résultats, il serait judicieux d'effectuer des mesures similaires sur d'autres systèmes pérovskite, ou d'effectuer des mesures par spectroscopie Brillouin (interaction phonon/photons). Le samarium donne également lieu à une déviation du comportement observé, ce qui avait été déjà noté pour l'énergie d'activation des mesures 4 pointes.

#### IV. RELATION PROPRIETES/DISTORSION ET DISCUSSIONS

Après détermination des propriétés structurales, optiques et électriques de nos films, nous proposons de relier le décalage des propriétés engendré par la substitution de la Terre Rare en fonction de la distorsion : nous représentons les grandeurs représentatives de chaque propriété en fonction du facteur de Goldschmidt pour chaque ferrite. L'énergie d'activation de la

crystallisation, l'énergie d'activation de la mesure 4-pointes, la position du mode de vibration de la Terre Rare par rapport au réseau Fe-O, et la pente de l'évolution de la position du mode d'élongation Fe-O en fonction de température sont représentées en fonction de  $t$  (Figure 62).

**FIGURE 62 – RELATION ENTRE DISTORSION ET PROPRIETES STRUCTURALE, OPTIQUE ET ELECTRIQUE DE  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{PrFeO}_3$ ,  $\text{NdFeO}_3$  ET  $\text{SmFeO}_3$**



Nous observons alors un comportement quasi linéaire entre le décalage des propriétés et la distorsion. Le samarium donne lieu à un comportement différent, et dévie de ce comportement linéaire. Nous attribuons cet écart à une différence de mécanisme de cristallisation :  $\text{SmFeO}_3$  cristallise à plus haute température et suivant des mécanismes différents, donnant lieu à une microstructure différente. Or, les propriétés sondées dépendent à la fois de la structure mais également de la microstructure, par conséquent nous ne pouvons pas comparer  $\text{SmFeO}_3$  aux autres orthoferrites.

Le comportement singulier de  $\text{SmFeO}_3$  peut poser la question de la reproductibilité de nos élaborations. Cependant, diverses mesures (optiques, structurales) ont été réalisées sur des films  $\text{SmFeO}_3$  provenant d'autres séries de dépôts, et présentent des résultats très proches avec la série d'échantillons présentée ici, écartant ainsi des problèmes de reproductibilité de synthèse des films. L'hypothèse avancée pour expliquer cette déviation de  $\text{SmFeO}_3$  tient à la stabilité de la structure, du fait de la petite taille de Sm, engendrant des mécanismes de cristallisation

différents. Il serait intéressant de synthétiser d'autres orthoferrites de Terres Rares, mais des composés plus petits que Sm (Eu, Gd, Tb), afin de voir si les mécanismes de cristallisation de ces composés sont similaires à  $\text{SmFeO}_3$ .

## V. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans ce troisième chapitre, nous avons étudié quatre orthoferrites,  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{PrFeO}_3$ ,  $\text{NdFeO}_3$  et  $\text{SmFeO}_3$ , synthétisées sous la forme de films minces par pulvérisation cathodique magnétron. Après avoir étudié la réactivité du lanthane et du fer dans un mélange plasmagène réactif, nous avons optimisé les conditions de dépôts (distance aux cibles, paramètres électriques, température). Ces conditions de dépôts ont ensuite été transposées aux trois autres Terres Rares.

Les films étant amorphes après dépôts, nous avons étudié la cinétique de cristallisation de ces films, afin d'identifier les mécanismes et température mis en jeu pendant la réaction de cristallisation. Pour cela, le modèle de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov a été appliqué et nous avons montré que  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{PrFeO}_3$  et  $\text{NdFeO}_3$  présentent des mécanismes similaires tandis que  $\text{SmFeO}_3$  a un comportement différent, avec des grains de plus faibles dimensions. Des observations en microscopie électronique en transmission sont venues confirmer cette interprétation. Nous avons également déterminé certaines propriétés optiques et électriques des films que nous avons ensuite reliées à la distorsion de la maille. Nous observons un décalage systématique des propriétés lorsque le rayon de la Terre Rare diminue (sauf pour le gap optique), et une tendance linéaire est observée entre la distorsion (représentée par le facteur de Goldschmidt) et le décalage des propriétés.

Comme dans le cas d'autres familles de pérovskites (nickelates et cobaltites), l'encombrement stérique de la Terre Rare dans la maille orthorhombique gouverne les propriétés. C'est en effet cet encombrement qui est à l'origine, directement ou indirectement, des propriétés électroniques et optiques de la pérovskite. Selon la taille de la Terre Rare, la distorsion diffère, modifiant ainsi l'angle entre les octaèdres, et donc le recouvrement entre les orbitales  $3d$  du fer et les orbitales  $2p$  de l'oxygène. Cette interaction étant à l'origine des mécanismes de conduction, la taille de la Terre Rare impacte indirectement les propriétés de conduction. D'autre part, nous avons montré que la Terre Rare modifie la rigidité du réseau : une Terre Rare de taille plus petite entraîne une distorsion plus grande, et par conséquent des chaînes moins alignées, permettant ainsi plus de liberté de déplacement. Nous obtenons alors une modification de la position du mode de vibration de la Terre Rare par rapport au réseau Fe-O, mais également une modification du décalage des modes en fonction de la température : la diminution de la taille de la Terre Rare entraîne un plus fort décalage des modes de vibrations et par conséquent, un plus

grand nombre de phonons accessibles, ce qui permet d'expliquer la diminution de l'énergie d'activation des mécanismes de conduction.

Bien que le facteur de Goldschmidt repose sur des hypothèses assez simplificatrices (atomes représentés par le modèle de sphères dures et liaisons considérées comme purement ionique), c'est un bon outil pour prédire le décalage des propriétés de la pérovskite. Mais ce travail a montré qu'il convient cependant de comparer des pérovskites présentant les mêmes mécanismes de conduction.

Il serait intéressant de synthétiser une pérovskite faisant intervenir une solution solide de lanthane + praséodyme, ou de praséodyme + néodyme, et d'étudier leurs propriétés. Nous pourrions alors peut-être définir un facteur de Goldschmidt « moyen » lié à la stœchiométrie en cation, et vérifier si les propriétés obtenues sur la pérovskite  $A_xB_{1-x}FeO_3$  seraient intermédiaires entre celles des pérovskites  $AFeO_3$  et  $BFeO_3$ .



## CHAPITRE 4

### ÉTUDE DE LA CO-PULVERISATION DU SYSTÈME FER- LANTHANE EN PRÉSENCE DE DEUX GAZ REACTIFS

(O<sub>2</sub> ET N<sub>2</sub>)



# CHAPITRE 4 - ETUDE DE LA CO-PULVERISATION DU SYSTEME FER-LANTHANE EN PRESENCE DE DEUX GAZ REACTIFS ( $O_2$ ET $N_2$ )

## INTRODUCTION

Après avoir étudié la substitution cationique de  $LaFeO_3$  par d'autres Terres Rares plus petites, nous nous sommes intéressés à la substitution anionique, substitution partielle de l'oxygène par de l'azote. Cette substitution est envisageable du fait des tailles et structure électroniques similaires entre l'oxygène et l'azote. D'après les principes de compensations énoncés dans le premier chapitre, la substitution entraînera une augmentation du degré d'oxydation du fer et/ou la présence de lacunes d'oxygène, afin de garantir l'électroneutralité du composé final. Ce dernier mécanisme devrait être majoritaire du fait de la difficulté à stabiliser  $Fe^{4+}$ . Les propriétés physiques de l'oxynitride sont alors intermédiaires à celles de l'oxyde ou du nitride correspondant.

Afin de synthétiser une pérovskite oxynitride  $LaFeO_{3-x}N_x$ <sup>a</sup>, nous avons opté pour une synthèse *in situ*, en utilisant deux gaz réactifs, et deux cibles. D'autres méthodes ont été tentées en début de thèse (nituration en phase gazeuse et ionique de films oxydes et métalliques après dépôt), mais n'ont pas donné de résultats probants. Le choix de la co-pulvérisation plutôt que celui d'une cible composite est motivé par la différence de rendement de pulvérisation entre le fer et le lanthane, et à leurs comportements différents vis-à-vis de  $N_2$  et  $O_2$ . En outre, l'utilisation d'une cible composite aurait pu donner lieu à une dérive de la composition en fonction du temps, l'utilisation de deux cibles métalliques permet de garder la maîtrise d'un plus grand nombre de paramètres ajustables.

La synthèse de films minces  $LaFeO_{3-x}N_x$  n'étant pas reportée à l'heure actuelle, il convient d'explorer la pulvérisation du lanthane et du fer dans l'oxygène et l'azote. Dans un premier temps, nous avons étudié la pulvérisation des cibles de fer et lanthane dans des mélanges  $Ar/O_2$ ,  $Ar/N_2$ , avec les cibles pulvérisées simultanément (*dual sputtering*) et séparément (*mono sputtering*). Nous avons ensuite étudié la pulvérisation des deux cibles ensemble et séparément dans une atmosphère  $Ar/O_2/N_2$  contenant différentes teneurs en azote. Dans chaque cas, nous relevons l'évolution de la tension de chaque cible en fonction des débits appliqués. Nous obtenons ainsi les courbes RPE/RPC pour chaque cas étudié. Ces différentes courbes nous permettront de définir un diagramme en deux dimensions de la stabilité de pulvérisation du

---

<sup>a</sup> Cette notation sera utilisée, plutôt que la notation  $LaFeO_xN_y$

système Fe-La en présence d'azote et d'oxygène. Nous avons ensuite synthétisé deux multicouches où l'atmosphère de dépôt contient une quantité d'oxygène fixe et une quantité d'azote variable. Ces deux multicouches seront ensuite analysées en profondeur et nous permettront de retenir deux atmosphères de dépôts pour la synthèse de film  $\text{LaFeO}_x\text{N}_y$  (Chapitre 5). Les conditions de dépôts utilisées pour ce chapitre sont les suivantes :

TABLEAU 14 – CONDITIONS DE DEPOTS UTILISEES DANS CETTE ETUDE

Pression initiale	0,5 Pa
Distance cible Fe - substrat	7 cm
Distance cible La- substrat	5,5 cm
Courant appliqué sur cible Fe	0,2 A
Puissance appliquée cible La	110W
Domaine débit $\text{O}_2$	0-10 sccm
Domaine débit $\text{N}_2$	0-30 sccm
Débit Ar	21 sccm

## I. INSTABILITES DE PULVERISATION DES SYSTEMES LA, FE, ET LA-FE DANS $\text{AR}/\text{O}_2$ ET $\text{AR}/\text{N}_2$

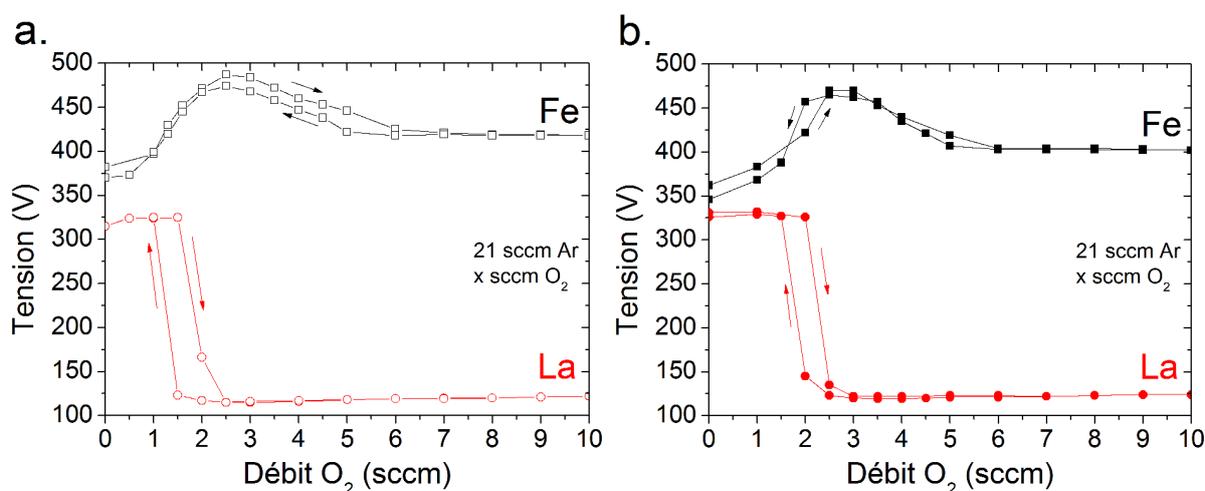
### I.1. ATMOSPHERE $\text{AR}/\text{O}_2$

Nous avons étudié la réactivité du fer et du lanthane dans une atmosphère  $\text{Ar}/\text{O}_2$ , d'abord séparément puis ensemble. L'évolution de la tension sur chaque cible en fonction du débit d'oxygène est présentée sur la Figure 63.

FIGURE 63 – EVOLUTION DE LA TENSION DES CIBLES DE FE ET LA EN FONCTION DU DEBIT D'OXYGENE DANS LES CAS :

A. CIBLES PULVERISEES SEPAREMENT

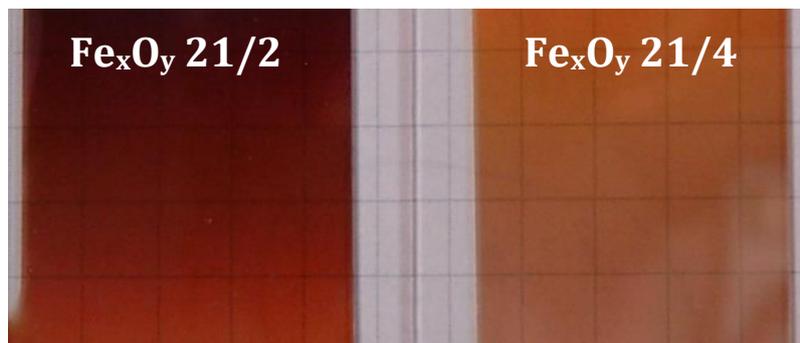
B. CIBLES CO-PULVERISEES



Ces mesures reprennent en partie les résultats du précédent chapitre (atmosphère réactive d'oxygène). Les courbes RPE/RPC montrent un comportement clairement différent entre le fer

et le lanthane : avant l'introduction de l'oxygène la tension sur le lanthane est d'environ 325V, correspondant au régime métallique (Figure 63.a.). Une chute brutale de la tension jusqu'à 115V est relevée à 2 sccm, indiquant le basculement dans le régime de composé. Un comportement similaire a été observé pour le lanthane dans des études précédentes<sup>135,136</sup>. Comme indiqué dans le précédent chapitre, l'hystérésis est attribuée à l'effet *getter*<sup>137,138</sup>. Dans le cas du fer, le régime est davantage réversible, sans hystérésis clairement visible. De ce fait, la délimitation entre régime métallique et régime de composé n'est pas évidente, la tension évoluant de manière continue. Des films  $Fe_xO_y$  synthétisés à des débits de 2 et 4 sccm sont partiellement transparents (Figure 64), indiquant que le régime de composé est déjà partiellement atteint à 2 sccm. Cependant, nous considérerons que le régime de composé sera complètement atteint lorsque la tension devient constante, indiquant une stabilisation du coefficient d'émission secondaire lorsque le débit d'oxygène augmente, et donc un empoisonnement total de la cible.

FIGURE 64 – PHOTOGRAPHIE D'ECHANTILLONS BRUTS  $Fe_xO_y$  DEPOSES A 21/2 ET 21/4



En co-pulvérisation (Figure 63.b.), l'évolution de la tension est pratiquement la même que dans le cas la pulvérisation séparée : la cible de lanthane montre une forte instabilité, tandis que la cible de fer garde un comportement pratiquement réversible. Notons que la transition de régime pour la cible de lanthane a lieu à plus fort débit (+ 0,5 sccm) lorsque les deux cibles sont pulvérisées. Cette augmentation est attribuée à une élévation du flux d'atomes pulvérisés et à la consommation de l'oxygène par la cible de fer. De ce fait, un débit d'oxygène plus important est nécessaire pour atteindre un empoisonnement total de la cible de lanthane.

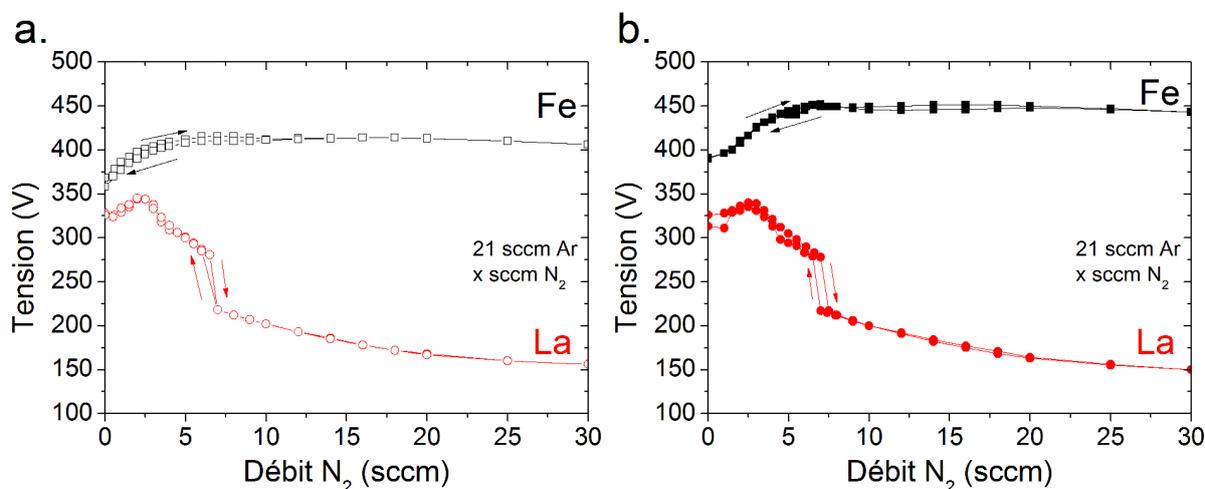
## I.2. ATMOSPHERE AR/N<sub>2</sub>

Des mesures similaires sont réalisées dans un mélange Ar/N<sub>2</sub> et sont présentées sur la Figure 65. Du fait de la plus faible réactivité des éléments métalliques avec l'azote qu'avec l'oxygène, la pulvérisation des deux cibles est étudiée sur une plus large gamme de débits.

FIGURE 65 – EVOLUTION DE LA TENSION DES CIBLES DE FE ET LA EN FONCTION DU DEBIT D'AZOTE DANS LES CAS :

A. CIBLES PULVERISEES SEPAREMENT

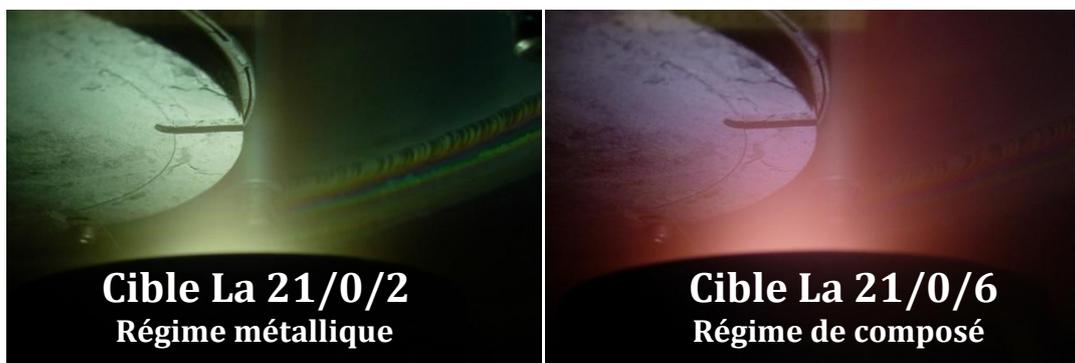
B. CIBLES CO-PULVERISEES



Pour une pulvérisation séparée des deux cibles (Figure 65.a.), la variation de tension de la cible de lanthane montre un comportement différent de celui observé avec l'oxygène. Entre 0 et 2,5 sccm, une légère augmentation de la tension est observée, passant de 325 à 345V, suivie d'une diminution après avoir atteint un maximum. Ce comportement assez particulier peut être attribué à un changement du coefficient d'émission d'électrons secondaires de la cible <sup>139</sup>. L'ajout d'une plus grande quantité d'azote entraîne alors une transition du régime métallique à un régime de composé, également visible par le changement de couleur du plasma (Figure 66). Notons que la largeur du cycle d'hystérésis est très faible (0,5 sccm), indiquant un effet getter moindre. Lorsque le régime de composé est atteint, la tension continue de baisser avec l'ajout d'azote, ceci étant très probablement dû à l'empoisonnement progressif de la cible ainsi qu'à une augmentation significative de la pression au sein de l'enceinte (augmentation du nombre de collisions des espèces).

FIGURE 66 – CHANGEMENT DE COULEUR DU PLASMA LORS DU CHANGEMENT DE REGIME DE PULVERISATION DUE A

L'AUGMENTATION DU DEBIT D'AZOTE



L'évolution de la tension sur la cible de fer suit également un comportement différent que dans le cas d'un mélange Ar/O<sub>2</sub>, mais celui-ci reste réversible. Après une légère augmentation de la tension, celle-ci stagne à partir de 10 sccm, indiquant un empoisonnement total de la cible. A noter que ce comportement réversible de pulvérisation sur une cible de fer dans l'azote et l'oxygène (étude des systèmes FeO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) avait déjà été observé dans la thèse de Carine Petitjean<sup>140</sup>.

Lors de la co-pulvérisation des deux cibles (Figure 65.b.), des résultats similaires sont obtenus, avec une évolution très proche des tensions de cible, comparé à la pulvérisation séparée. La transition de régime sur la cible de lanthane est légèrement décalée vers un débit d'azote plus élevé, du fait de la plus grande quantité d'atomes pulvérisés.

Quelque soit le gaz réactif (O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>), le régime de pulvérisation semble être gouverné par la cible de lanthane, tandis que la cible de fer présente une évolution continue des mécanismes de pulvérisation et agit comme une cible tampon.

## II. INSTABILITES DE PULVERISATION DES SYSTEMES LA, FE, ET LA-FE DANS AR/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

Après avoir étudié le cas de la pulvérisation d'une ou deux cibles dans des atmosphères contenant un seul gaz réactif, nous nous intéressons maintenant à la pulvérisation d'une ou deux cibles dans deux gaz réactifs.

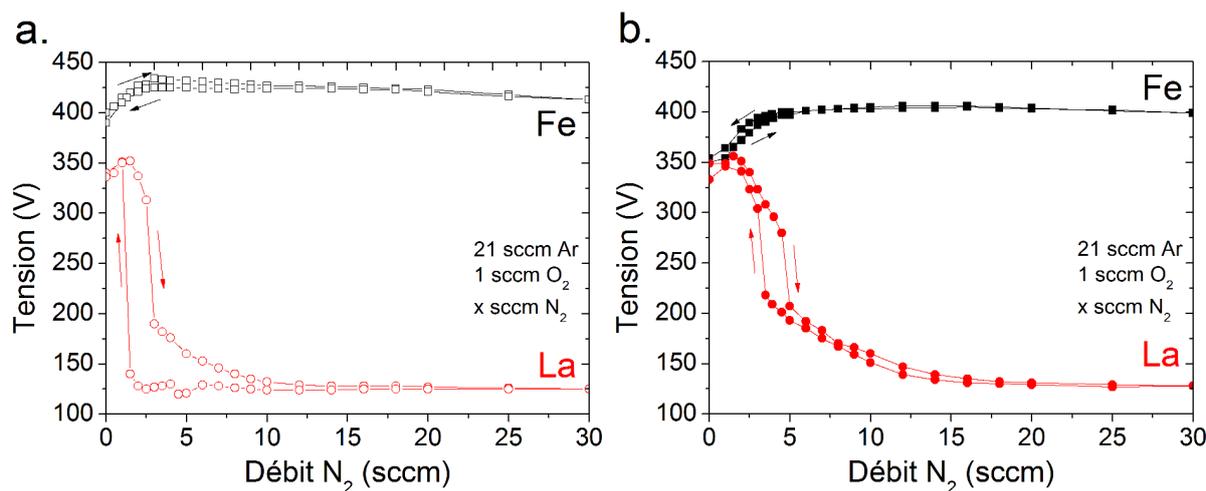
Lors de l'ajout simultané d'azote et d'oxygène, les mécanismes sont plus complexes. L'atmosphère initiale contient de l'argon ainsi qu'une faible quantité d'oxygène (1 sccm), afin d'éviter un régime de composé d'oxyde, qui limiterait l'introduction d'azote dans le film. L'azote est ensuite progressivement introduit, et les valeurs de tension sont relevées. Dans le cas où les cibles sont pulvérisées séparément (Figure 67.a.), la cible de fer suit un comportement intermédiaire entre ceux observés dans les cas Ar/O<sub>2</sub> et Ar/N<sub>2</sub>. Le maximum de la tension est obtenu vers 2,5 sccm, et l'ajout supplémentaire d'azote entraîne une diminution de la tension de l'ordre de 30V. La faible quantité d'oxygène présente semble être consommée par effet getter. De ce fait, le débit nécessaire pour obtenir une tension maximale sur la cible de fer est plus faible que dans le cas de l'azote seul. La cible de lanthane montre également un comportement intermédiaire : entre 0 et 2 sccm, la tension passe par un maximum, comme dans le cas Ar/N<sub>2</sub>. Pour 3 sccm, une forte chute de tension a lieu indiquant le changement de régime. Cependant, la valeur minimale de tension n'est pas atteinte, et la tension continue de chuter dans l'intervalle 3,5-10 sccm, pour atteindre une valeur constante de 120V. L'hystérésis est similaire à celle observée dans le cas Ar/O<sub>2</sub>. En conclusion, même si le débit d'oxygène reste faible et ne change

pas les modes de pulvérisation par rapport à la pulvérisation dans un seul gaz, la pulvérisation du fer et du lanthane dans un mélange Ar/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> est gouvernée par la présence d'oxygène.

**FIGURE 67 – EVOLUTION DE LA TENSION DES CIBLES DE FE ET LA EN FONCTION DU DEBIT D'AZOTE DANS UNE ATMOSPHERE AR/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> AVEC D<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1SCCM, DANS LES CAS :**

**A. CIBLES PULVERISEES SEPAREMENT**

**B. CIBLES CO-PULVERISEES**



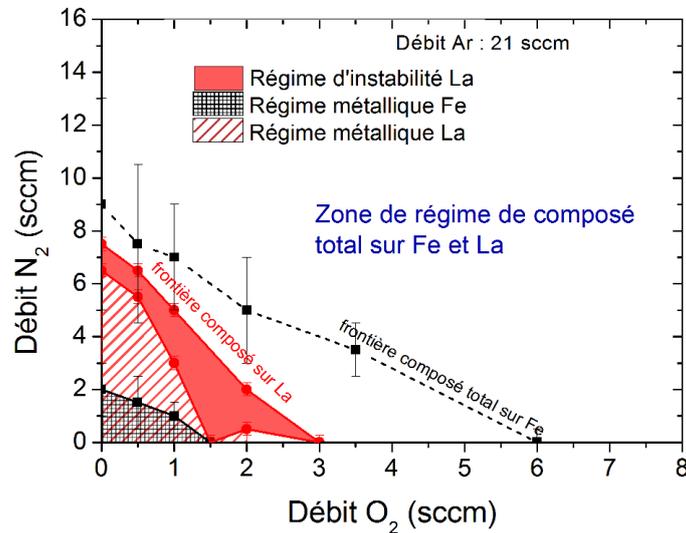
En co-pulvérisation (Figure 67.b.), les résultats diffèrent légèrement de ceux obtenus lors de la pulvérisation d'une seule cible. On retrouve une courbe de tension de la cible de fer très similaire à celle du cas de la co-pulvérisation dans Ar/N<sub>2</sub>. Cette observation montre donc que l'oxygène est principalement consommé par le lanthane lors de la co-pulvérisation ; la quantité d'oxygène nécessaire à l'effet getter sur la cible de fer n'est donc pas suffisante pour influencer la tension de cible. Cependant, l'allure de l'évolution de la tension sur la cible de lanthane diffère du cas où seule celle-ci est pulvérisée. La principale différence est visible lors de la décroissance du débit d'azote : une augmentation progressive de la tension a lieu, du fait de la faible consommation de l'oxygène (la cible n'est que faiblement empoisonnée par l'oxygène). Il y a donc un effet synergique de l'azote et de l'oxygène, permettant d'atteindre un régime de composé à plus faible débit d'azote sur la cible de lanthane, que dans le cas Ar/N<sub>2</sub>.

### III. DIAGRAMME DE STABILITE DE LA ET FE DANS O<sub>2</sub> ET N<sub>2</sub>

A partir des différentes courbes RPE/RPC précédentes, il est possible de regrouper toutes les données afin de construire un diagramme de stabilité de la pulvérisation du système fer-lanthane (co-pulvérisation) en présence d'azote et d'oxygène (Figure 68). Pour cela, les valeurs supérieures et inférieures des régimes d'instabilités sont relevées, lors de la pulvérisation dans les mélanges Ar/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> suivants (x étant le débit variable O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>) : 21/0/x, 21/0,5/x, 21/1/x, 21/2/x, 21/3,5/x, et 21/x/0. Cette représentation déjà employée par Martin et al.<sup>113</sup> permet de

définir les conditions limites de dépôt. La limite supérieure du régime d'instabilité suit un comportement linéaire lorsque deux gaz sont ajoutés, et ceci indique un effet synergique de l'azote et de l'oxygène.

FIGURE 68 – DIAGRAMME DE STABILITE 2D DU SYSTEME FE-LA EN PRESENCE DE AR/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>



D'après ce diagramme, nous pouvons également proposer quelques hypothèses :

- A partir de 6 sccm d'oxygène, et quel que soit le débit d'azote, le régime de composé est complètement atteint sur les deux cibles, qui seront majoritairement polluées par l'oxygène.
- Un très faible débit d'oxygène associé un débit d'azote supérieur à 5 sccm devrait conduire à la formation d'un oxynitride : en effet, le régime de composé est complètement atteint sur le lanthane, et presque entièrement sur la cible de fer (la transition de régime étant presque continue).

Autrement dit, afin de déposer un composé oxynitride, il conviendra de se placer dans les zones non hachurées, et pour maximiser la teneur en azote, il est préférable de se placer sur la partie gauche du diagramme.

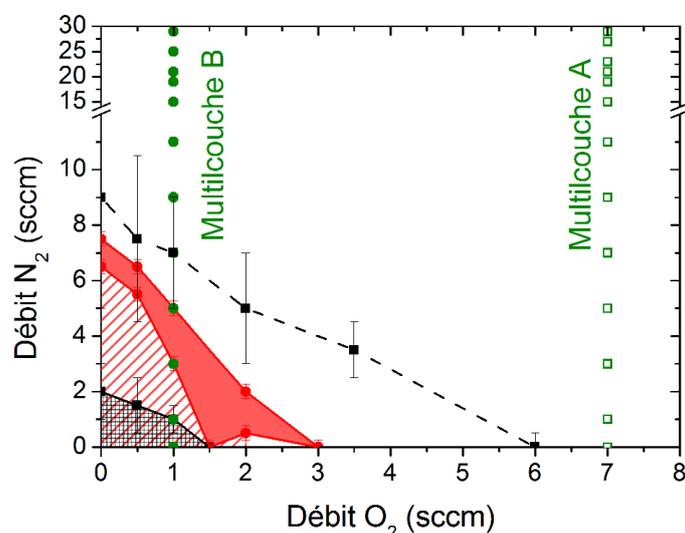
## IV. RELATION ENTRE ATMOSPHERE DE DEPOT ET COMPOSITION

### IV.1. SYNTHÈSE DES MULTICOUCHES – PRÉSENTATION

A partir du diagramme précédemment établi, nous proposons de relier l'atmosphère de dépôt avec les concentrations relatives en oxygène et azote d'un film  $\text{LaFeO}_{3-x}\text{N}_x$ . Pour cela, une méthode originale est proposée, avec la synthèse de multicouche. L'étude d'un tel multicouche

après dépôt, associée aux mesures pendant de dépôt (tension de cibles) permet une meilleure compréhension des mécanismes de pulvérisation, sans multiplier le nombre de synthèse.

FIGURE 69 – DIAGRAMME DE STABILITE ET CONDITIONS DE SYNTHESE DES MULTICOUCHE



Deux multicouches sont synthétisés à partir de mélanges Ar/O<sub>2</sub> différents : 21/7 (Multicouche A) et 21/1 (Multicouche B). Dans chaque cas, de l'azote est progressivement introduit dans l'enceinte, et donne lieu à la formation d'un multicouche. Pour chaque débit d'azote utilisé, le temps de dépôt est fixé à 30 minutes, et une large gamme de débits est utilisée, de 0 à 29 sccm (Tableau 15). La vanne de laminage est en position fixe, la pression augmente donc lors de l'ajout d'azote. Les différentes atmosphères utilisées sont représentées par des symboles verts formant deux verticales à 1 et 7 sccm sur le diagramme de stabilité (Figure 69). Pour chaque débit d'azote utilisé, les paramètres électriques de la cible sont relevés. Tout l'intérêt de cette méthode réside dans l'analyse post-dépôt par SIMS, permettant de déterminer l'évolution relative des éléments en présence. Il est ainsi possible de « retrouver » chaque tranche du multicouche par le signal du Césium qui subit un « accident » sur son évolution lors du changement de débit.

Notons que la durée totale des dépôts est longue, de l'ordre de 6h ; par conséquent il faudra tenir compte de quelques phénomènes :

- Usure conséquente de la cible de fer, et variation possible des paramètres de dépôts due à cette usure en plus du changement d'atmosphère
- Augmentation de la température du substrat au cours du dépôt (plus de 100°C relevé à la fin du dépôt), pouvant potentiellement faciliter un peu la diffusion des espèces dans le film, et donnant lieu à une légère augmentation de la pression de travail.

TABLEAU 15 – CONDITIONS DE DEBITS UTILISEES POUR LA SYNTHESE DES DEUX MULTICOUCHE

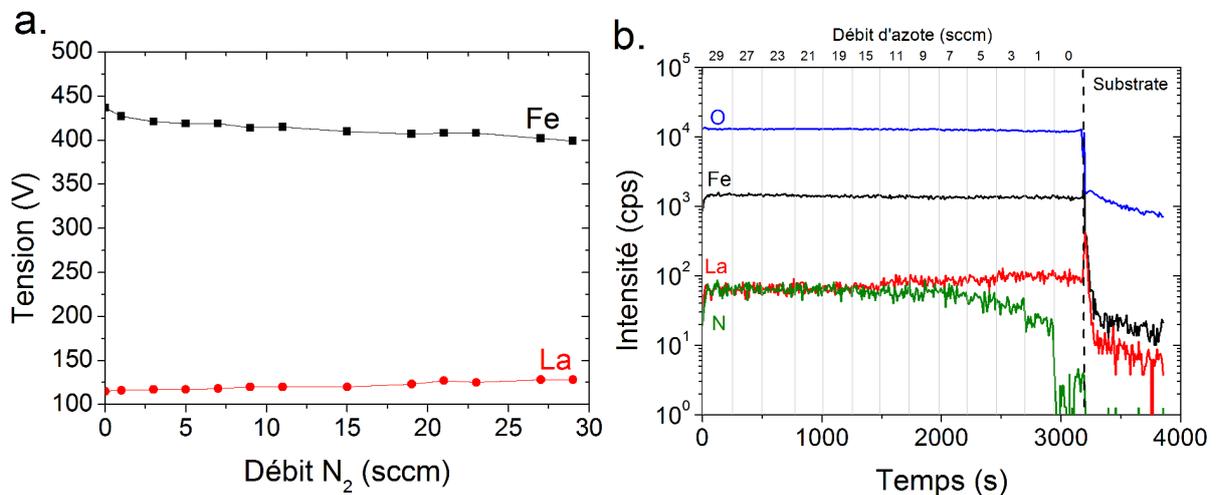
Temps (min)	Multicouche A (débit O <sub>2</sub> élevé)			Multicouche B (débit O <sub>2</sub> faible)		
	D <sub>Ar</sub> (sccm)	D <sub>O<sub>2</sub></sub> (sccm)	D <sub>N<sub>2</sub></sub> (sccm)	D <sub>Ar</sub> (sccm)	D <sub>O<sub>2</sub></sub> (sccm)	D <sub>N<sub>2</sub></sub> (sccm)
0	21	7	0	21	1	0
30	21	7	1	21	1	1
60	21	7	3	21	1	3
90	21	7	5	21	1	5
120	21	7	7	21	1	7
150	21	7	9	21	1	9
180	21	7	11	21	1	11
210	21	7	15	21	1	15
240	21	7	19	21	1	19
270	21	7	12	21	1	21
300	21	7	23	21	1	25
330	21	7	27	21	1	29
360	21	7	29			

#### IV.2. MULTICOUCHE A : DEBIT D'OXYGENE ELEVE

La synthèse du premier multicouche est faite avec un débit d'oxygène fixé à 7 sccm. Les paramètres électriques des cibles de fer et lanthane pour chaque débit d'azote sont reportés sur la Figure 70.a et l'évolution de la teneur en éléments La, Fe, O et N obtenue par profil SIMS est représentée sur la Figure 70.b.

La tension sur la cible de lanthane est relativement faible (125V), indiquant que la pulvérisation a lieu en régime de composé. L'ajout d'azote dans l'enceinte donne lieu à une faible diminution de la tension sur la cible de fer, et également une très faible augmentation de la tension sur celle de lanthane. Ces légères variations sont attribuées à l'augmentation de la pression au sein de l'enceinte (passant de 0,5 à 1Pa en fin de dépôt) modifiant les conditions de dépôt.

FIGURE 70 – EVOLUTION DE LA TENSION DES CIBLES (A.) ET DE LA CONCENTRATION EN ELEMENTS PAR PROFIL SIMS (B.) DU MULTICOUCHE A (D<sub>O<sub>2</sub></sub>=7SCCM)



La cible de lanthane est moins affectée, du fait d'une plus grande masse et d'un plus faible coefficient d'émission d'électrons secondaires. Ces résultats montrent que l'ajout d'azote dans une atmosphère 21/7 ne provoque aucun changement de régime sur les cibles. Le profil de concentration SIMS (Figure 70.b) met en évidence une teneur quasi constante pour les éléments La, Fe et O. Comme indiqué précédemment, le signal de Césium a été utilisé pour lier le temps d'analyse et chaque couche (une couche pour chaque teneur en azote différente). La teneur en azote augmente progressivement puis stagne à partir de 2000s, correspondant à 7 sccm. A plus fort débit d'azote, la teneur « sature », sans modification du ratio N/O. Du fait que le régime de composé est déjà atteint initialement, les profils de concentration obtenus au SIMS montrent bien qu'une atmosphère réactive de type 21/7/x ne peut être utilisée que pour un très faible dopage à l'azote.

### IV.3. MULTICOUCHE B : DEBIT D'OXYGENE FAIBLE

Un second multicouche a été synthétisé, dans des conditions similaires, mais avec un débit d'oxygène plus faible (1 sccm) qui est donc susceptible de permettre l'incorporation de l'azote dans le film. En plus de ce multicouche, des échantillons à atmosphère fixe en azote ont été synthétisés (21/1/0, 21/1/2, 21/1/4, 21/1/6, 21/1/8, 21/1/15 et 21/1/25), correspondant ainsi aux « tranches » du multicouche. Ces échantillons permettront de faire des mesures de vitesse de dépôt, de résistivité ainsi que des mesures de transmittance.

Lorsqu'un faible débit d'oxygène est utilisé initialement (1 sccm), les conditions de dépôts sont largement modifiées par rapport au cas précédent (Figure 71.a). A faible débit d'azote, les tensions mesurées sur les cibles de fer et de lanthane sont d'environ 325 et 300V respectivement, indiquant un régime métallique sur chaque cible. L'augmentation du débit d'azote entraîne alors une diminution de la tension sur la cible de lanthane, comme précédemment observé lors des courbes RPE/RPC (Figure 67.b), indiquant un changement brutal des conditions de dépôt et donc de la composition du film. Le profil SIMS (Figure 71.b) du multicouche confirme ce changement : contrairement au multicouche A, les teneurs en fer et lanthane diminuent lors de l'ajout d'azote (0-3 sccm). Ce comportement peut être expliqué en prenant en considération la diminution de la vitesse de dépôt (Figure 73).

FIGURE 71 – EVOLUTION DE LA TENSION DES CIBLES (A.) ET DE LA CONCENTRATION EN ELEMENTS PAR PROFIL SIMS (B.) DU MULTICOUCHE A ( $D_{O_2}=1\text{sccm}$ )

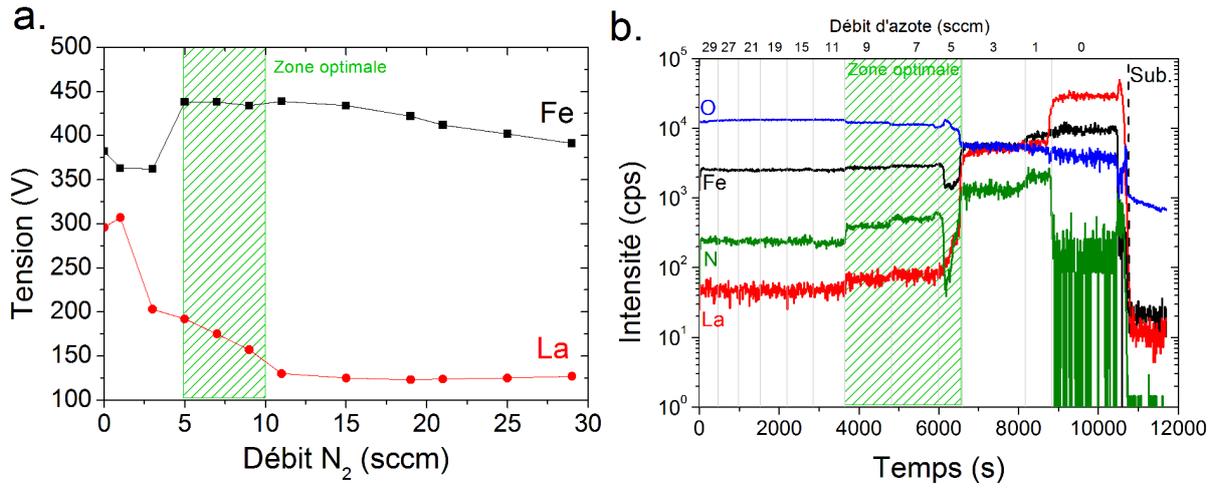


FIGURE 72 – OBSERVATION DE LA MORPHOLOGIE AU MEB DE LA SECTION TRANSVERSE DU MULTICOUCHE B

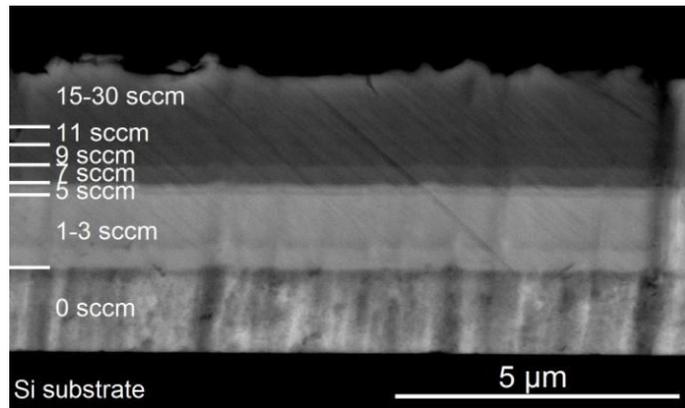
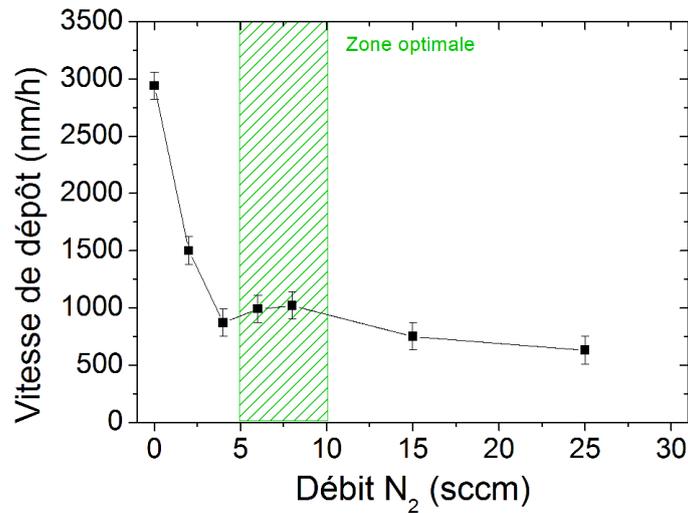


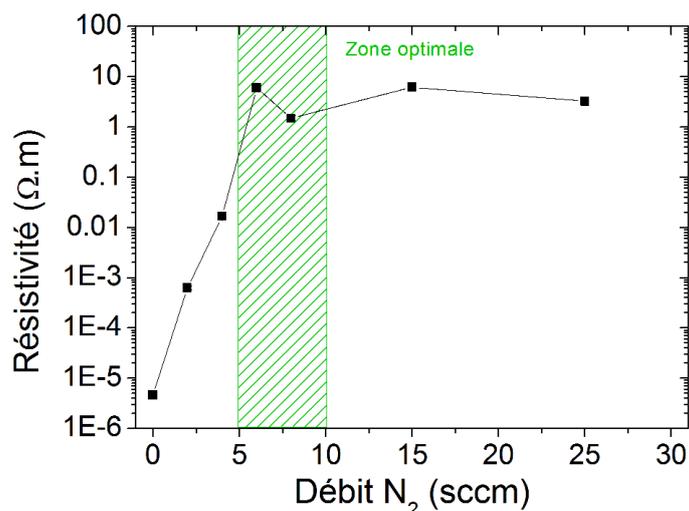
FIGURE 73 – EVOLUTION DE LA VITESSE DE DEPOT EN FONCTION DU DEBIT D'AZOTE (ATMOSPHERE  $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{N}_2$  CONTENANT  $D_{O_2}=1\text{sccm}$ ) ; MESURES REALISEES SUR LES ECHANTILLONS DEPOSES A ATMOSPHERE FIXE



L'observation de la section transverse du multicouche (Figure 72) montre différentes morphologies et épaisseur en fonction du débit d'azote. Près du substrat (débit d'azote faible), la morphologie est de type colonnaire, en accord avec un régime de pulvérisation métallique à basse pression <sup>115</sup>. L'augmentation du débit d'azote donne alors lieu à un changement de la morphologie, avec la perte de la structure colonnaire, jusqu'à une morphologie dense près de la surface, ce qui habituellement observé dans le cas des oxydes et nitrures déposés dans des conditions similaires. L'ajout supplémentaire d'azote dans l'enceinte conduit au changement de régime de pulvérisation. Entre 0 et 1 sccm d'azote, les tensions de cibles correspondent au régime métallique sur les deux cibles, avec une faible teneur en oxygène et azote dans le film, les gaz réactifs étant consommés pour servir l'effet getter. Entre 3 et 5 sccm, le changement de tension indique la transition de régime (3 sccm pour le lanthane et 5 sccm pour le fer). La vitesse de dépôt est également largement affectée par le changement de régime (Figure 73), qui passe de 3000 nm.h<sup>-1</sup> à 21/1/0, à 900 nm.h<sup>-1</sup> à 21/1/5. La variation importante des teneurs en éléments pour un débit de 5 sccm peut être attribuée aux changements de régime successifs sur chacune des cibles. A partir de 5 sccm, le régime de composé est complètement atteint, avec un empoisonnement total des cibles par l'oxygène et l'azote. L'ajout supplémentaire d'azote (de 5 à 30 sccm) entraîne une augmentation de la pression dans l'enceinte, qui entraîne une légère diminution de la vitesse de dépôt (de 900 nm.h<sup>-1</sup> à 21/1/5 à 650 nm.h<sup>-1</sup> à 21/1/25), du fait de la diminution du libre parcours moyen des espèces. Nous observons cependant une diminution de la teneur absolue en azote à partir de 7 sccm, et également une augmentation de celle d'oxygène. Ce comportement assez singulier provient de la teneur constante en oxygène dans l'enceinte, associé à la chute de la vitesse de dépôt : la teneur relative en oxygène dans le film tend à augmenter avec l'augmentation du débit d'azote, comme le montre le profil SIMS (Figure 71.b). A cause de la plus grande réactivité du lanthane et du fer vis-à-vis de l'oxygène qu'avec l'azote, associé à une quantité d'oxygène constante dans l'enceinte et une chute de la vitesse de dépôt, la quantité d'azote dans le film ne varie pas de manière continue, malgré l'ajout progressif d'azote dans l'enceinte. Cette teneur en azote passe alors par un maximum, compris dans une fenêtre optimale de débit comprise entre 5 et 10 sccm.

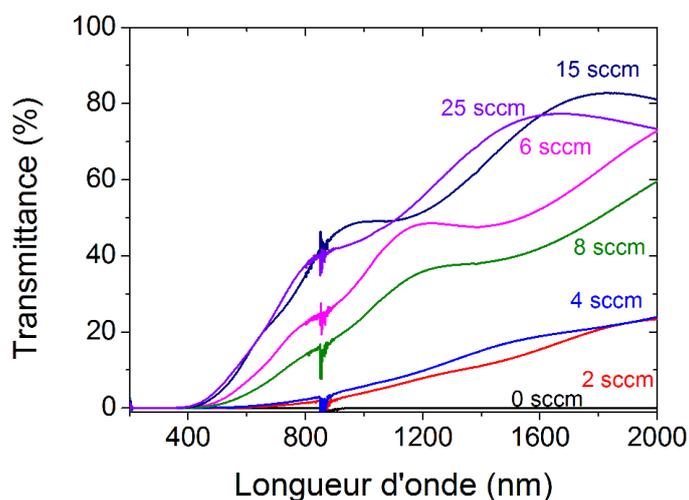
Afin d'appuyer ce raisonnement, des mesures de résistivité ont été réalisées sur des échantillons amorphes synthétisés à 21/1/0, 21/1/2, 21/1/4, 21/1/6, 21/1/8, 21/1/15 et 21/1/25 (Figure 74). La résistivité augmente jusqu'à un débit de 6 sccm, du fait de la formation de l'oxynitride, en accord avec les mesures de vitesse de dépôt. Le meilleur compromis pour la synthèse de LaFeO<sub>3-x</sub>N<sub>x</sub> avec un taux d'azote maximum semble être possible pour un débit d'azote compris entre 5 et 10 sccm.

FIGURE 74 – EVOLUTION DE LA RESISTIVITE DE DIFFERENTS DEPOTS EN FONCTION DU DEBIT D'AZOTE (ATMOSPHERE AR/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> CONTENANT D<sub>O<sub>2</sub></sub>=1SCCM) ; MESURES REALISEES SUR LES ECHANTILLONS DEPOSES A ATMOSPHERE FIXE



Des mesures par spectroscopie UV-visible ont été réalisées sur des échantillons amorphes synthétisés avec différents débits d'azote (Figure 75) et permettent de confirmer les résultats précédents : la transmittance des films amorphes augmente avec l'augmentation du débit d'azote.

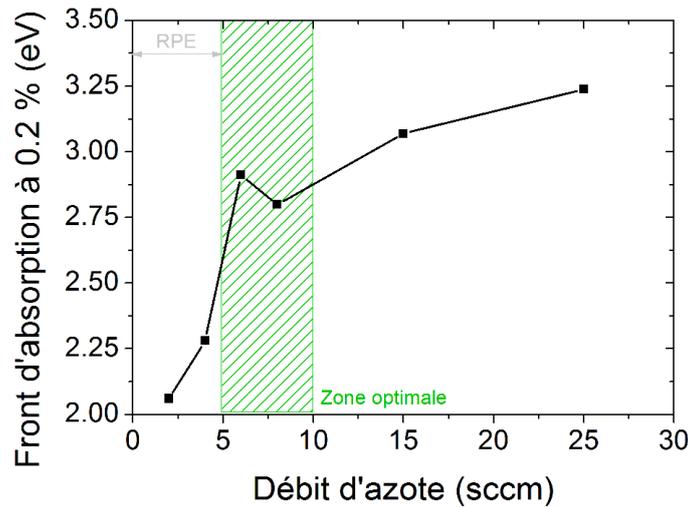
FIGURE 75 – MESURES PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE SUR DES ECHANTILLONS AMORPHES SYNTHETISES A DIFFERENTS DEBITS D'AZOTE (D<sub>O<sub>2</sub></sub>=1SCCM)



Pour un débit inférieur à 6 sccm d'azote, les films restent majoritairement métalliques avec une très faible transmittance et un front d'absorption fortement décalé (de 400 à 600 nm). Entre 6 et 25 sccm, nous notons un front d'absorption à des longueurs d'onde plus faibles pour les dépôts synthétisés à 15 et 25 sccm (400 nm) par rapport à ceux synthétisés à 6 et 8 sccm (450 nm). La valeur du gap pour chaque film n'a pas pu être obtenue par les courbes de Tauc, du fait de la trop grande incertitude sur la valeur obtenue par extrapolation de la partie linéaire de la courbe.

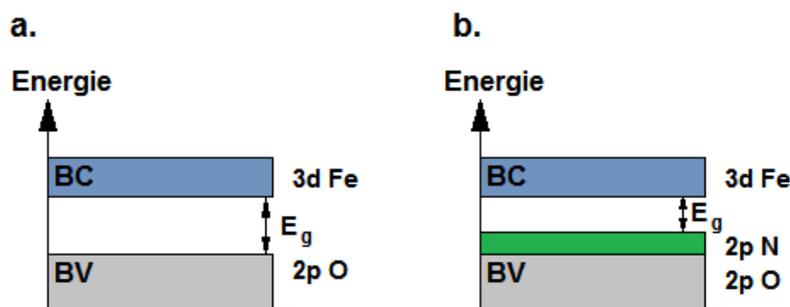
Cependant, un résultat qualitatif peut être déduit par les valeurs des fronts d'absorption, et permet de comparer les échantillons entre eux. Les valeurs en énergie du front d'absorption (valeur prise pour une transmittance choisie arbitrairement à 0,2%) en fonction du débit d'azote utilisé sont données sur la Figure 76. Les valeurs minimales obtenues – tout en restant à un débit supérieur à 5 sccm afin de rester dans le régime de composé – sont atteintes vers 6-8 sccm.

FIGURE 76 – EVOLUTION DE LE POSITION DU FRONT D'ABSORPTION EN FONCTION DU DEBIT D'AZOTE



Le décalage du front d'absorption est lié à la diminution du gap et est attribué à la substitution de l'oxygène par l'azote. En effet, l'orbitale 2p de l'azote se positionne au-dessus de celle d'oxygène <sup>90,141</sup> donnant lieu à une diminution du gap (Figure 77).

FIGURE 77 – ILLUSTRATION DU SCHEMA DE BANDE D'UN OXYDE (A.) ET D'UN OXYNITRURE (B.), AVEC REDUCTION DU GAP



## V. INFLUENCE D'UN RECUIT ET PROPOSITIONS SUR LA LOCALISATION DE L'AZOTE

La synthèse des films nécessite une étape de cristallisation de la pérovskite, et donc un recuit qui en plus de générer des contraintes dans le film est aussi susceptible d'affecter la teneur en azote. En effet, l'azote a tendance à diffuser hors de l'échantillon lors du chauffage. Nous étudierons

donc des échantillons ayant été synthétisés à température ambiante puis recuits (les dépôts réalisés à température ambiante en présence d'azote n'ont pas montré de problème de délamination après recuit comme dans le cas de  $\text{LaFeO}_3$ ).

Contrairement à la synthèse des échantillons  $\text{REFeO}_3$ , nous avons opté pour un recuit flash pour les oxynitrides, qui à l'avantage de permettre une cristallisation très rapide de la pérovskite, tout en limitant la perte d'azote. Pour cela, la température est fixée à  $800^\circ\text{C}$ . L'extrapolation de la cinétique de cristallisation, déterminée dans la partie Chapitre 3 - III.1, a permis de définir le temps nécessaire d'une demi seconde pour cristalliser la pérovskite à cette température, (Figure 78).

FIGURE 78 – ESTIMATION DU TEMPS DE RECUIT A PARTIR DE LA CINETIQUE ETABLIE SUR  $\text{LaFeO}_3$

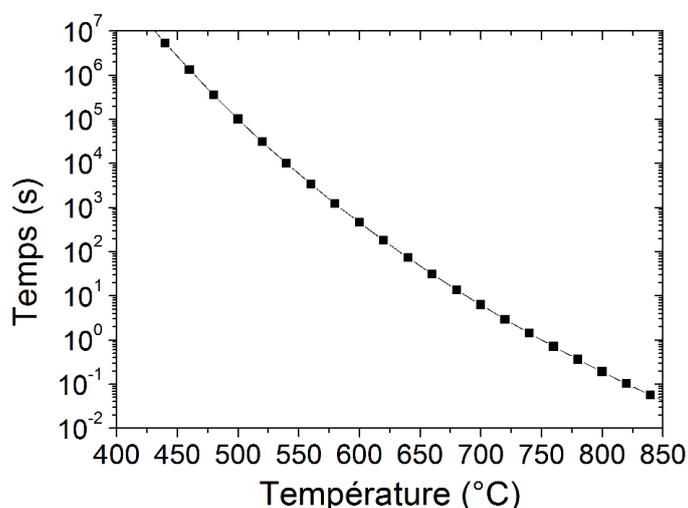
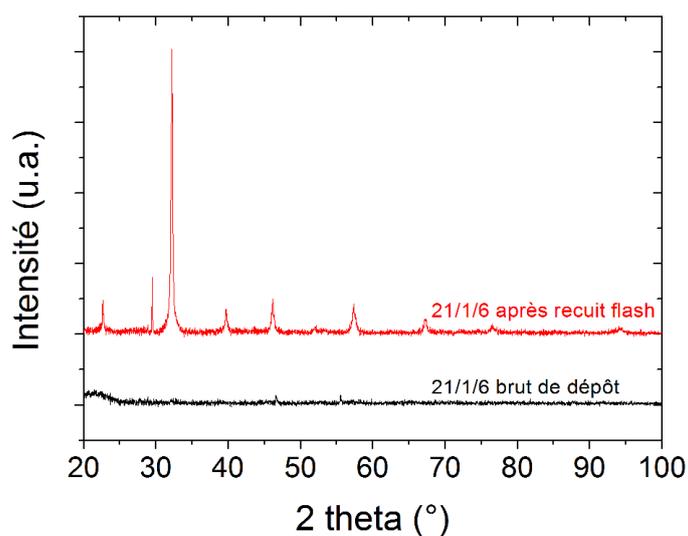


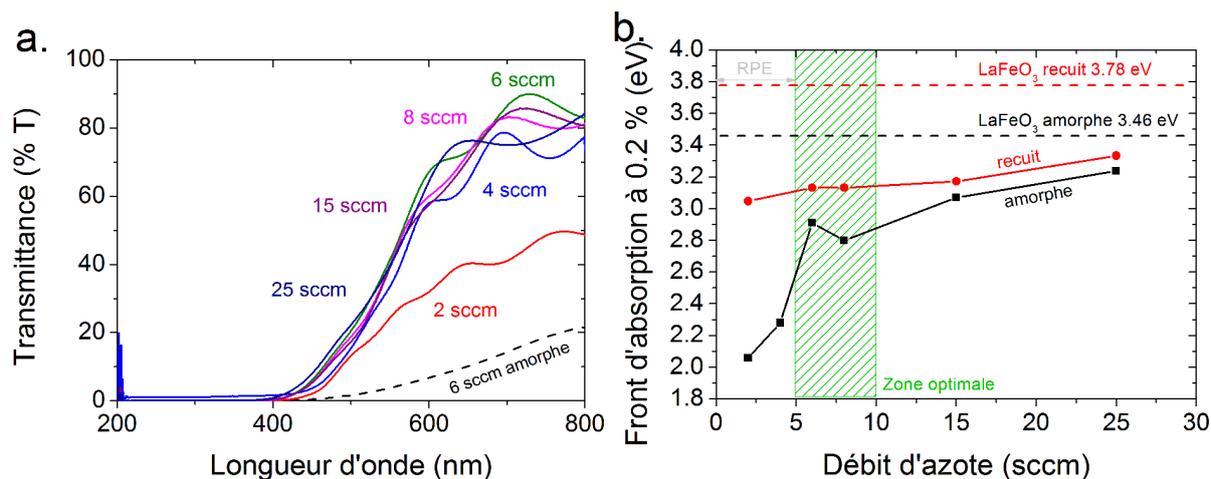
FIGURE 79 – DEPOT 21/1/6 AVANT ET APRES RECUIIT FLASH ( $800^\circ\text{C} - 30\text{s}$ )



Afin de vérifier la présence d'azote après recuit, des mesures SIMS et UV-Visible ont été réalisées sur une série d'échantillons synthétisés à 21/1/0, 21/1/2, 21/1/4, 21/1/6, 21/1/8, 21/1/15 et

21/1/25 ayant subi un recuit flash (30s – 800°C). Les mesures de transmittance UV-visible réalisées sur cette série après recuit (Figure 80.a) montrent une augmentation de la transmittance par rapport aux échantillons amorphes, mais le décalage du front d'absorption vers les longueurs d'ondes plus faibles (i.e. énergie plus grande) en fonction du débit d'azote subsiste toujours (courbe rouge, Figure 80.b).

**FIGURE 80 – MESURES PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE SUR DES ECHANTILLONS AMORPHES SYNTHETISES A DIFFERENTS DEBITS D'AZOTE ( $D_{O_2}=1\text{sccm}$ ) APRES RECUIT (A.) ET FRONT D'ABSORPTION AVANT ET APRES RECUIT (B.)**



Pour les échantillons synthétisés entre à 2 et 4 sccm, le front d'absorption est fortement décalé, du fait de l'oxydation importante du film (les dépôts sont issus d'un régime métallique, voire d'un régime d'instabilité, donc sous stœchiométrique en oxygène, d'où un gap faible associé à une faible transmittance avant recuit). Des résultats similaires de variation de gap après recuit ont été reportés <sup>142</sup>. A partir de 5 sccm, la différence avant et après recuit est beaucoup plus faible. Les dépôts étant synthétisés en régime de composé, l'oxydation des films due au recuit devrait être beaucoup plus faible, la différence de gap est attribuée à la cristallisation avec une modification des distances interatomiques, ainsi qu'à la relaxation de contraintes <sup>143</sup>. Nous observons que les échantillons synthétisés à 6 et 8 sccm présentent un front d'absorption situé aux plus faibles longueurs d'onde. Dans le cas d'un oxyde déposé à 21/7/0, les valeurs de gap avant et après recuits sont plus élevées, nous pouvons donc supposer qu'une perte possible d'azote a lieu lors des recuits sur les dépôts oxynitride, mais la majeure partie doit rester dans la structure et contribue à la diminution du gap. Le dopage à l'azote entraîne donc une modification de l'absorption au niveau du gap, et peut être mis en évidence par des calculs de gap. Cependant, l'absorption en dessous du gap n'est pas nulle et des « queues de bande » peuvent être observées. Ces états, situés dans le gap, sont dus à la présence de défauts ponctuels, et donnent lieu à une absorption suivant une loi exponentielle. Cette absorption peut être décrite par la loi d'Urbach<sup>144,145</sup> :

$$\alpha = \alpha_0 \times \exp\left(\frac{\sigma \times (h\nu - E_0)}{kT}\right) \quad \text{Eq. 24}$$

Avec  $\alpha_0$  et  $E_0$  des constantes dépendantes du matériau,  $\sigma$  le facteur de rigidité (*steepness parameter*), paramètre qui dépend de la température et du matériau. L'équation peut être simplifiée, en faisant apparaître  $E_u$ , l'énergie d'Urbach :

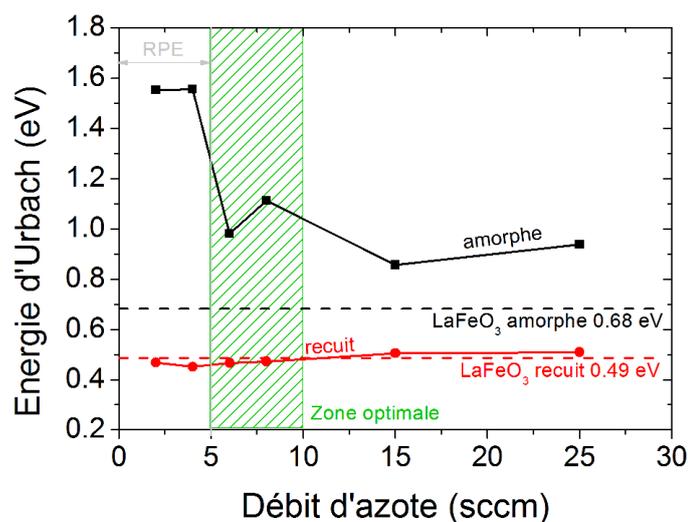
$$\alpha = A \times \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad \text{Eq. 25}$$

L'énergie d'Urbach peut donc être simplement déterminée en prenant la pente du tracé  $\ln \alpha$  vs.  $h\nu$ , et est directement liée à la quantité de défauts ponctuels dans le gap. Notons que cette relation empirique ne renseigne pas sur la localisation des états, s'ils sont situés près de la bande de valence ou près de la bande de conduction.

L'énergie d'Urbach a donc été mesurée sur cette série d'échantillons, à partir des courbes de transmittance (Figure 81). Pour les échantillons synthétisés en régime de composé,  $E_u$  est maximale pour les échantillons amorphes synthétisés à 6 et 8 sccm d'azote, indiquant une plus grande densité d'états dans les queues de bandes.

Après recuit,  $E_u$  diminue fortement, du fait de la diminution de la quantité de défauts (lacunes, contrainte et défauts de structure), et reste constante quel que soit le débit d'azote. Cette évolution après recuit est relativement courante <sup>99,146</sup>. La valeur d' $E_u$  après recuit sur les oxynitrides est identique à celle de l'oxyde, ce qui indique une perte des états liés à la présence d'azote.

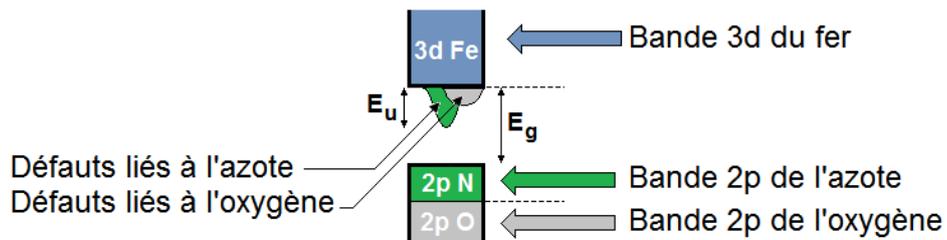
**FIGURE 81 – ENERGIE D'URBACH CALCULEE A PARTIR DES COURBES DE TRANSMITTANCE AVANT ET APRES RECUI, EN FONCTION DU DEBIT D'AZOTE UTILISE ( $D_{O_2}=1\text{SCCM}$ )**



Nous pouvons donc formuler quelques hypothèses sur la présence et la localisation de l'azote. Pour cela, nous représentons le schéma de bande avec les bandes 3d du fer (bleu), 2p de

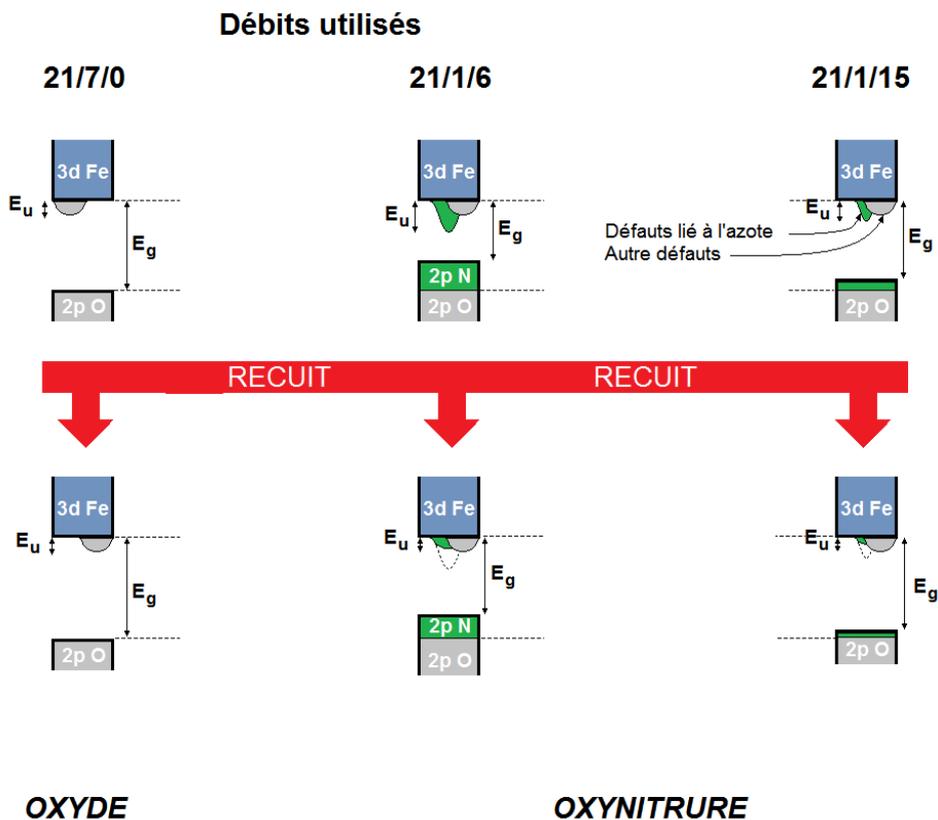
l'oxygène (gris), et 2p de l'azote (vert) (Figure 82). Les défauts en queue de bande, associés à chaque éléments sont également représentés aux couleurs des éléments (gris pour l'oxygène et vert pour l'azote).  $E_u$  étant plus grande pour un dépôt 21/1/6 a que pour un dépôt 21/7/7 a, la « bosse » représentant les états dans la queue liés à l'azote est plus importante que celle pour l'oxygène.

FIGURE 82 – REPRESENTATION DU SCHEMA DE BANDE SIMPLIFIE



D'après les précédentes mesures, nous pouvons suggérer deux états de l'azote: un état *non lié*, ou *faiblement lié* au reste du réseau (insertion, présence aux joints de grains), ou *fortement lié*, en substitution de l'oxygène par exemple. La Figure 83 reprend les conditions de dépôt et propose un schéma de bande pour chaque cas.

FIGURE 83 – HYPOTHESE SUR LA PRESENCE D'AZOTE ET INFLUENCE SUR LE GAP



L'azote *faiblement lié* pourrait être à l'origine des niveaux situés *dans le gap*, en dessous et en queue de la bande 3d du Fe, induisant une augmentation de l'énergie d'Urbach  $E_u$  (présence de lacunes du fait du dopage par exemple), tandis que l'azote *fortement lié* générera des niveaux dans le haut de la bande de valence (états 2p N), au-dessus de la bande 2p de l'oxygène<sup>141</sup> (qui aura pour effet de diminuer le gap).

D'après nos précédentes observations, un recuit a tendance à faire disparaître les niveaux d'énergie présents dans le gap qui sont liés à la présence d'azote ( $E_u$  étant identique entre les films  $\text{LaFeO}_3$  et  $\text{LaFeO}_{3-x}\text{N}_x$  après recuit), ce qui correspondrait donc à un relarguage de cet azote *faiblement lié* durant le recuit. Par contre, les états 2p de l'azote présents en haut de la bande de valence devraient en partie être conservés (le gap entre les films  $\text{LaFeO}_3$  et  $\text{LaFeO}_{3-x}\text{N}_x$  après recuit reste différent).

De plus, les états situés dans le gap proviennent de plusieurs contributions : niveaux d'énergies provenant de l'azote *faiblement lié*, défauts d'empilement, mais également lacunes d'oxygène. Or, la formation de lacunes d'oxygène est un des mécanismes de compensation lors du dopage à l'azote (voir Chapitre 1 - VI.2). Ces niveaux peuvent donc être également attribués à l'azote *fortement lié*. Dans tous les cas, nous pouvons établir une relation directe entre l'augmentation de l'énergie d'Urbach et la teneur en azote.

Etant donné que ces niveaux présents dans le gap disparaissent lors d'un retour à l'équilibre (lors du recuit), et qu'ils sont liés à la présence d'azote, il paraît donc intéressant d'utiliser des dépôts en température à 21/1/6, qui permettront de s'affranchir du recuit et de bénéficier de l'état métastable de cette synthèse : ces états devraient être conservés, ainsi qu'une plus grande fraction d'azote. Nous garderons donc cette option de synthèse pour le chapitre suivant.

## VI. CONCLUSION

Dans ce quatrième chapitre, nous avons étudié la pulvérisation du fer et du lanthane en présence de deux gaz réactifs. Cette analyse a été décomposée en plusieurs étapes. Dans un premier temps nous avons étudié la pulvérisation des cibles dans des atmosphères mono réactives, lorsque les cibles sont pulvérisées ensemble ou séparément. Nous avons montré que la cible de fer présentait un caractère plutôt réversible, sans régime d'instabilité, tandis que le lanthane présente un changement abrupt de régime, se traduisant par une forte variation de la tension de cible et un changement de couleur du plasma. La pulvérisation simultanée de deux cibles donne lieu à un décalage des transitions de régime, du fait de la moindre quantité de gaz réactifs disponible par cible. Dans un second temps, des mesures de tensions de cibles en présence de deux gaz réactifs (débit d'oxygène fixé à 1 sccm, et augmentation progressive du débit d'azote)

indiquent que les cibles suivent un comportement intermédiaire entre les cas de pulvérisation mono réactive, lorsque les cibles sont pulvérisées séparément. Lorsque les cibles sont pulvérisées ensemble dans un mélange Ar/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, l'oxygène est principalement consommé par la cible de lanthane, et la cible de fer suit un comportement similaire à celui de la pulvérisation sous azote uniquement, et joue le rôle de cible tampon. Nous observons également un effet synergétique entre l'oxygène et l'azote qui permet d'atteindre un régime de composé plus rapidement que dans le cas Ar/N<sub>2</sub>. Les courbes RPE/RPC ont été établies pour plusieurs mélanges Ar/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> et ont permis d'établir un diagramme en deux dimensions de la stabilité de pulvérisation du système Fe-La.

L'étape suivante a consisté à synthétiser deux multicouches, à partir d'une atmosphère riche ou pauvre en oxygène. Cette atmosphère de départ, contenant 1 ou 7 sccm d'oxygène, permet de se placer ou non initialement en régime de composé. L'azote a été introduit progressivement toutes les 30 minutes, de 0 à 29 sccm, et les tensions de cibles ont été relevées pour chaque atmosphère différente. Ces deux dépôts multicouches ont été analysés par SIMS, afin de suivre l'évolution relative des teneurs en oxygène et azote. Les mesures de tensions *in situ*, associées aux mesures post-dépôt par SIMS, et les mesure sde vitesse de dépôts ont montré qu'il existait une atmosphère optimale afin de maximiser la teneur en azote dans le film, comprise entre 21/1/6 et 21/1/10. Le choix d'une atmosphère riche en oxygène (7 sccm) donne lieu à un très faible dopage à l'azote, confirmé par des mesures de gap, tandis qu'une faible teneur en oxygène autorise un dopage plus prononcé.

Enfin, des mesures de gap et d'énergie d'Urbach avant et après recuit ont pu montrer qu'une partie de l'azote était conservée, même après recuit. Ces différentes mesures et observations ont permis de proposer un modèle de localisation de l'azote qui serait présent sous deux formes : une forme *faiblement liée* au réseau ou *fortement liée* au réseau. La forme *faiblement liée* contribuerait à l'augmentation de l'énergie d'Urbach, et aurait tendance à être relarguée lors d'un recuit, tandis que l'azote *fortement lié* aura une influence sur l'énergie d'Urbach et également sur le gap. Cette modification du gap subsiste après recuit. Dans le prochain chapitre, nous retiendrons donc deux conditions de débits pour la synthèse : 21/7/7 et 21/1/6. Les dépôts seront réalisés à température ambiante puis recuits flash (800°C – 30s) ainsi qu'à haute température pour les échantillons 21/1/6. Ce choix de conditions permettra de comparer deux oxynitrides : à faible teneur en azote (21/7/7) et plus forte teneur en azote (21/1/6), que nous comparerons à l'oxyde (21/7/0).

## CHAPITRE 5

### SYNTHESE ET CARACTERISATION DE FILMS $\text{LaFeO}_{3-x}\text{N}_x$



# CHAPITRE 5 - SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE FILMS $\text{LaFeO}_{3-x}\text{N}_x$

## I. INTRODUCTION

Le précédent chapitre a permis de définir des conditions de synthèse optimales qui correspondent à l'utilisation de débits de gaz  $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{N}_2$  de 21/1/6. Les dépôts synthétisés sous une atmosphère 21/7/7 permettent également un dopage à l'azote, mais à plus faible teneur. Nous garderons ces conditions pour la synthèse de films, que nous comparerons aux films déposés sous 21/1/6. Afin de s'affranchir d'un recuit pendant lequel une perte d'azote est possible, un porte substrat chauffant sera utilisé. Le dépôt en température a également mis en évidence un meilleur dopage à l'azote sur d'autres pérovskites oxynitride  $\text{LaTiO}_x\text{N}_y$ <sup>90</sup>, l'intérêt est donc double. Nous retiendrons donc les conditions suivantes de dépôts :

TABLEAU 16 – SERIE DE DEPOTS OXYDE ET OXYNITRURE UTILISEE

Débits $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{N}_2$	T° <sub>SUBSTRAT</sub>	Recuit	Remarque
21/7/0	Ambiante	800°C – 30s	Oxyde de référence BT
21/7/0	800°C	-	Oxyde de référence HT
21/7/7	Ambiante	800°C – 30s	
21/1/6	Ambiante	800°C – 30s	
21/1/6	700°C	-	
21/1/6	750°C	-	
21/1/6	800°C	-	

↑ Augmentation de l'activité de l'azote

D'après les résultats du chapitre 4 et des études bibliographiques<sup>82,90,147,148</sup>, la teneur – ou plus exactement « l'activité » de l'azote – devrait augmenter lors du changement d'atmosphère réactive 21/7/0 vers des atmosphères réactives oxygène/azote 21/7/7 ou 21/1/6, puis lors de l'augmentation de la température de dépôt. Notons cependant qu'il faut prendre en compte d'autres phénomènes issus des différentes conditions de dépôts : les synthèses en température donneront lieu à des dépôts où la taille et la morphologie des grains seront différentes des dépôts réalisés à température ambiante et recuits. Les films amorphes avant recuit seront également caractérisés afin d'étudier l'influence du recuit. Pour la dénomination des échantillons, nous utiliserons les ratios de débits  $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{N}_2$ , suivis de la température de dépôt. Le nom des échantillons déposés à l'ambiante ne spécifieront aucune température. La dénomination des échantillons amorphes (donc non-recuits et déposés à T°<sub>ambiante</sub>)

comprendront l'indicatif « a » pour amorphe, tandis que les échantillons recuits porteront le suffixe « r ». Le Tableau 17 recense les différents dépôts synthétisés ainsi que les noms, caractéristiques et états de chacun d'entre eux.

TABLEAU 17 – NOMS ET CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS

Nom de l'échantillon	Caractéristiques	Etat	
21/7/0 a	Dépôt oxyde à température ambiante avec ratio Ar/O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> de 21/7/0, brut de dépôt	LaFeO <sub>3</sub> amorphe	OXYDE
21/7/0 r <sup>a</sup>	Dépôt oxyde à température ambiante avec ratio Ar/O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> de 21/7/0, recuit	LaFeO <sub>3</sub> cristallisé	
21/7/0 800°C	Dépôt oxyde à 800°C avec ratio Ar/O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> de 21/7/0, brut de dépôt	LaFeO <sub>3</sub> cristallisé	
21/7/7 a	Dépôt oxynitride à température ambiante avec ratio Ar/O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> de 21/7/7, brut de dépôt	LaFeO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> amorphe	OXYNITRURE
21/7/7 r	Dépôt oxynitride à température ambiante avec ratio Ar/O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> de 21/7/7, recuit	LaFeO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> cristallisé	
21/1/6 a	Dépôt oxynitride à température ambiante avec ratio Ar/O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> de 21/1/6, brut de dépôt.	LaFeO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> amorphe	
21/1/6 r	Dépôt oxynitride à température ambiante avec ratio Ar/O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> de 21/1/6, recuit	LaFeO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> cristallisé	
21/1/6 700°C	Dépôt oxynitride à 700°C avec ratio Ar/O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> de 21/1/6, brut de dépôt.	LaFeO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> cristallisé	
21/1/6 750°C	Dépôt oxynitride à 750°C avec ratio Ar/O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> de 21/1/6, brut de dépôt	LaFeO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> cristallisé	
21/1/6 800°C	Dépôt oxynitride à 800°C avec ratio Ar/O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> de 21/1/6, brut de dépôt	LaFeO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> cristallisé	

## II. TENEUR EN AZOTE DES FILMS

### II.1. REMARQUES PRELIMINAIRES

La teneur en azote peut être présentée de plusieurs manières : la concentration N en %atomique, le rapport N/O, ou le rapport N/(N+O). Les rapports N/O et N/(N+O) indiquent une proportion d'azote dans le réseau anionique (fraction d'azote), ce qui sous-entend que l'azote est en substitution uniquement. Ceci est vraisemblable, mais nous n'en sommes pas certains. Nous pouvons estimer l'incertitude de la valeur calculée par la formule de la propagation des

<sup>a</sup> : Notons que les propriétés de l'oxyde LaFeO<sub>3</sub> utilisé dans ce chapitre peuvent être différentes de celles de l'oxyde LaFeO<sub>3</sub> du chapitre 3. Nous avons utilisé une température de dépôt de 400°C pour limiter l'effet des contraintes et la température de dépôt n'étant pas la même. L'effet sera particulièrement important sur les paramètres de maille.

incertitudes <sup>149,150</sup>. Dans le cas d'un pourcentage absolu %N en azote, l'incertitude résultante est simplement donnée par  $\Delta N/N$ . Le rapport  $N/(N+O)$  donne quant à lui une incertitude évaluée par l'équation suivante :

$$\frac{\Delta(N+O)}{N+O} = \frac{1}{N+O} \times \sqrt{\frac{(\Delta N)^2}{(N+O)^2} + \frac{N^2 \times (\Delta(N+O))^2}{(N+O)^4}} \quad \text{Eq. 26}$$

Les techniques utilisées pour la quantification de l'azote sont l'EDS (en microscopie électronique en transmission TEM), la mesure WDS (Microsonde de Castaing), et les mesures ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis). L'erreur de mesure pour les éléments légers tels que l'oxygène et l'azote peut être estimée à 5, 1 et 0,1 %at pour l'EDS, la WDS et l'ERDA respectivement. Afin d'illustrer l'incertitude sur la quantification en fonction de la méthode utilisée (%atomique N ou fraction  $N/(N+O)$ ), nous avons tracé les incertitudes relatives  $\Delta N/N$  et  $\Delta(N+O)/(N+O)$  donnée par l'équation Eq. 26, pour une mesure TEM-EDS (Figure 84). Dans les deux cas, l'incertitude relative est presque identique, l'utilisation de la présentation de la teneur sous forme de %atomique N ou de fraction revient donc au même du point de vue incertitude. Afin de ne pas s'engager sur la localisation de l'azote (substitution ou insertion), nous garderons donc une présentation des teneurs en %atomique d'azote, et non en fraction.

**FIGURE 84 – INCERTITUDE RELATIVE POUR UNE MESURE EN TEM-EDS EN UTILISANT LA TENEUR ATOMIQUE OU LA FRACTION D'AZOTE**

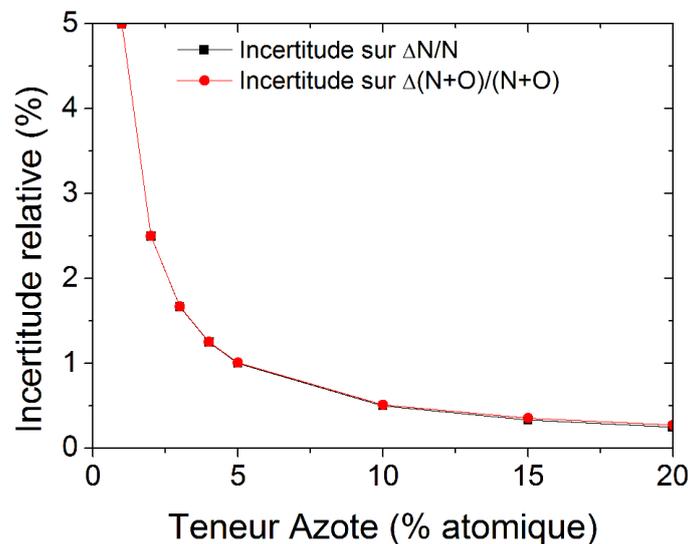
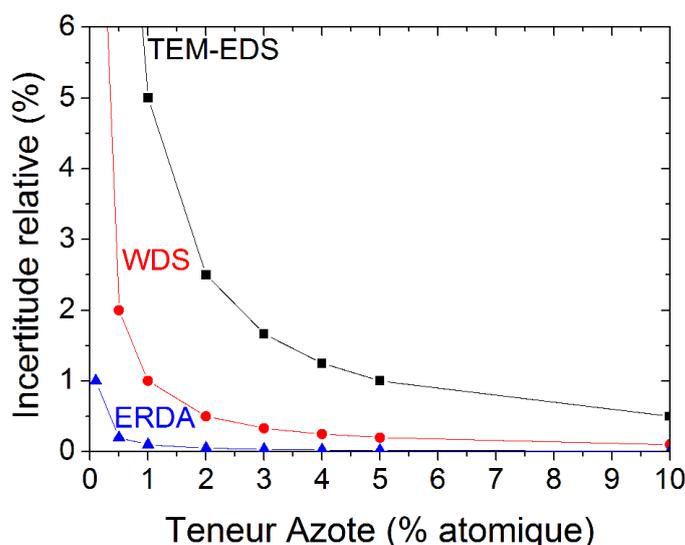


FIGURE 85 – EVOLUTION DE L'INCERTITUDE DE MESURE SUR LA QUANTITE D'AZOTE EN FONCTION DE LA TENEUR ET DE LA TECHNIQUE

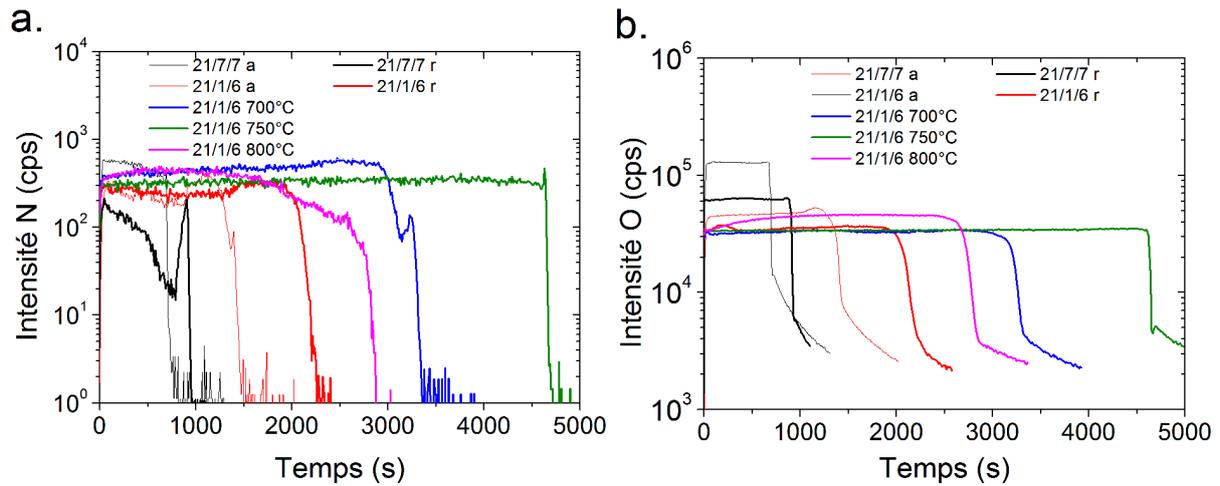


La Figure 85 présente l'évolution de l'incertitude pour chacune des trois techniques utilisées, et permet de rendre compte des limites d'utilisation de chaque technique. L'incertitude relative augmente à faible teneur en azote, et évidemment l'erreur de mesure étant plus faible sur l'ERDA, c'est la mesure la plus précise pour des teneurs de l'ordre du %atomique. Ces observations indiquent que les mesures WDS présentent une précision correcte à partir d'une teneur de 2-3%atomique tandis les mesures TEM-EDS peuvent être utilisée à partir de 5-10%. L'ERDA peut par contre être utilisée pour les mesures à très faible taux (0-2%).

## II.2. MESURE RELATIVE PAR SIMS

Avant réaliser des analyses quantitatives de composition, les concentrations relatives en azote et oxygène des différents dépôts ont été déterminées par SIMS (Figure 86). Tous les films bruts de dépôt contiennent une quantité d'azote similaire (intensité comprise entre 300 et 500 cps). Le recuit affecte le film déposé à l'ambiante sous atmosphère 21/7/7, avec une diminution de la teneur en azote (Figure 86.a – trait noir fin et épais), tandis que le film déposé à 21/1/6 ne subit pas de variation de concentration. Ce relargage d'azote sur le film 21/7/7r, lors du recuit, est également associé à une perte d'oxygène importante (Figure 86.b), l'intensité du signal passant de 130000 cps à 60000 cps après recuit. Ces mesures montrent donc une sur-stœchiométrie en anions N+O dans ces conditions de dépôt (21/7/7a). Ceci est également en accord avec les courbes RPE-RPC et le diagramme 2D (Chapitre 4 - III. ) indiquant un régime de composé largement atteint, et donc un excès d'oxygène nécessaire à la formation de la pérovskite.

FIGURE 86 – MESURES SIMS ET CONCENTRATIONS EN AZOTE (A.) ET OXYGENE (B.) DES FILMS OXYNITRURES



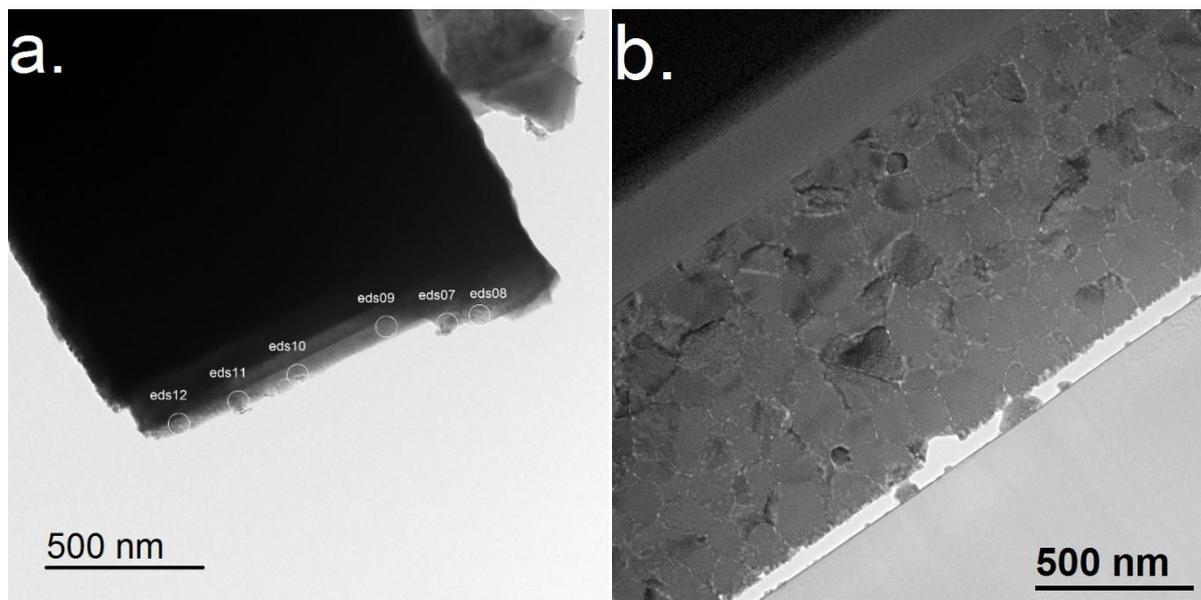
Les autres films oxynitrides 21/1/6 synthétisés à température ambiante ou à haute température présentent une teneur en oxygène plus faible, et une teneur en azote plus élevée, ce qui semblerait indiquer une possible substitution de l'oxygène par l'azote.

### II.3. MESURE TEM EDS/WDS/ERDA

#### II.3.1 MESURE TEM-EDS

Après cette première mesure relative de la teneur en azote, des mesures quantitatives ont été effectuées. Pour cela, des analyses EDS par microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur des échantillons déposés sur grille de cuivre par la technique de grattage. Cette technique n'est pas optimale pour l'analyse d'éléments légers, et est dépendante de l'épaisseur d'analyse. Cependant, nous avons veillé à étudier des zones suffisamment minces avec une répétition des mesures pour une meilleure statistique, et plusieurs lames FIB ont été réalisées (Figure 87).

FIGURE 87 – ECHANTILLON 21/1/6 PREPARE PAR TECHNIQUE DE GRATTAGE (A.) ET LAME FIB (B) SUR ECHANTILLON 21/1/6 R



Le Tableau 18 reporte les quantifications des différents dépôts. Notons que les échantillons préparés par technique de grattage comportent un rapport La/Fe déviant fortement de l'unité. Les teneurs en azote et oxygène sont discutables, car elles sont obtenues à partir de la déconvolution des pics en énergie. Or, la teneur en azote des films correspond à la limite de détection de la mesure. La déconvolution des pics des raies K pour l'oxygène et l'azote ne sont donc pas correctes, et le signal de l'azote est donc certainement surestimé. De plus, les compositions dépendent fortement de l'épaisseur d'analyse, non-contrôlée par technique de grattage.

TABLEAU 18 – QUANTIFICATION PAR TEM-EDS

Echantillon	Technique	%at La moy	% at Fe moy	Fe/La	% at O moy	% at N moy
21/7/7 r	Grattage	14,5	20,8	1,43	50,1	14,6
21/1/6 r	Grattage	17,9	15,8	0,88	49,5	16,8
21/1/6 r	<b>FIB</b>	<b>15,4</b>	<b>15,3</b>	<b>0,99</b>	<b>64,0</b>	<b>5,3</b>
21/1/6 700°C	Grattage	16,5	16,2	0,98	53,9	13,3
21/1/6 750°C	Grattage	28,1	27,3	0,97	41,3	3,2
21/1/6 800°C	Grattage	17,9	22,0	1,23	52,0	8,1

La lame FIB donne des résultats plus exploitables. Ces compositions sont par conséquent peu précises mais elles nous permettent néanmoins d'estimer la quantité en azote, qui doit donc être inférieure à 5% atomique.

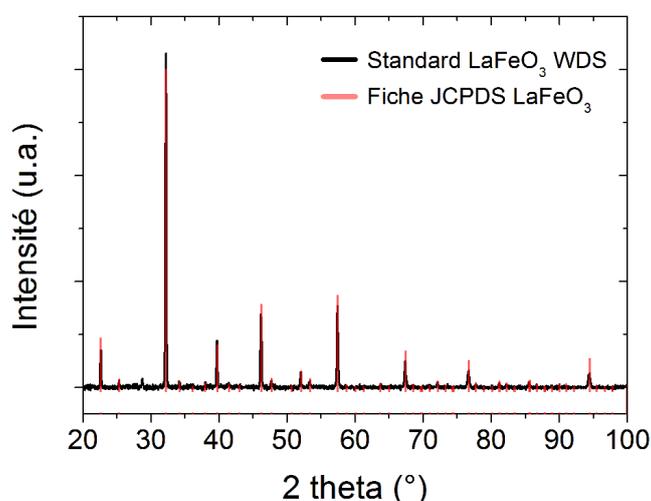
### II.3.2 MESURE EN WDS

Suite à cette première estimation, les films ont été analysés en WDS (Spectroscopie par dispersion de longueur d'onde), sur une microsonde de Castaing. Tous les éléments (La, Fe, O et N) ont été quantifiés et les standards suivants ont été utilisés :

- N : standard Fe<sub>4</sub>N massif (échantillon réalisé au sein du laboratoire par nitruration gazeuse contrôlée)
- La, Fe, O : film de LaFeO<sub>3</sub> épais (e>1 µm) pour permettre une analyse complète du film par la poire d'intégration

Le standard utilisé pour La, Fe, O est donc un film épais de ferrite de lanthane synthétisé dans les conditions 21/7/0, et recuit. Le film a été caractérisé par DRX et les résultats n'indiquent pas la présence de phases parasites, et fournissent un rapport d'intensité très proche du rapport d'intensité théorique (Figure 88). La stoechiométrie en oxygène n'a pas été vérifiée, mais nous supposons qu'elle est proche de la stoechiométrie idéale (60%atomique d'oxygène), le recuit de cristallisation permettant de stabiliser la teneur en oxygène proche de la valeur théorique<sup>93</sup>.

FIGURE 88 – MESURE DRX SUR STANDARD LaFeO<sub>3</sub> SYNTHETISE DANS LES CONDITIONS 21/7/0



Les mesures WDS requièrent une épaisseur des films supérieure à 1 µm pour s'affranchir de l'influence du substrat. Par conséquent, les films issus des dépôts 21/7/7 dont l'épaisseur est de 550 nm n'ont pas pu être quantifiés.

TABLEAU 19 – QUANTIFICATION PAR MESURE WDS

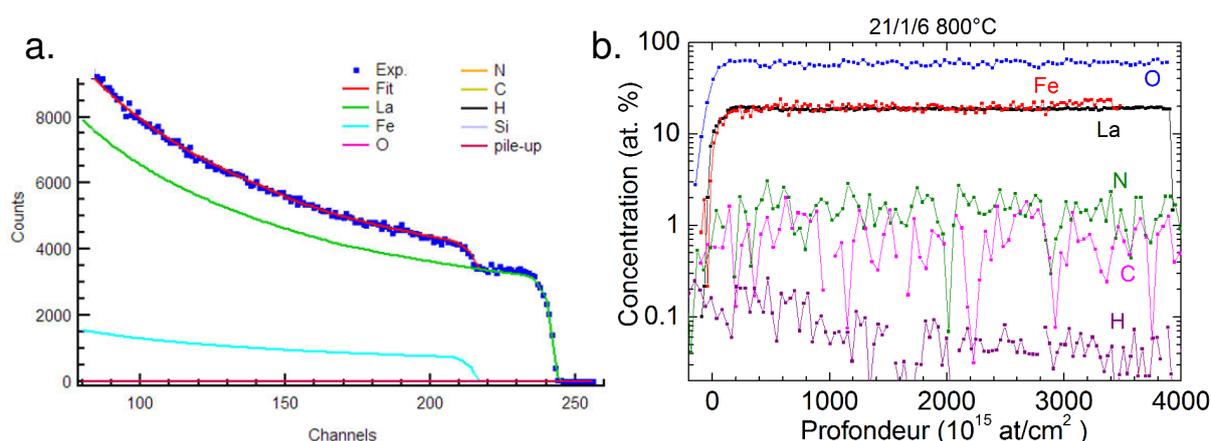
	% La	% Fe	Fe/La	% O	% N
21/1/6 r	18,22	19,21	1,05	60,78	1,79
21/1/6 700°C	19,40	19,72	1,02	59,54	1,34
21/1/6 750°C	20,18	19,38	0,96	59,68	0,75
21/1/6 800°C	19,54	20,01	1,02	59,17	1,28

Les quantifications sont plus vraisemblables (Tableau 19), respectant le rapport Fe/La, et une teneur anionique proche de 60% atomique.

### II.3.3 MESURE ERDA

Bien que les mesures par microsonde semblent fournir des résultats cohérents, nous avons voulu confirmer les teneurs en azote en utilisant une méthode d'analyse avec une meilleure précision. Pour cela, nous nous sommes orientés vers des mesures de quantification absolue, et l'ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) a été retenue<sup>a</sup>. Rappelons que cette technique permet de déterminer un profil de concentration (absolue), à partir de l'interaction élastique entre les atomes du film et un faisceau incident fortement énergétique (ion  $\text{Cl}^{7+}$ , 43 MeV dans notre cas). Les mesures expérimentales (spectre nombre de coups/énergie – Figure 89.a) sont ensuite fittées par un programme (programme NDF v9.3g<sup>98</sup>) permettant de remonter au profil de concentration (Figure 89.b).

FIGURE 89 – EXEMPLE DE SPECTRE ERDA (A.) ET PROFIL DE CONCENTRATION (B.) SUR ECHANTILLON 21/1/6 800°C



La composition chimique des films étant homogène en profondeur, les profils de concentrations permettent de déterminer une concentration moyenne de chaque film pour les différents éléments. Les films 21/7/7 amorphes et 21/1/6 amorphes ont également été analysés ; ainsi qu'un film 21/1/6 – 800°C qui a été recuit afin d'étudier la stabilité de l'azote dans les films déposés à haute température. Les concentrations sont données dans le tableau suivant :

TABLEAU 20 – CONCENTRATION MOYENNE DES FILMS

Echantillon	%at La	%at Fe	%at O	%at N	%at C	%at H
21/7/7 a	14,0	20,6	61,3	1,37	0,99	1,80
21/1/7 r	14,8	25,1	57,8	1,04	0,78	0,52
21/1/6 a	18,3	17,2	52,2	7,61	3,16	1,51

<sup>a</sup> : Proposal déposé et accepté auprès de l'Ion Beam Center de l'Helmholtz Zentrum Dresden Rossendorf.

<b>21/1/6 r</b>	17,7	14,7	56,2	1,62	2,88	6,89
<b>21/1/6 - 700°C</b>	19,4	22,5	55,7	1,52	0,79	0,04
<b>21/1/6 - 750°C</b>	20,1	19,6	59,0	1,04	0,31	0,07
<b>21/1/6 - 800°C</b>	18,8	21,5	57,6	1,40	0,68	0,06
<b>21/1/6 - 800°C recuit</b>	18,7	19,8	59,4	1,37	0,70	0,04

Ces mesures montrent tout d'abord une pollution des échantillons en carbone et hydrogène, avec des teneurs élevées notamment pour l'échantillon 21/1/6 recuit. La pollution au carbone peut provenir d'éventuelles remontées d'huile du système de pompage pendant le dépôt, tandis que la présence d'hydrogène est attribuée à de l'eau (adsorbée par les cibles et/ou la paroi). L'absence d'hydrogène sur les dépôts à haute température semble confirmer cette hypothèse (l'hydrogène est désorbé lors du chauffage).

Les mesures SIMS effectuées dans le précédent chapitre sont confirmées par ces mesures quantitatives : le dépôt amorphe 21/1/6 a contient beaucoup plus d'azote que le dépôt 21/1/7 a. Le déficit d'oxygène sur cet échantillon 21/1/6 a semble indiquer que l'azote est présent majoritairement en substitution, car la teneur en oxygène diminue (Tableau 20, ligne 3). En effet, si l'azote était en insertion, le déficit devrait être observé sur les cations. Le recuit sur l'échantillon 21/1/6 donne lieu à un relargage important de l'azote, ainsi qu'à une oxydation du film, tandis que le film 21/7/7 voit sa teneur en oxygène diminuer (de 61,3 à 57,8%). Les mesures SIMS sont de nouveau confirmées, avec une sur-stœchiométrie en anion lorsque le débit excède 7 sccm de gaz réactif ( $O_2+N_2$ ).

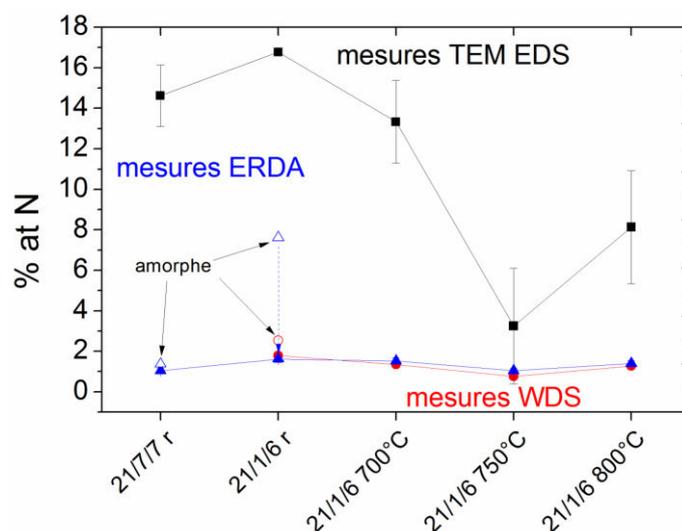
De plus, tous les échantillons cristallisés (21/7/7 r, 21/1/6 r, 21/1/6 - 700°C, 21/1/6 - 750°C, et 21/1/6 - 800°C) présentent une teneur en azote similaire, de l'ordre de 1-1,5%. Il doit donc exister une quantité « *limite* » où l'azote reste stable. L'utilisation d'un dépôt en température aurait pu permettre de stabiliser un état métastable. En effet, l'utilisation de conditions de synthèse hors équilibre, permet d'obtenir des phases métastables. Dans notre cas, nous espérons pouvoir stabiliser une plus grande teneur en azote mais l'utilisation du PS chauffant tend finalement à ramener le système vers un état d'équilibre, sans améliorer la teneur en azote. Enfin, l'azote présent dans les films déposés en température semble être relativement stable ; la teneur en azote n'étant pas affectée lors d'un recuit à 600°C. Par contre, une légère oxydation s'opère, avec un gain d'oxygène de l'ordre de 2%.

## II.4. CONCLUSION

Diverses méthodes de quantification ont été utilisées sur nos dépôts d'oxynitrides, avec des quantifications par mesures TEM-EDS, WDS et ERDA. La Figure 90 récapitule l'ensemble des mesures en fonction des méthodes utilisées. Les mesures ERDA donnent les meilleurs résultats,

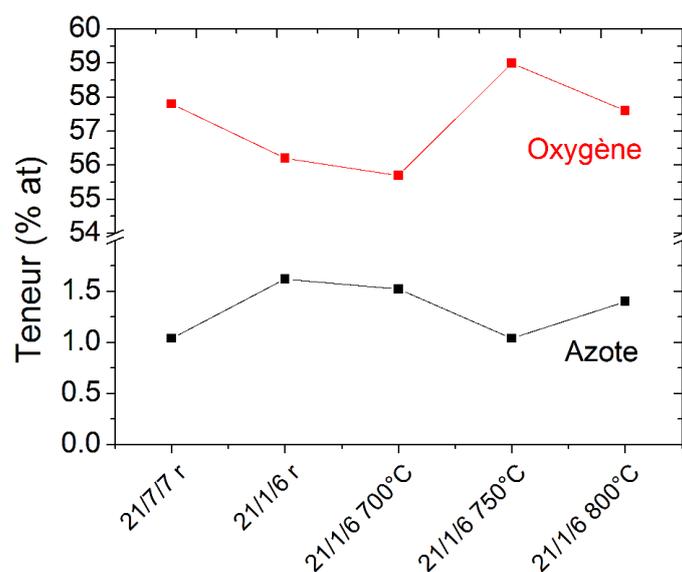
et celles-ci sont en bon accord avec les mesures WDS, qui sont plus faciles à mettre en place au laboratoire.

FIGURE 90 – RECAPITULATIF DES MESURES DE QUANTIFICATION DE L'AZOTE



Les films cristallisés possèdent donc une teneur similaire en azote, et la teneur en oxygène s'éloigne légèrement de la stœchiométrie, mais ne suit pas une tendance particulière (Figure 91). Toutefois, nous continuerons à présenter les résultats par « *ordre de conditions de dépôts* », (soit l'ordre 21/7/7, 21/1/6, 21/1/6 en température) plutôt qu'en fonction de la teneur en azote car cette présentation représente une certaine évolution de l'activité de plus en plus importante de l'azote (changement des débits de gaz de 21/7/7 vers 21/6/1, puis augmentation de la température de dépôt).

FIGURE 91 – TENEUR EN AZOTE ET OXYGENE DES FILMS A PARTIR DES MESURES ERDA



### III. CARACTERISATION STRUCTURALE – DRX

Suite à ces mesures de quantification, des mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur la série d'échantillons oxynitrides et comparées à l'oxyde  $\text{LaFeO}_3$ . Les diffractogrammes (Figure 92) montrent une forte texturation pour les dépôts en température, ainsi qu'un dédoublement de pics. Le pic de diffraction initialement présent à  $67,5^\circ$  pour le film 21/7/0 correspondant aux plans (202) et (404), est dédoublé en deux contributions à  $66,7$  et  $67,8^\circ$ . Ce dédoublement est similaire à celui observé lors de la substitution du lanthane par d'autres Terres Rares plus petites comme le samarium (voir Chapitre 3 - III.1), et est signe d'un changement des paramètres de maille (augmentation de l'orthorhombicité de la maille).

FIGURE 92 – MESURES DRX SUR ECHANTILLONS OXYNITRIDES

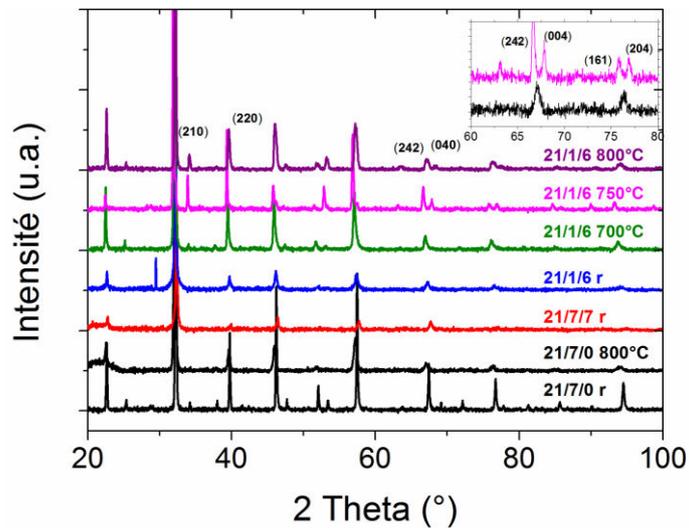
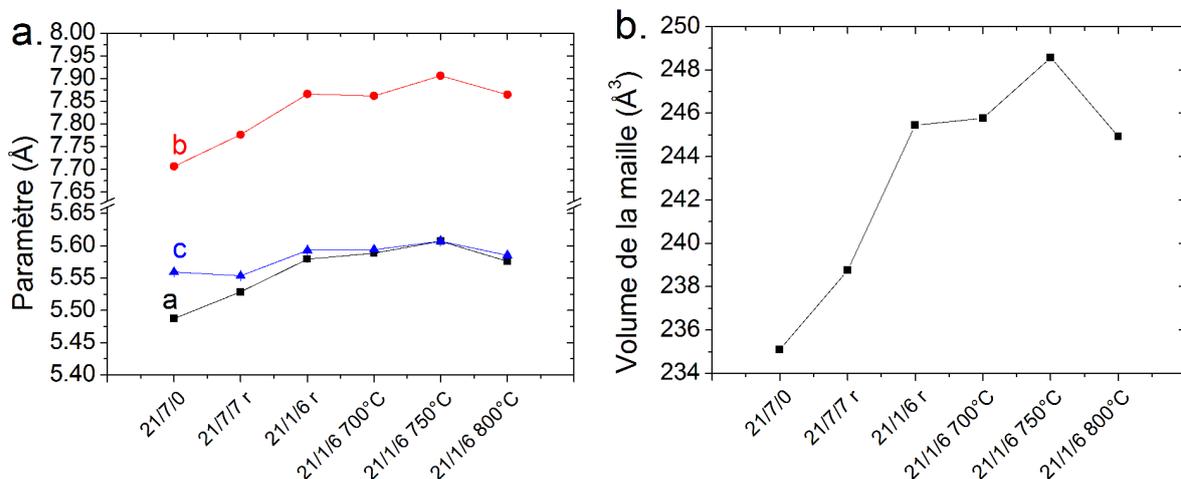


FIGURE 93 – ÉVOLUTION DES PARAMETRES DE MAILLE APRES AFFINEMENT (A.) ET DU VOLUME DE LA MAILLE (B.) EN FONCTION DES CONDITIONS DE DEPOTS



Un affinement des paramètres de maille a été réalisé (*profile matching*) via le programme FullProf. Les paramètres de maille a, b et c augmentent lors du changement d'atmosphère de dépôt (Figure 93.a), avec une augmentation de l'ordre de 2% entre des dépôts 21/7/0 r et 21/1/6 en température. Afin de visualiser au mieux cette tendance, nous avons représenté le volume de la maille en fonction des conditions de dépôts (Figure 93.b), indiquant ainsi un gonflement de la maille, d'environ 4%. L'erreur relative sur la valeur du volume est de 0,003 Å.

Ce gonflement de la maille par rapport à l'oxyde est également observé par Gallego et al.<sup>87</sup> sur des composés similaires, mais de bien plus faible amplitude (variation de volume de l'ordre de 0,5%). Logvinovich et al.<sup>151</sup> observent également une augmentation du paramètre de maille sur le composé  $\text{SrMoO}_{3-x}\text{N}_x$  avec une élévation de la teneur en azote de 1 à 1,3 %. Deux effets entreraient en jeu : l'incorporation de l'ion  $\text{N}^{3-}$  de plus grand rayon ionique (1,32 Å) par rapport à l'ion  $\text{O}^{2-}$  (1,26 Å) entraînerait une augmentation directe des paramètres de maille, tandis que le dopage à l'azote conduirait dans le même temps à une oxydation des ions  $\text{Mo}^{4+}$  (0,79 Å) en  $\text{Mo}^{5+}$  (0,75 Å) et  $\text{Mo}^{6+}$  (0,73 Å) associée au contraire à une possible diminution des paramètres de maille. Le premier effet semble être dominant. Dans notre cas, une variation du degré d'oxydation est envisageable, mais non observée<sup>a</sup>, le premier effet devrait donc être majoritaire. Nous pouvons donc vraisemblablement attribuer le gonflement de la maille à la substitution de l'oxygène par l'azote, en accord avec les mesures de quantification.

#### IV. CARACTERISATION ELECTRIQUE

Des mesures de résistivité ont été réalisées sur des films 21/1/6 r et 21/7/0 – 750°C (Figure 94). Du fait de la trop grande épaisseur des films initialement synthétisés, les mesures de résistivité n'ont pas pu être réalisées sur les films utilisés pour les autres caractérisations (la tension entre les pointes est trop faible pour être mesurée). Seul le film 21/1/6 750°C a été synthétisé de nouveau avec une épaisseur beaucoup plus faible (120 nm) pour pouvoir réaliser ces mesures. Il en est de même pour le film d'oxyde 21/7/0, où un film fin a été réalisé. Les mesures 4 pointes ont été réalisées avec un très faible courant (0,1µA), du fait de la grande résistivité des films, et sur une plage de températures réduite (pour éviter le relargage d'azote à partir de 350-400°C).

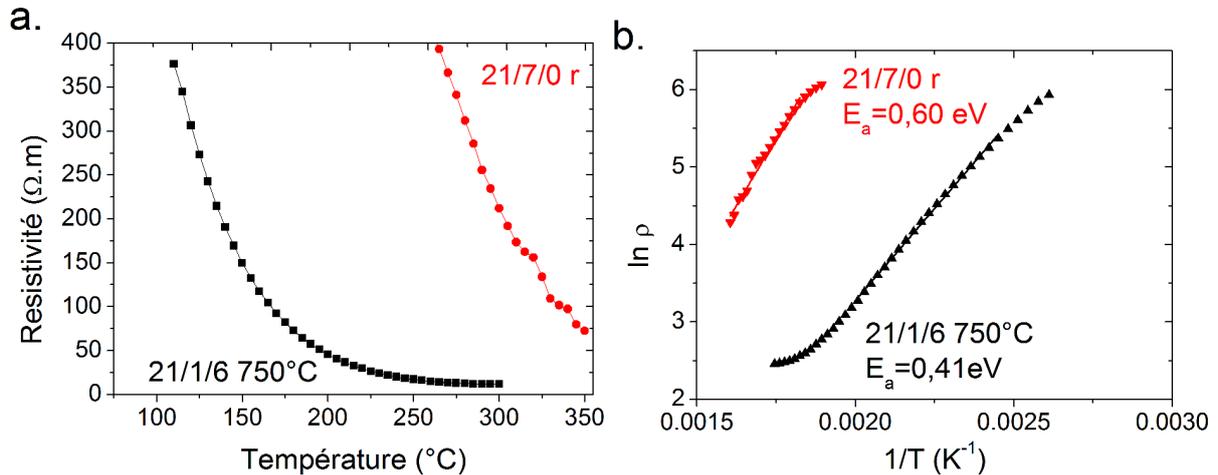
Notons qu'il s'agit de mesures différentes pour l'oxyde que celles présentées dans le chapitre 3, l'échantillon étant déposé à  $T_{\text{ambiante}}$  dans le cas que nous sommes en train d'étudier. L'énergie d'activation des mécanismes de conduction a été déterminée en ajustant les courbes selon une

---

<sup>a</sup> : des mesures par XPS, UPS et Mössbauer ont tenté de mettre en évidence la présence de  $\text{Fe}^{4+}$ , sans succès.

loi d'Arrhenius. Ce choix est évidemment opposable car cette relation s'applique normalement pour un régime intrinsèque, et donc à haute température (voir Chapitre 3). Cependant, le but étant de comparer qualitativement les comportements de l'oxyde et de l'oxynitride, nous gardons donc cette relation.

FIGURE 94 – MESURE DE RESISTIVITE SUR LES FILMS 21/7/0 R ET 21/1/6 (A.) ET LINEARISATION (B.)



Les énergies d'activation obtenues sont de 0,60 et 0,41 eV pour l'oxyde et l'oxynitride respectivement. Notons que l'énergie d'activation de l'oxyde est différente de celle obtenue dans le chapitre 3 (0,60 eV contre 1,78eV), du fait de la plage de températures différente considérée. Le dopage à l'azote induit donc une forte diminution de la résistivité, ainsi qu'une légère baisse de l'énergie d'activation des mécanismes de conduction. Cette diminution de la résistivité est reportée dans la littérature<sup>90,148</sup> et attribuée à la présence de lacunes d'oxygène. Or celles-ci peuvent provenir de la synthèse de l'oxyde, mais également du fait du dopage (la création de lacunes est un des moyens de conserver l'électroneutralité). Les lacunes d'oxygène génèrent des états localisés dans le gap, en dessous de la bande de conduction qui peuvent être considérés comme des sites donneurs d'électrons, suivant les mécanismes suivants proposés par Lee<sup>152</sup> :



Les électrons ainsi générés par la création de ces lacunes peuvent donc passer dans la bande de conduction et entraîner une conduction électronique, abaissant ainsi la résistivité des films.

## V. CARACTERISATION OPTIQUE

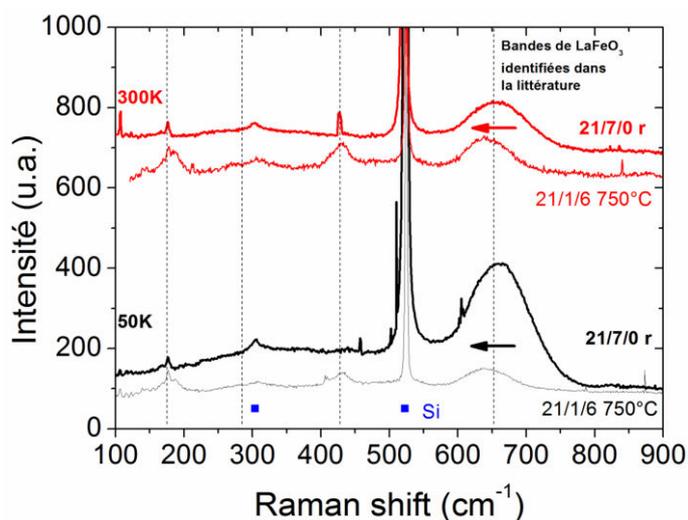
### V.1. RAMAN

Les mesures par spectroscopie Raman étant très sensibles à la composition, c'est une technique fortement utile pour visualiser l'influence de l'azote. Des mesures Raman ont donc été réalisées

sur les échantillons 21/7/0 et 21/1/6 750°C à basse température (50K) ainsi qu'à température ambiante, à partir d'un laser vert (532 nm) et sont présentées sur la Figure 95. La littérature fait état de plusieurs bandes de diffusion<sup>45,153-156</sup>, identifiées sur le spectre, plutôt en bon accord avec nos spectres expérimentaux. La principale influence de l'azote est visible sur la bande située autour de 650 cm<sup>-1</sup>, qui est décalée de 660 à 640 cm<sup>-1</sup>. Cette bande est liée au sous-réseau anionique<sup>87</sup>, et le décalage de cette bande semble donc indiquer une modification de ce sous-réseau, en accord avec une éventuelle substitution de l'oxygène par l'azote.

Notons que des mesures Raman<sup>157,158</sup> sur des oxynitrides perovskites ont permis de mettre en évidence une rétention d'azote sous la forme N<sub>2</sub>, avec l'apparition d'un mode de vibration vers 2330cm<sup>-1</sup>, attribué à la formation de liaisons  $M - N \equiv N - M$ . Nous avons donc sondé toute la série d'oxynitrides sur une gamme 2030-2460 cm<sup>-1</sup>, mais aucun mode n'a pu être observé.

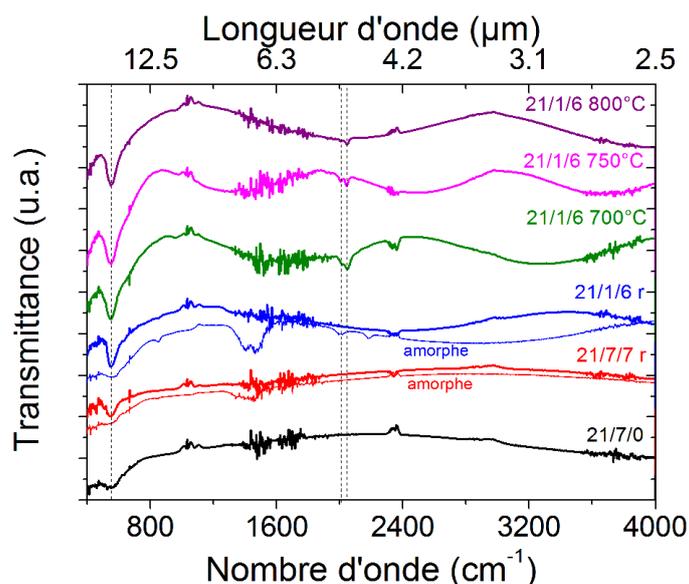
FIGURE 95 – MESURE RAMAN SUR ECHANTILLON 21/7/0 ET 21/1/6 750°C A 50 ET 300K



## V.2. FTIR

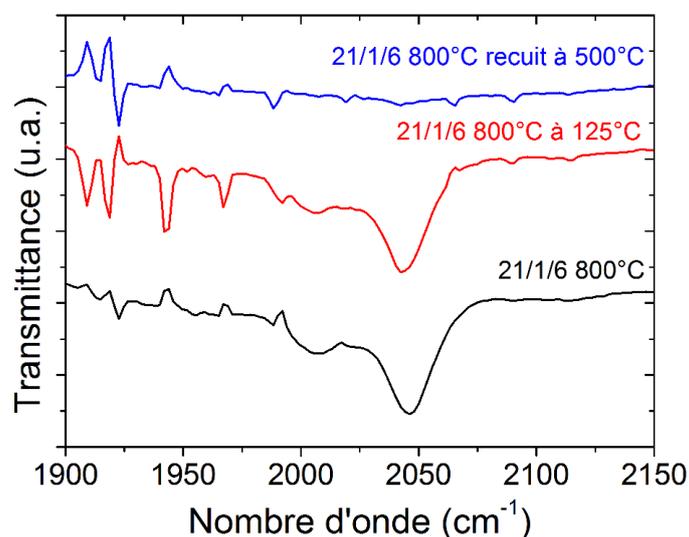
Pour compléter les mesures Raman, des mesures de spectroscopie infrarouge ont été réalisées dans la gamme spectrale 400-4000 cm<sup>-1</sup> (2,5-25μm), et sont présentées sur la Figure 96. Le mode de vibration d'élongation Fe-O dans l'octaèdre de la pérovskite (mode vers 555 cm<sup>-1</sup>, 18μm) est bien visible sur les échantillons cristallisés, et légèrement visible sur les échantillons amorphes, signe que les octaèdres se sont partiellement formés pendant le dépôt. Sur les dépôts 21/1/6 à haute température, nous observons la présence d'un mode avec deux pics vers 2005 et 2040 cm<sup>-1</sup>. Ce mode est également visible sur l'échantillon 21/1/6 amorphe uniquement, mais pas sur l'échantillon 21/7/7.

FIGURE 96 – SPECTRES FTIR EN FONCTION DES DIFFERENTES CONDITIONS DE DEPOT



Afin de vérifier que ce mode est bien propre à l'échantillon et non à une éventuelle pollution adsorbée, nous avons réalisé une mesure sur l'échantillon 21/1/6 800°C à 125°C, et également après recuit (Figure 97). A 125°C, le mode est toujours bien présent, excluant toute pollution, et disparaît lors d'un recuit.

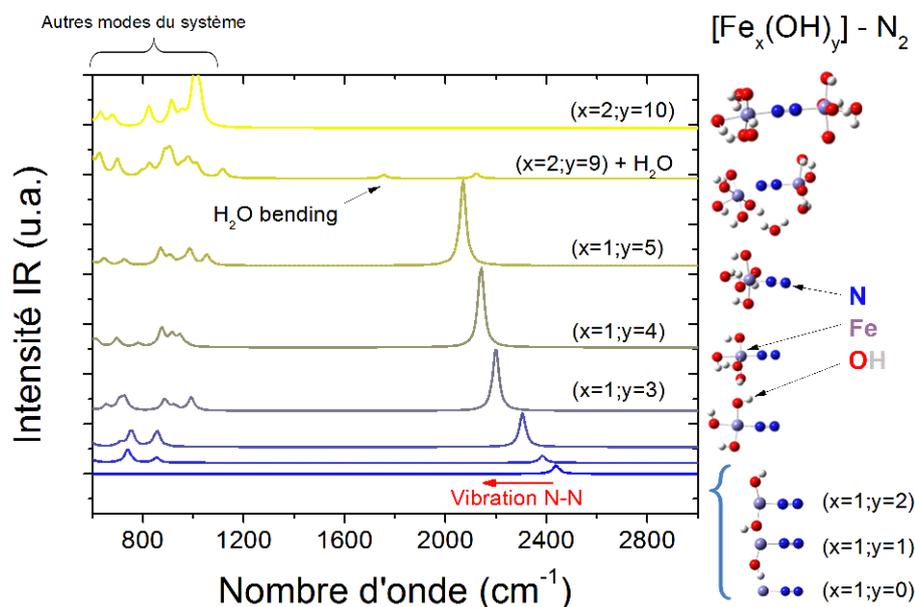
FIGURE 97 – DETAIL DU SPECTRE FTIR DE L'ÉCHANTILLON 21/1/6 BRUT DE DEPOT, A 125°C ET APRES RECUIT



Nous attribuons donc ce mode à  $2040\text{ cm}^{-1}$  à la présence d'azote, puisque celui-ci n'étant pas stable à haute température, son relargage (partiel) entraîne la disparition de ce mode. Au vu de la fréquence de vibration, nous avons exclu les vibrations de double liaisons O=O, de liaisons Si-N, Fe-O, Fe-N, ..., la gamme de fréquences correspond plutôt à des liaisons du type N=N (double liaisons). La bibliographie <sup>159</sup> fait état d'une vibration à une fréquence similaire de l'ion azoture

$N_3^-$  (et non  $N_3^{3-}$ ), mais il est difficilement concevable d'observer un tel ion dans notre cas, du fait de sa grande instabilité.

FIGURE 98 – SPECTRES IR CALCULÉS POUR DIFFÉRENTS SYSTÈMES  $[Fe_x(OH)_y]-N_2$



Afin de confirmer et d'attribuer ce mode de vibration, nos confrères du LCPME ont réalisé des calculs de spectres FTIR en modélisant plusieurs systèmes similaires à la pérovskite, en incluant de l'azote, soit les systèmes  $[Fe_x(OH)_y]-N_2$  (Figure 98). Initialement, le système Fe-N=N est modélisé, sur lequel s'ajoute des groupements OH autour du fer jusqu'à former l'octaèdre. Les groupements OH sont utilisés à la place d'un atome d'oxygène pour modéliser au mieux la liaison, l'hydrogène permettant d'éviter un doublet non-liant, tout en influençant que très peu les autres liaisons. Le mode de vibration de la liaison N=N se situe vers  $2400\text{ cm}^{-1}$ , et se trouve décalé vers les plus faibles nombres d'ondes lors de la « formation de la cage octaédrique » de la pérovskite, jusqu'à  $2068\text{ cm}^{-1}$ . Le système  $[Fe_2(OH)_{10}]-N_2$  représente le mieux la pérovskite, mais du fait de la symétrie, le mode sort avec une trop faible intensité pour être visible. Pour pallier ce problème, nous avons modélisé un système  $[Fe_2(OH)_9]-N_2$  en rajoutant un groupement  $H_2O$  pour maintenir un angle entre deux octaèdres, engendrant une liaison vers  $2121\text{ cm}^{-1}$ . Les valeurs sont légèrement éloignées de celles obtenues expérimentalement, mais cette modélisation reste assez grossière, et est donc sujette à des variations de fréquence sur la position du mode.

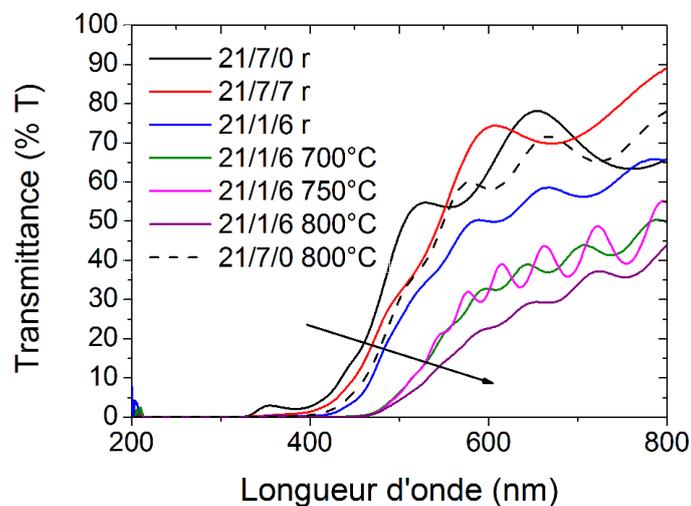
Malgré tout, cette modélisation va aussi dans le sens de l'attribution du mode de vibration à l'azote sous forme  $N_2$ . Ceci a été observé en Raman<sup>157,158</sup>, mais la littérature ne fait pas mention de mode similaire en IR. Notons qu'une liaison  $N_2$  est normalement symétrique et donc le mode doit être inactif en IR. La présence de ce mode dans notre cas indique forcément une liaison non

symétrique (angle déviant de 180° entre deux octaèdres). Il est possible d'imaginer la présence de ces octaèdres contenant cette liaison, impliquant une augmentation des paramètres de maille.

### V.3. UV-VISIBLE

Des mesures de transmittance ont été réalisées sur la série d'échantillons oxynitrures et comparées aux oxydes 21/7/0 r et 21/7/0 800°C (Figure 99). Le front d'absorption subit un décalage de plus en plus prononcé avec le changement d'atmosphère, les dépôts 21/1/6 en température montrant le front d'absorption le plus décalé.

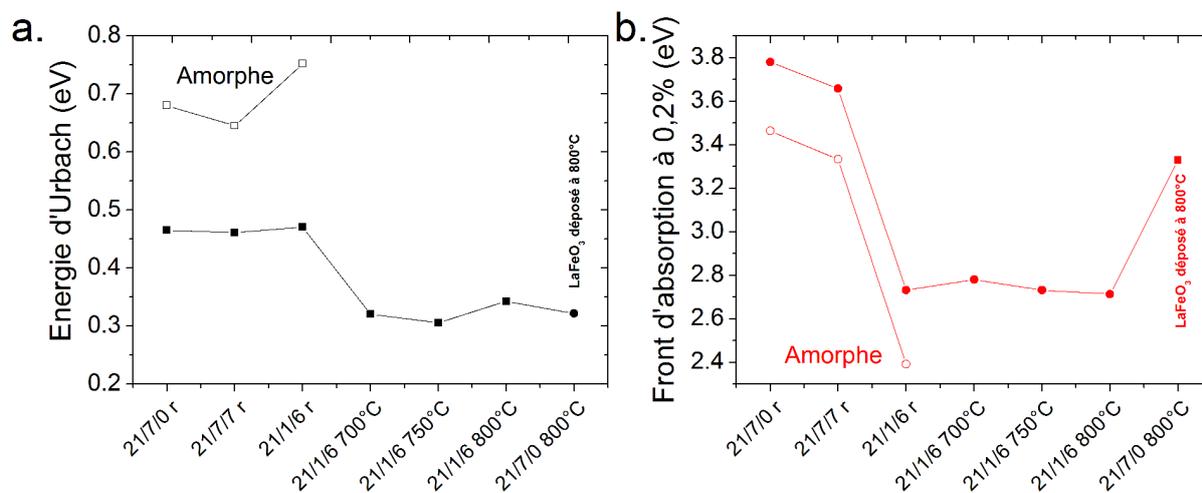
FIGURE 99 – EVOLUTION DE LA TRANSMITTANCE EN FONCTION DES CONDITIONS DE DEPOTS POUR DES FILMS D'ÉPAISSEURS SIMILAIRES



Notons que l'utilisation du porte substrat chauffant engendre un décalage de ce front d'absorption même dans le cas de l'oxyde (courbe continue noire 21/7/0 r et noir pointillée 21/7/0 800°C). Ceci est attribué à la différence d'élaboration et à la qualité des couches : un dépôt amorphe et recuit ne possède pas forcément les mêmes caractéristiques cristallines (morphologie, modification des distances interatomiques, texturation, taille de grains, microstructure, ...) qu'un dépôt cristallisé in situ, ce qui influence donc les propriétés optiques comme le gap. Cette différence de morphologie est observée par microscopie en transmission (voir VI. et Figure 102). Le fort décalage du front d'absorption des dépôts 21/1/6 en température provient donc de deux contributions : le dopage à l'azote, mais également la qualité cristalline des films.

Les mesures de transmittance ont également permis de déterminer le *gap* des couches. Comme pour le chapitre précédent, nous utiliserons la valeur de la longueur d'onde à 0,2% de transmittance comme grandeur représentative, plutôt que la valeur réelle du gap (Figure 100.b). L'énergie d'Urbach est également déterminée pour la série d'échantillons (Figure 100.a).

FIGURE 100 – ENERGIE D'URBACH (A.) ET POSITION DU FRONT D'ABSORPTION (B.) EN FONCTION DES CONDITIONS DE DEPOTS



D'après les mesures d'énergie d'Urbach  $E_u$ , les échantillons amorphes 21/7/7 a et 21/7/0 a présentent des valeurs similaires, tandis que l'oxynitride 21/1/6 a présente une valeur légèrement plus élevée (0,75 eV contre 0,68 et 0,64 eV). Ceci indique donc une plus grande quantité de défauts ponctuels dans le gap pour l'échantillon 21/1/6, en accord avec le modèle présenté dans le chapitre précédent. La valeur d' $E_u$  pour les échantillons 21/7/7 a et 21/7/0 a provient majoritairement des défauts liés à l'oxygène, tandis que la valeur obtenue pour l'échantillon 21/1/6 intègre une contribution liée à l'azote. Après recuit, une partie de ces défauts est supprimée, et la valeur de  $E_u$  est identique pour les trois échantillons 21/7/0 r, 21/7/7 r et 21/1/6 r (valeur d'environ 0,46eV). Les défauts ponctuels liés à l'azote ont donc été supprimés lors du recuit. Les échantillons déposés en température présentent une énergie d'Urbach plus faible, mais également similaire à celle de l'oxyde déposé en température (21/7/0 800°C), avec une valeur d' $E_u$  d'environ 0,32eV. Nous pouvons donc affirmer que les dépôts en température ne génèrent pas de défauts ponctuels liés à l'azote.

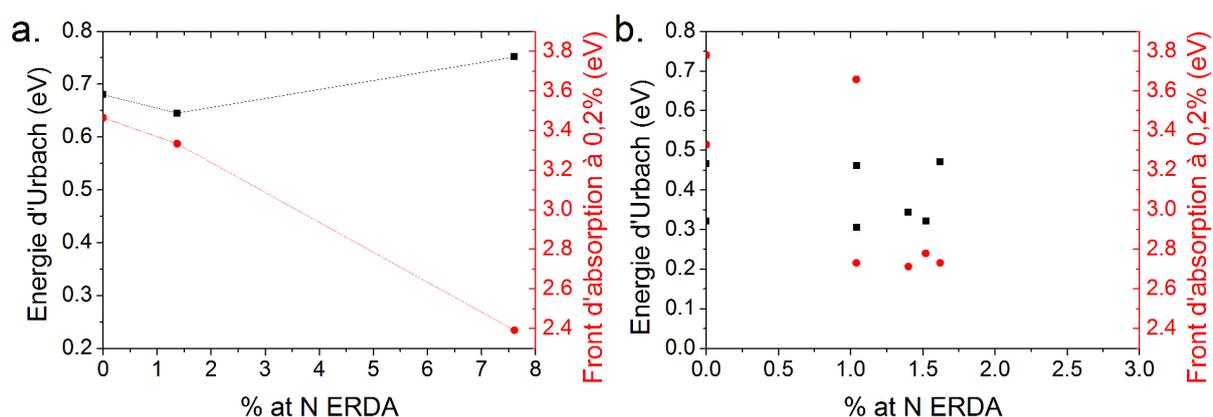
Les mesures de front d'absorption (Figure 100.b) montrent tout d'abord une augmentation du gap lors du recuit des échantillons amorphes. La différence  $\Delta E$  avant et après recuit est identique (environ 0,14eV) entre l'oxyde 21/7/0 et les deux oxynitrides 21/7/7 et 21/1/6. Cette modification du gap est principalement attribuée à la cristallisation (renormalisation du gap <sup>160,161</sup>), et l'azote n'a donc pas d'influence sur cette valeur  $\Delta E$ . Par contre, les valeurs de gap sont beaucoup plus faibles pour les oxynitrides 21/1/6 et 21/1/6 en température, indiquant donc la présence d'azote *fortement lié* au réseau, et la présence d'orbitales 2pN en haut de la bande de valence. L'oxynitride 21/7/7 présente un gap très similaire à l'oxyde, donc une absence d'état 2pN, résultant d'une présence moindre d'azote *fortement lié*. Les valeurs de front d'absorption

obtenues sont bien inférieures à celle de l'oxyde déposé en température, la diminution du gap est donc nécessairement attribuée à la présence d'azote.

De ces mesures, nous pouvons donc conclure que les défauts ponctuels liés à l'azote, (azote *faiblement lié*), disparaissent dès l'utilisation d'une forte température (recuit ou dépôt *in situ* à haute température), mais la diminution du gap, lié à la présence d'états 2p N, est quant à elle conservée.

Nous avons tracé l'évolution de ces énergies d'Urbach et de front d'absorption en fonction de la quantité d'azote, pour les échantillons amorphes et cristallisés (Figure 101.a et b). Dans le cas des échantillons amorphes, la position du front d'absorption est décalée vers les plus faibles énergies avec l'augmentation de la teneur en azote, et ce décalage suit une tendance linéaire (Figure 101.a). Après recuit, par contre, plus aucune tendance n'est observée, une large dispersion des valeurs de front d'absorption ou d'énergie d'Urbach est obtenue.

**FIGURE 101 – EVOLUTION DE L'ENERGIE D'URBACH ET DU FRONT D'ABSORPTION POUR DES ECHANTILLONS AMORPHES (A.) ET CRISTALLISE (B.) EN FONCTION DE LA TENEUR EN AZOTE**



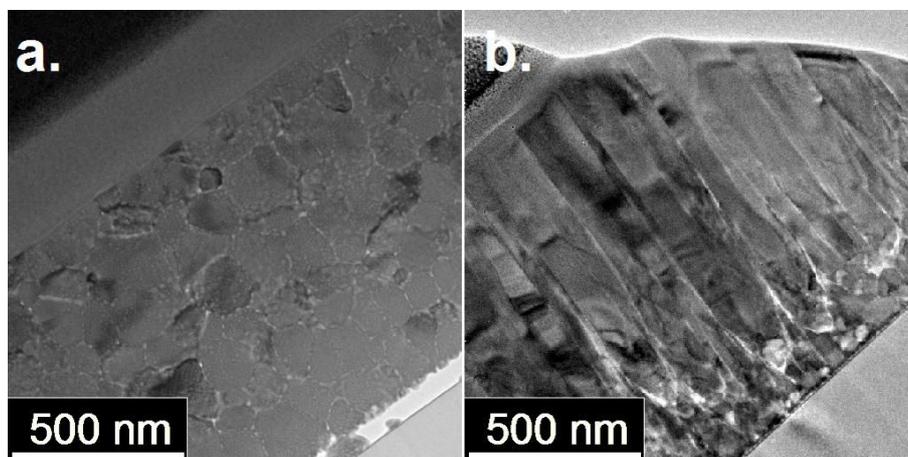
Les échantillons amorphes peuvent être considérés comme un « verre » homogène et dense (pas de joints de grains), dont les propriétés optiques dépendent directement de la composition. Après recuit, ou lors de l'utilisation du chauffage, la microstructure est complètement changée (voir Figure 102.a), avec la présence de grains, de joints de grains, de domaines cristallisés, et les propriétés optiques ne dépendent donc plus uniquement de la composition, mais surtout de la manière dont sont disposés les atomes (mélange biphasé, présence d'éléments aux joints de grains). Ainsi, pour une même teneur en éléments (azote, oxygène, fer et lanthane), les propriétés optiques peuvent différer : pour une même teneur globale dans deux échantillons, l'azote n'est pas présent aux mêmes endroits (joints de grains, substitution) et les propriétés optiques résultantes sont donc différentes. Ceci permet d'expliquer l'absence de corrélation entre les propriétés et la teneur globale en azote, du fait de la différence de localisation de l'azote.

## VI. DISCUSSION ET REVISION DU MODELE SUR LA LOCALISATION DE L'AZOTE

D'après ces dernières mesures, il semblerait donc que l'azote soit présent sous deux formes différentes. Le changement progressif des conditions de dépôt entraîne un décalage des propriétés bien que la teneur en azote reste presque identique. De ces observations, nous avons revu le modèle initialement proposé, en incluant les dépôts en température (Figure 103). Les variations de gap sont dues à la présence d'orbitales  $2pN$ , du fait de la présence d'azote *dans la maille*, ou *fortement lié*, tandis que les états dans le gap, disparaissant en partie lors du recuit ou de dépôts en température, sont liés à la présence d'oxygène et d'azote *faiblement lié*. Lors du changement de conditions de 21/7/0 amorphe + recuit à 21/7/0 en température, le nombre de défauts diminue, et  $E_u$  est plus faible. Lorsque l'on passe de 21/1/6 amorphe + recuit à 21/1/6 en température,  $E_u$  et  $E_g$  diminue, donc il y a moins de défauts. Pourtant la teneur en azote est la même, donc il y a nécessairement plus d'azote *fortement lié*.

Afin d'appuyer ce raisonnement, nous avons observé deux échantillons 21/1/6r et 21/1/6 800°C en microscopie en transmission (échantillons préparés en lames FIB), les deux micrographies sont présentées sur la Figure 102.

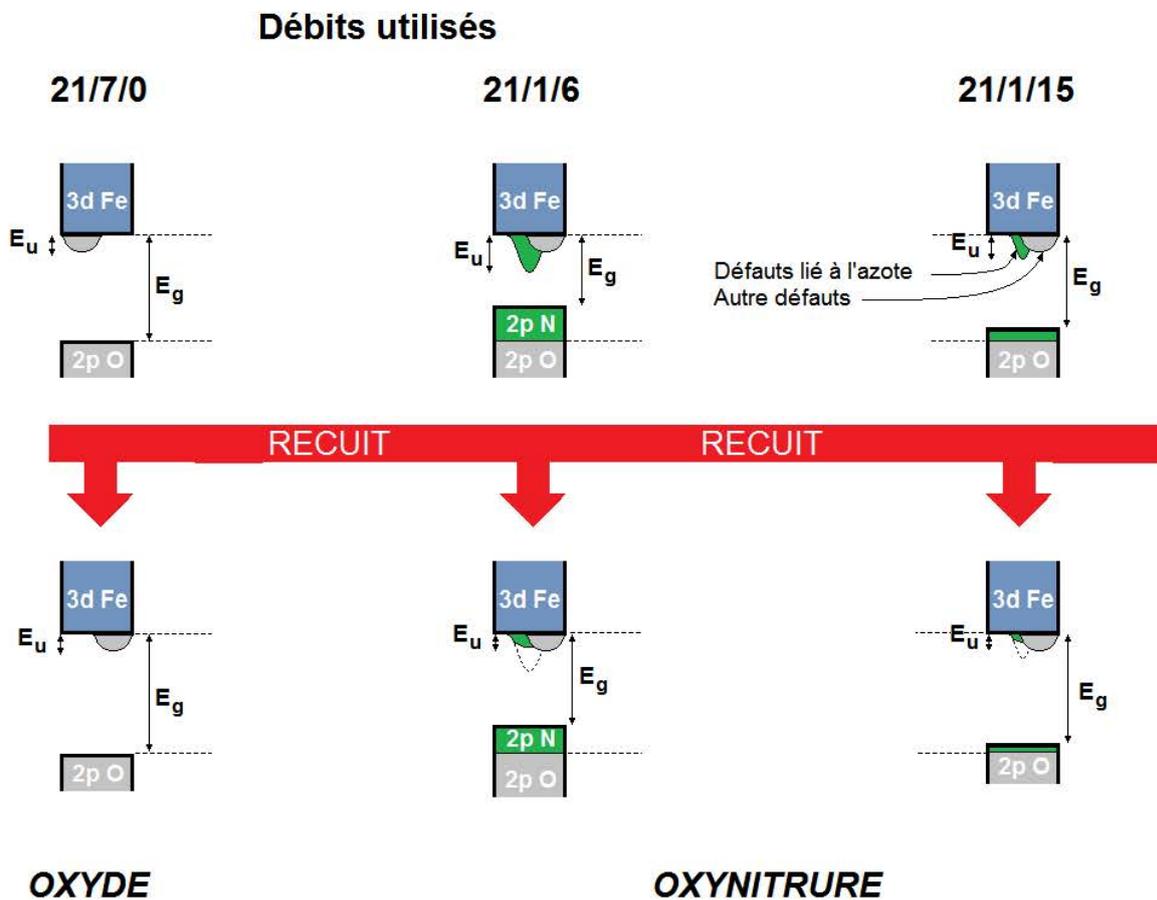
FIGURE 102 – OBSERVATION MET SUR ECHANTILLONS 21/1/6 R (A.) ET 21/1/6 750°C (B.)



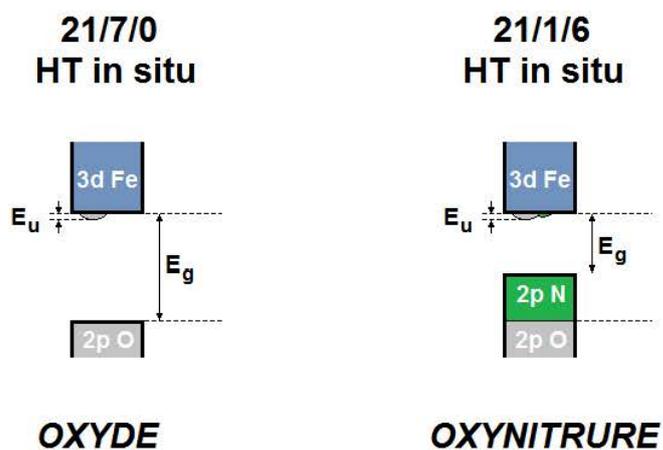
L'échantillon amorphe puis recuit présente une microstructure équiaxe avec des cristallites, de l'ordre de 100 nm, tandis que les dépôts à haute température montrent des grains colonnaires denses avec peu d'espacement entre les colonnes de diamètre variable et dont la hauteur correspond à l'épaisseur du film mince (1 $\mu$ m). L'échantillon amorphe suivi du recuit présente une plus grande quantité de joints de grains, or ceux-ci pourraient être le lieu de localisation de l'azote *faiblement lié*. Ainsi, pour une même teneur globale, l'azote pourrait être distribué en différents endroits (*faiblement* ou *fortement lié*), à l'origine du changement de propriétés.

FIGURE 103 – MODELE DU DOPAGE A L'AZOTE POUR DES DEPOTS AMORPHE ET RECUIT (A.) ET CRISTALLISES *IN SITU* (B.)

a. Dépôt amorphe + recuit



b. Dépôt en température



Afin de vérifier ces deux localisations possibles de l'azote, nous avons effectué des cartographies par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS mapping). Ce type de mesure permet une cartographie élémentaire à très faible échelle. Nous avons réalisé trois cartographies (rectangle rouge) à trois endroits différents en sélectionnant l'azote, le lanthane et le fer sur un échantillon 21/1/6 800°C. Les zones étudiées concernent l'interface en deux endroits (Figure 104 et Figure 105) ainsi qu'aux colonnes (Figure 106).

FIGURE 104 – CARTOGRAPHIE EELS N°1, ZONE PROCHE SUBSTRAT A

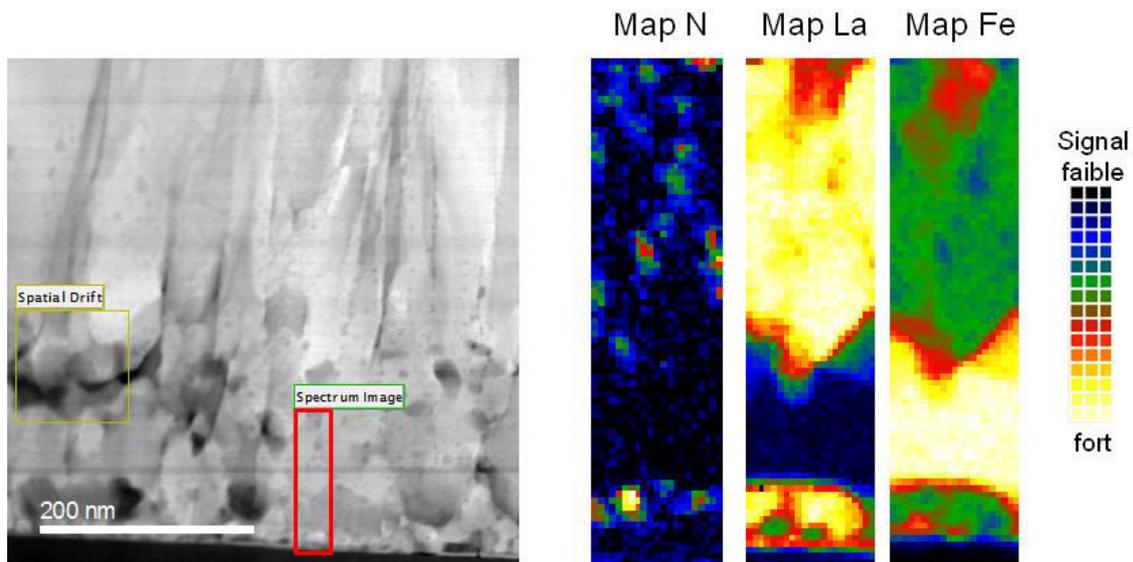
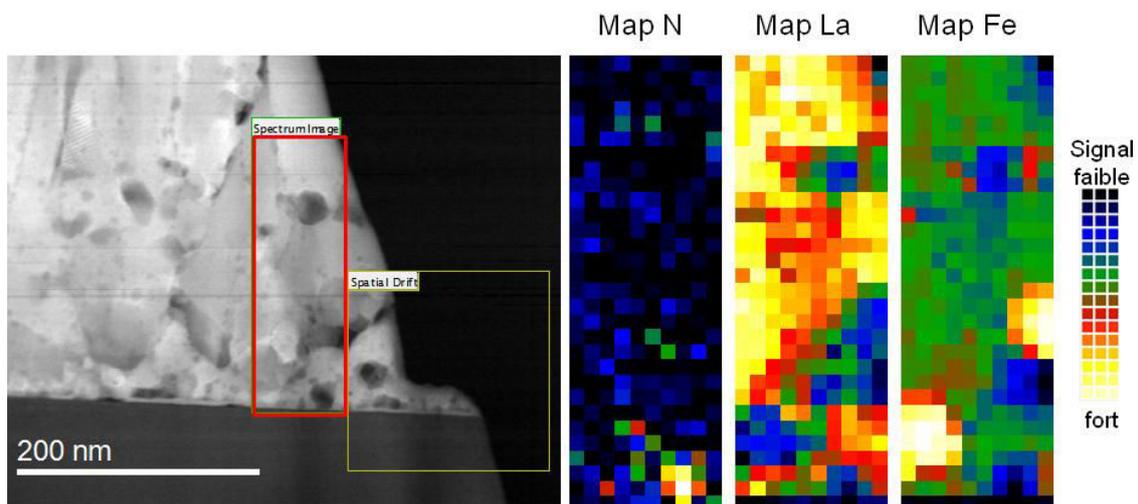


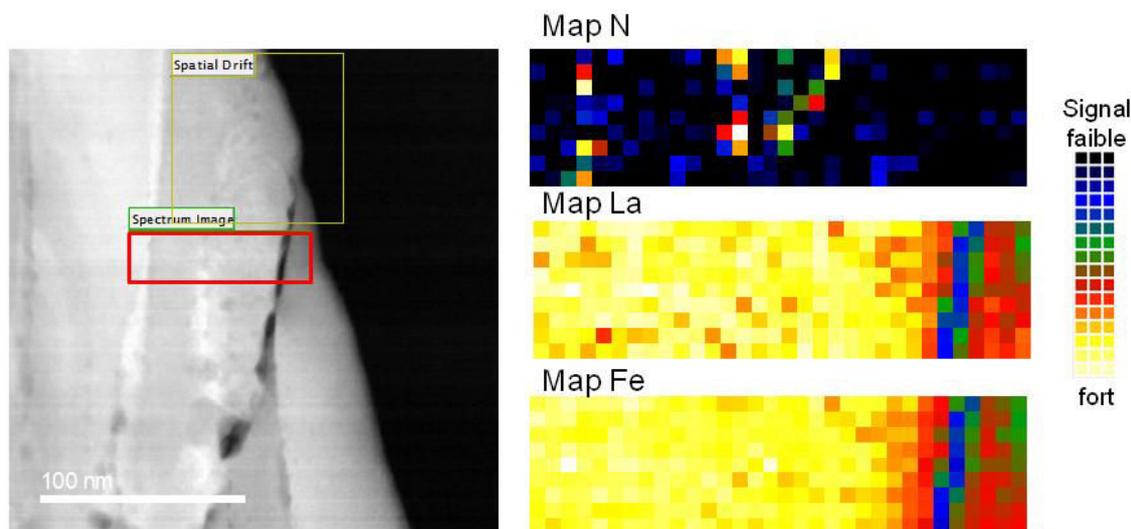
FIGURE 105 – CARTOGRAPHIE EELS N°2, ZONE PROCHE SUBSTRAT B



Près de l'interface, l'azote est visible et localisé sur des petites zones sphériques (Figure 104 et Figure 105) avec parfois un léger déficit en fer, mais également aux niveaux des joints de grains. Nous notons également la présence de zones avec une teneur forte en fer et faible en lanthane,

traduisant vraisemblablement la présence d'oxyde de fer. Sur d'autres cartographies (non présentées ici), nous avons également observé la présence de petites zones d'oxyde de lanthane.

FIGURE 106 – CARTOGRAPHIE EELS N°3, COLONNE ET JOINT DE GRAIN



La cartographie dans la partie centrale du film (Figure 106) indique également la présence d'azote au niveau d'un joint de grains, mais également dans la colonne, tout en ayant une teneur constante en fer et lanthane.

Ces différentes observations montrent donc que l'azote est incorporé à la fois dans les grains avec parfois une légère modification de la teneur en fer, mais également au niveau des joints de grains, ce qui semble donc confirmer l'hypothèse d'incorporation sous deux formes, *faiblement* ou *fortement* liés.

## VII. AUTRES CARACTERISATIONS

L'incorporation d'azote peut entraîner la présence d'ions  $Fe^{4+}$ , des modifications sur les états de l'oxygène et la présence d'état 2pN, que nous avons cherché à sonder. Pour cela, nous avons dans un premier temps réalisé des mesures XPS et UPS. Les mesures XPS ont été réalisées sur une gamme d'énergies de 0 à 1100 eV, dans le but d'observer les états de l'azote et du fer (signal N 1s attendu à 400 eV). Des mesures ont été réalisées sur des échantillons épais, mais des problèmes de charges nous ont amené à synthétiser des films plus fins. Les résultats des mesures XPS réalisées sur les échantillons 21/7/0 et 21/1/6 750°C sont présentés sur la Figure 107.

FIGURE 107 – SPECTRE XPS SUR ECHANTILLON 21/7/0 R ET 21/1/6 750°C, GAMME D'ENERGIE 0-1100 eV

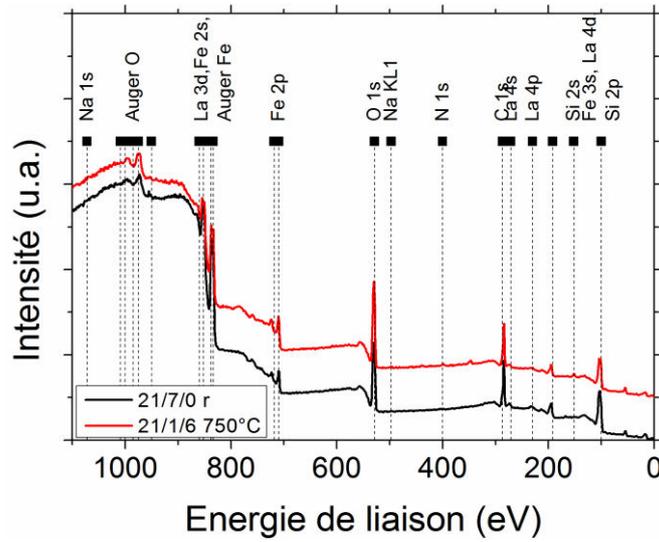
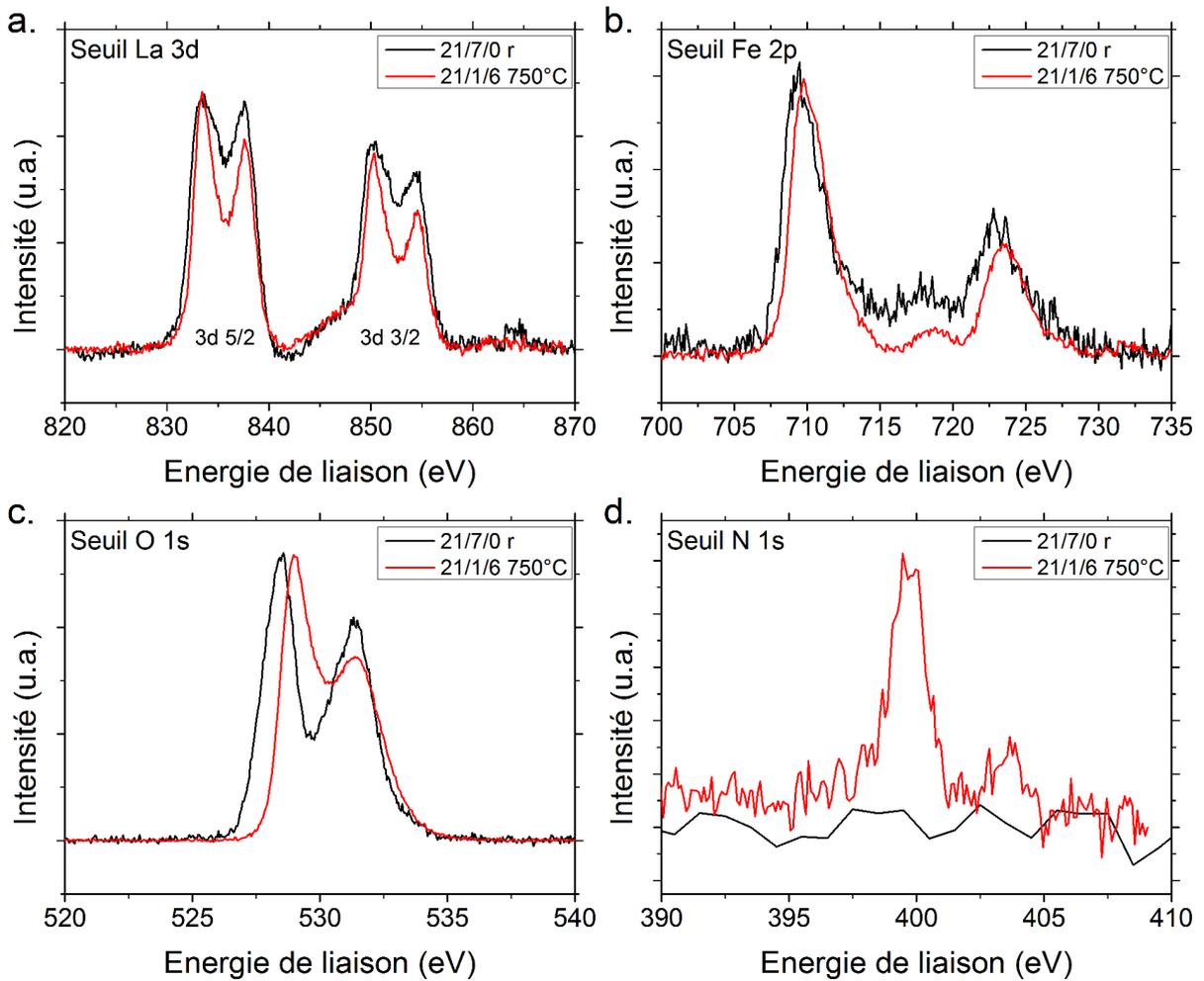


FIGURE 108 – MESURES XPS SUR ECHANTILLONS 21/7/0 R ET 21/1/6 750°C, DETAILS



Notons que les mesures XPS sont réalisées sur l'extrême surface de l'échantillon et que la limite de détection est proche de la teneur en azote de l'échantillon, donc, si une légère oxydation a lieu en surface, le signal de l'azote peut être fortement altéré. Les mesures ont été réalisées avec une meilleure résolution autour des énergies 835, 720, 530 et 400 eV, correspondant aux signaux La 3d, Fe 2p, O 1s et N1s respectivement (Figure 108).

Le seuil de La 3d (Figure 108.a) est décomposé en deux massifs, correspondant au couplage spin-orbite. Chacun de ces massifs peut être décomposé en doublets avec des contributions à 833,4 et 837,6 eV, en accord avec des mesures déjà reportées<sup>162-164</sup>. Une légère différence entre l'oxyde et l'oxynitride est observable, avec un spectre plus large et plus bruité pour l'oxyde, pouvant provenir d'un temps d'acquisition moins long (pas d'influence notable de l'azote).

Le seuil du Fe 2p (Figure 108.b) présente également un doublet correspondant au couplage spin-orbite. Le massif principal est visible à 709,6 eV, également en accord avec la littérature, et attribuable à Fe<sup>3+</sup> ce qui est confirmé par la présence d'un pic satellite visible à 718,4 eV<sup>165</sup>. La position des pics correspondant à Fe<sup>3+</sup> sort à 710,56 et 723,63 eV, tandis que le signal correspondant à Fe<sup>4+</sup> sort à 712,51 et 725,63 eV<sup>166</sup>. De ce fait, seul un léger épaulement sur les deux pics pourrait renseigner la présence de Fe<sup>4+</sup>. Or, il n'y pas de différences significatives entre l'oxyde et l'oxynitride, nous ne pouvons donc pas conclure sur la présence de Fe<sup>4+</sup> via ces mesures.

Les différences les plus importantes entre l'oxyde et l'oxynitride sont visibles sur les seuils O 1s et N 1s (Figure 108.c et d). Le signal de l'azote apparaît clairement à 399,7 eV (signal établi à 399,1 eV par Peng et al.<sup>167</sup> pour la liaison Fe-N) tandis qu'un décalage en énergie et intensité est visible sur l'oxygène. Notons que la littérature fait état de plusieurs origines sur les différentes contributions de signal O 1s. Le pic à 528,5-529,0 eV est attribué à l'oxygène de LaFeO<sub>3</sub>, tandis que le pic à 529,8 eV n'est pas clairement attribué (peut provenir de défauts). Une contribution à 533,2 eV peut également être due à la présence d'eau H<sub>2</sub>O. L'allures des spectres XPS est variable dans la littérature, et nous sommes en accord avec les spectres reportés par Phokha et al. et Feng et al.<sup>168,169</sup>, mais moins avec ceux de Dhinech Kumar et al.<sup>170</sup>.

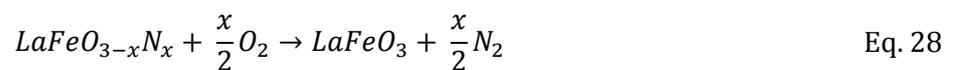
En complément des mesures XPS, des mesures UPS (Spectrométrie Photoélectronique UV) ont été réalisées permettant de déceler un éventuel décalage du niveau de Fermi entre l'oxyde et l'oxynitride. Cependant, des effets de charge importants ont donné lieu à un décalage des spectres, rendant inexploitable les mesures (le décalage du niveau de Fermi serait attribué à tort). Le dépôt de plots d'or sur l'échantillon permettrait de s'affranchir des effets de charges, mais ces manipulations n'ont pas été réalisées par manque de temps et parce que ces mesures ne sont pas réalisées à l'Institut Jean Lamour.

En plus de ces mesures, nous avons tenté des mesures de spectroscopie Mössbauer. La présence de Fe<sup>4+</sup> est visible en spectroscopie Mössbauer – notamment sur les composé SrFeO<sub>3</sub> et La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>FeO<sub>3</sub> – du fait d’un déplacement isométrique (Isomer Shift) différent par rapport à Fe<sup>3+</sup> <sup>171,172</sup>, mais la quantité d’ions Fe<sup>4+</sup> doit être suffisamment importante pour donner lieu à changement significatif du signal. En plus de la trop faible teneur en ions, s’ajoutent les problèmes de mesures : le lanthane est un élément lourd, qui absorbe fortement le signal, et les films sont relativement fins, associé à une source de faible signal. Toutes ces difficultés ont exclu l’obtention de mesures Mössbauer correctes, malgré l’utilisation de configuration en réflexion et transmission, et jusqu’à l’utilisation de temps de comptage très long (jusqu’à trois semaines !).

## VIII. ETUDE DE STABILITE THERMIQUE

### VIII.1. FTIR EN TEMPERATURE

Initialement des mesures par analyse thermogravimétrique avec suivi par spectrométrie de masse ont été envisagées, mais ces mesures n’ont pas donné de résultats probants. Après avoir montré que le mode de vibration vers 2040 cm<sup>-1</sup> était lié à la présence d’azote, et que ce mode disparaissait lors de la chauffe de l’échantillon, nous l’avons utilisé pour caractériser la stabilité thermique des oxynitrides LaFeO<sub>3-x</sub>N<sub>x</sub>. Plusieurs échantillons 21/1/6 750°C ont été synthétisés et analysés en spectroscopie infrarouge à température constante avec plusieurs mesures en fonction du temps. Les mesures ont été réalisées à différentes températures (de 450°C à 580°C), basées sur le même principe que le modèle Johnson Mehl Avrami Kolmogorov utilisé précédemment, mais cette fois nous analysons l’aire d’un pic d’absorption (mode de vibration). A partir de ces mesures d’aire, que nous relierons directement à la concentration en oxynitride (*hypothèse 1*), nous pouvons déterminer une constante de vitesse de la réaction de désorption de l’azote, suivant la réaction suivante (*hypothèse 2*) :



Notons que cette réaction indique un relargage d’azote, mais les mesures de quantification ERDA n’ont pas montré de variation significative de teneur en azote avant et après recuit à 600°C d’un film 21/1/6 800°C. Nous supposons donc que cet azote *change de site* sans pour autant sortir du film (*hypothèse 3 – redistribution de l’azote*). Enfin, cette étude cinétique considère la *désorption d’azote* comme une réaction purement chimique (*hypothèse 4*), nous ne prenons pas en compte d’autres mécanismes qui peuvent se produire (diffusion de l’azote dans le réseau, relargage gazeux, ...), le but étant d’utiliser un modèle simplifié. Malgré ces hypothèses simplificatrices, nous pouvons déterminer une cinétique de *désorption d’azote*. La

réaction proposée est de la forme  $A+B \rightarrow C+D$  et l'expression de l'équation de vitesse est la suivante :

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k \times (a_0 - x)^\alpha \times (b_0 - x)^\beta \quad \text{Eq. 29}$$

Avec  $[A]$  et  $[B]$  les concentrations en  $\text{LaFeO}_{3-x}\text{N}_x$  et  $\text{O}_2$ ,  $k$  la constante de vitesse,  $a_0$  et  $b_0$  les concentrations initiales, et  $\alpha$  et  $\beta$  les ordres partiels de réaction. La quantité initiale d'oxygène étant très grande devant celle de l'oxynitride, et le réactif limitant étant l'oxynitride, nous pouvons faire l'hypothèse  $x \leq a_0 \ll b_0$ , ceci permet de simplifier  $(b_0 - x)^\beta = \text{constante}$  (*hypothèse 5*). Ainsi l'équation précédente se simplifie selon l'Eq. 30 (n l'ordre global de la réaction):

$$\frac{dx}{dt} = k' \times (a_0 - x)^n \quad \text{Eq. 30}$$

$$\frac{1}{(a_0 - x)^n} dx = k' dt \quad \text{Eq. 31}$$

En posant le changement de variable  $c = a_0 - x$ , nous obtenons l'équation cinétique :

$$-\frac{dc}{dt} = k' \times c^n \quad \text{Eq. 32}$$

$$-\frac{dc}{c^n} = k' dt \quad \text{Eq. 33}$$

Qui s'intègre en :

$$\frac{1}{(n-1)} \times \left( \frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right) = k' t \quad \text{Eq. 34}$$

Avec  $c_0$  la concentration initiale « corrigée ». La concentration  $c$  est donc directement liée à celle de  $\text{LaFeO}_{3-x}\text{N}_x$ . Nous supposons également que l'aire du mode de vibration est directement proportionnelle à la concentration en oxynitride (*hypothèse 6*), soit l'hypothèse suivante :

$$c \propto [\text{LaFeO}_{3-x}\text{N}_x] \propto A_{\text{mode de vibration}} \quad \text{Eq. 35}$$

Nous proposons ainsi de tracer l'évolution de l'aire du mode de vibration en fonction du temps, pour différentes températures, de 450 à 580°C (Figure 109.a). Notons que les mesures sont réalisées en transmission (mais présentées en absorption), sur un substrat de silicium. A haute température, la transmittance du silicium diminue ; à la fréquence étudiée (gamme 1960 – 2100  $\text{cm}^{-1}$ ), la transmittance totale chute de 50 % (200°C) à 5% (590°C), ce qui limite fortement le signal et la précision de la mesure à 590°C (Figure 109.b). Néanmoins, le film ne subit pas de diminution de la transmittance avec la température, et la correction (*background*) est réalisée avec un substrat à la même température que le système film+substrat, les mesures restent donc fiables.

FIGURE 109 – EXEMPLE DE LA DIMINUTION DU PIC D'ABSORPTION A 580°C (A.) ET TRANSMITTANCE DU SILICIUM PUR A 2040 CM<sup>-1</sup> (B.)

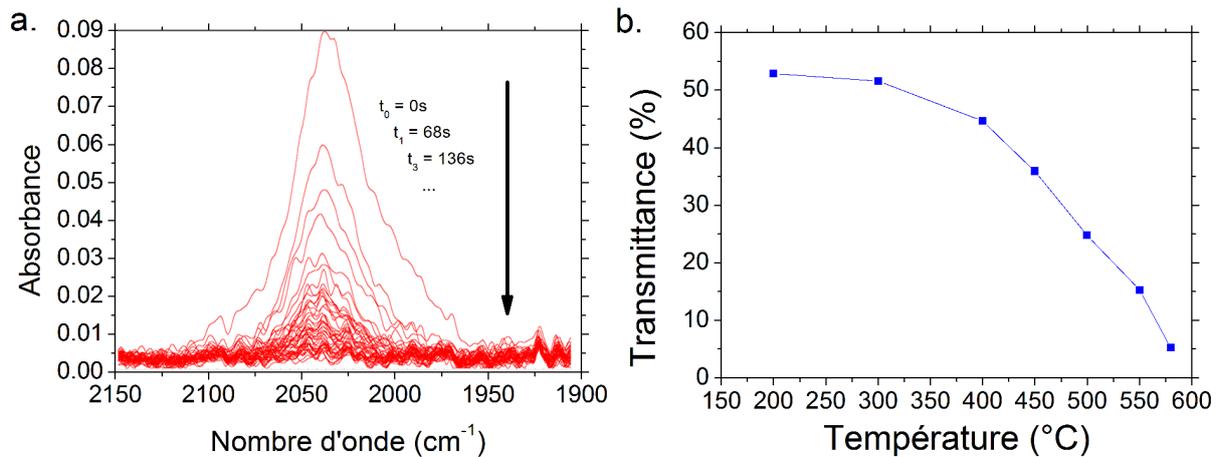
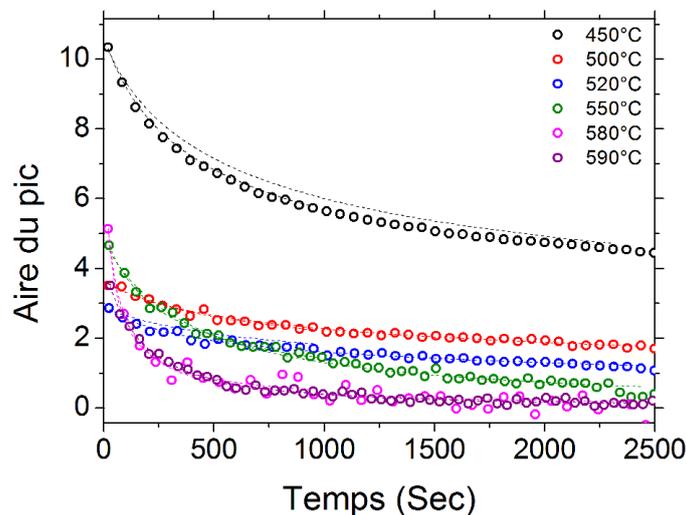


FIGURE 110 – EVOLUTION DE L'AIRES DU PIC D'ABSORPTION EN FONCTION DU TEMPS POUR DIFFERENTES TEMPERATURES



L'évolution de l'aire du pic d'absorption en fonction du temps, pour chaque température, est présentée sur la Figure 110. D'après ces mesures, il est clair que la *désorption de l'azote* suit une loi parabolique : l'augmentation de la température entraîne une diminution du temps nécessaire pour voir la disparition du pic d'absorption. Nous avons ajusté chaque courbe à partir de l'Eq. 34, solution de l'équation de vitesse. Nous avons fixé des contraintes sur  $n$ , et  $c_0$  suivant les conditions suivantes :

- Ordre de la réaction :  $1 \leq n < 4$
- Concentration initiale :  $0 < c_0$

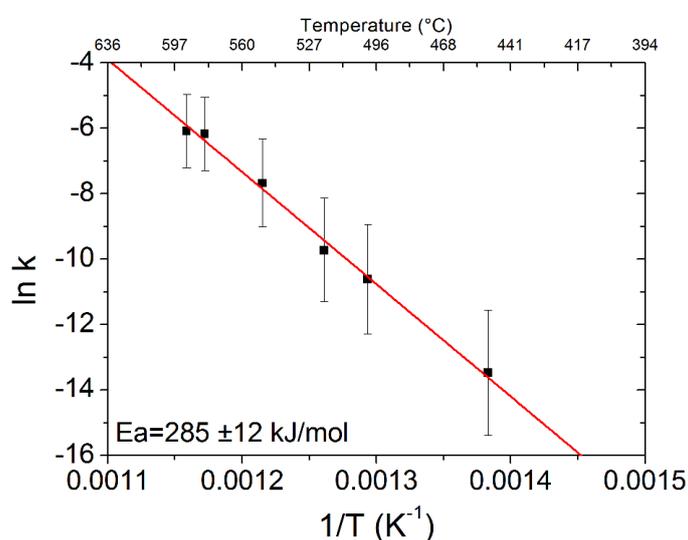
L'ajustement des courbes permet d'obtenir la constante  $k$  pour chaque température, que nous avons calculée sur deux intervalles de temps [0-1000s] et [0-2500s], (Tableau 21), les ajustements étant parfois plus satisfaisants sur l'un ou l'autre des intervalles.

TABLEAU 21 – CONSTANTE DE VITESSE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Température (°C)	Constante de vitesse k (0-1000s)	Constante de vitesse k (0-2500s)	Constante de vitesse k moyenne
450	1,54E-06	1,25E-06	1,40E-06
500	2,72E-05	2,15E-05	2,44E-05
520	4,16E-05	7,74E-05	5,95E-05
550	3,30E-04	5,92E-04	4,61E-04
580	1,80E-03	2,33E-03	2,07E-03
590	2,25E-03	2,25E-03	2,25E-03

A partir de ces constantes, nous pouvons déterminer l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction de désorption de l'azote,  $k$  et  $E_a$  étant reliés par une loi d'Arrhenius. Le tracé de  $\ln k$  en fonction de  $1/T$  permet de déterminer l'énergie d'activation (Figure 111).

FIGURE 111 – DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION PAR LINEARISATION DE K EN FONCTION DE 1/T



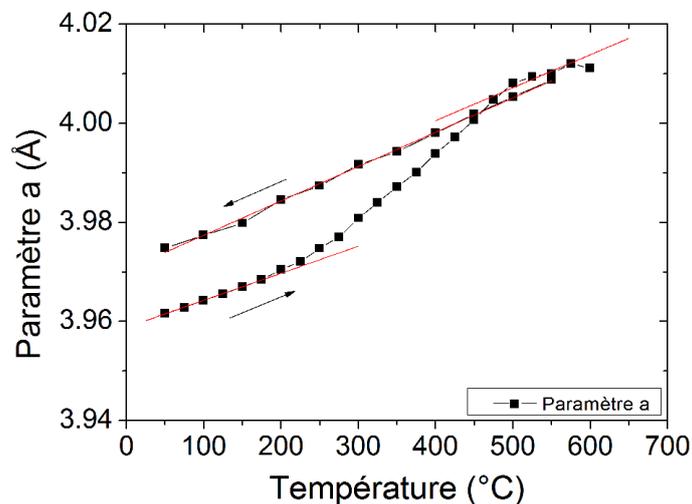
Par cette méthode, nous déterminons une énergie d'activation de  $285 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ( $\pm 12 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Bien que le modèle utilisé soit fortement simplifié et basé sur de nombreuses hypothèses non vérifiables, cette étude permet de réaliser une première approche de la stabilité thermique de  $\text{LaFeO}_{3-x}\text{N}_x$ . Il est difficile de comparer la valeur de l'énergie d'activation que nous avons obtenue car il n'existe pas de mesures similaires sur oxynitrides. Nous pouvons néanmoins citer l'énergie de désorption de l'hydrogène dans le silicium, avec une valeur similaire de  $283 \text{ kJ.mol}^{-1}$  <sup>173</sup>.

## VIII.2. DRX EN TEMPERATURE

En complément des mesures FTIR, nous avons réalisé des mesures DRX. Nous avons précédemment observé que les oxynitrides déposés à haute température montraient un dédoublement de pic associé à un gonflement de maille. Les oxynitrides n'étant pas stables avec

la température, nous pouvons donc postuler un changement irréversible des propriétés structurales. Pour cela, un échantillon 21/1/6 750°C a été caractérisé par diffraction des rayons X, à plusieurs températures. Les mesures ont été réalisées en configuration rasante (8°), de 20 à 70°, de 50 à 600°C par pas de 25°C, puis de 600 à 50°C par pas de 50°C. Chaque diffractogramme a été affiné pour obtenir les paramètres et le volume de la maille. Notons que l'affinement a été réalisé en considérant une structure cubique (Groupe d'espace 221 *Pm-3m*) : la résolution utilisée n'est pas suffisante pour observer un dédoublement de pic (temps de comptage limité afin de ne pas prendre trop de temps pour l'acquisition d'un diffractogramme complet). Cette méthode reste correcte dans la mesure où nous ne pouvons pas mettre en évidence l'orthorhombicité de la maille<sup>a</sup>. L'évolution du paramètre de maille *a* en fonction de la température est donnée sur la Figure 112.

FIGURE 112 – ÉVOLUTION DU PARAMÈTRE DE MAILLE *a* EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE



Lors de la chauffe de l'échantillon, le paramètre de maille augmente ce qui est attribué à la dilatation de l'échantillon. A partir de 300°C, une première rupture de pente apparaît, jusqu'à 500°C, où la pente initiale est obtenue de nouveau. Lors de la descente en température, l'évolution ne montre pas de variation de pente, et a diminué linéairement, résultant d'un changement irréversible de structure, avec un gonflement de la maille. Ce changement irréversible peut provenir d'un changement de l'état de contrainte du film, mais également de la redistribution de l'azote lors du recuit. Nous avons vu que le dopage à l'azote entraîne un gonflement de la maille (voir Chapitre 5 - III. ), attribué à la plus grande taille de l'azote, mais le recuit d'un oxynitride entraîne un gonflement encore plus important. Cet effet est assez surprenant dans la mesure où un retour à l'oxyde pourrait être envisagé, ce qui correspondrait à une réduction des paramètres de maille. Cependant, le recuit des oxynitrides déposés à haute

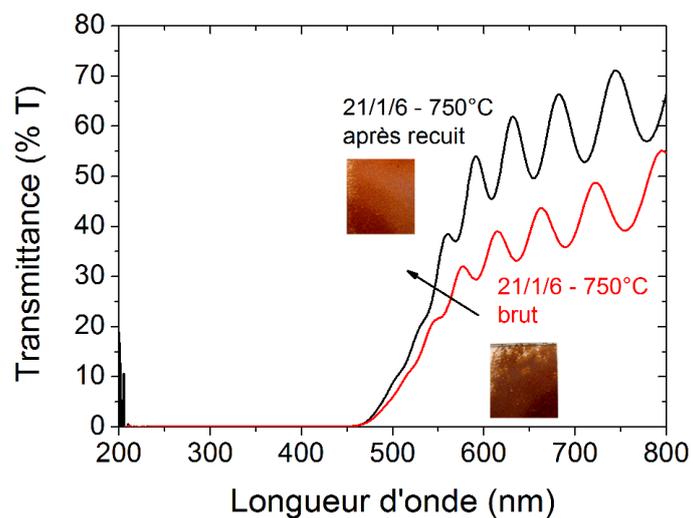
<sup>a</sup> Nous rappelons que la maille de LaFeO<sub>3</sub> est « presque » cubique (Chapitre 3 - III.1).

température ne donne pas lieu à un relargage complet de l'azote, mais à une relocalisation de celui-ci (teneur pratiquement inchangée). Nous pouvons donc imaginer une réoxydation du film, tout en conservant l'azote, engendrant un éventuel gonflement de la maille.

## IX. $\text{LaFeO}_{3-x}\text{N}_x$ : UN THERMOCHROME ?

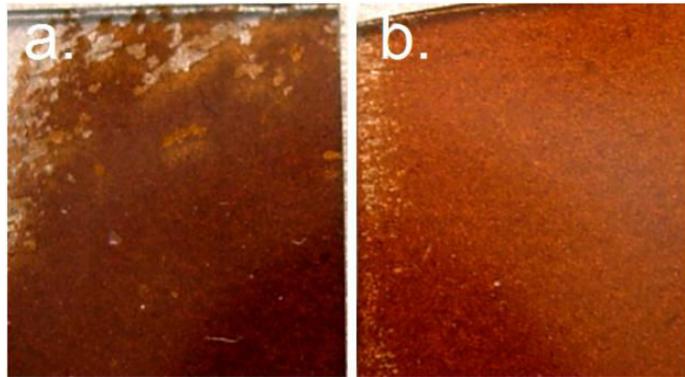
Un des buts initiaux de ce travail de thèse était d'envisager des propriétés de thermochromie sur les ferrites de lanthane par dopage à l'azote et réduction du gap. Cependant, aucun changement de transmittance réversible dans l'infrarouge n'a été démontré. Dans l'UV visible, des mesures ont été réalisées sur un échantillon 21/1/6 750°C avant et après et recuit à 600°C indique un changement irréversible de transmittance (Figure 113).

FIGURE 113 – EVOLUTION DE LA TRANSMITTANCE D'UN ECHANTILLON 21/1/6 750°C AVANT ET APRES RECUIT



Ce changement de transmittance est donc associé à une légère variation irréversible de la couleur des échantillons, en passant d'une couleur brune à brun-orange (Figure 114), potentiellement à l'origine de la relocalisation de l'azote et à l'oxydation du film. Ainsi ce changement de couleur peut être défini comme une propriété de thermochromie, mais non réversible, dont l'origine est bien différente de celle des cobaltites ou nickelates (Théorie ZSA)

FIGURE 114 -CHANGEMENT DE COULEUR D'UN ECHANTILLON 21/1/6 750°C AVANT (A.) ET APRES RECUIT (B.)



Ce type de matériau peut être utilisé comme preuve d'une augmentation locale de la température (témoin d'une surchauffe par exemple), système utilisé par Airbus par exemple <sup>174</sup>.

## X. CONCLUSION

Dans ce cinquième chapitre, nous avons étudié les propriétés d'oxynitrides déposés dans les conditions 21/7/7 et 21/1/6 à température ambiante et hautes températures. Les échantillons 21/7/7 ont montré des propriétés optiques très similaires à celles de l'oxyde, avec une teneur en azote très faible. Les dépôts réalisés dans une atmosphère pauvre en oxygène (21/1/6) ont montré une teneur plus élevée, surtout pour les échantillons amorphes (jusqu'à 7%), mais qui ne peut pas être conservée après recuit à 800°C. L'utilisation de dépôts en température aurait pu pallier ce problème, en favorisant des états métastables du dépôt lors de la pulvérisation, mais la teneur reste limitée à  $\approx 1,5$  %at. Ainsi, ces quantifications suggèrent qu'une quantité limitée d'azote est accessible dans une pérovskite  $\text{LaFeO}_3$  cristallisée, et que l'utilisation de la haute température dans l'enceinte occasionne un certain retour à l'équilibre.

Les échantillons oxynitrides déposés à haute température ont montré des changements importants de propriétés, avec une réduction du gap, une diminution de la résistivité, une modification du réseau anionique visible en spectroscopie Raman, un gonflement de la maille (de l'ordre de 4%), ainsi que la présence d'un nouveau mode de vibration IR, attribué à la présence de  $\text{N}_2$ , non reporté dans la littérature.

Bien que la teneur en azote soit similaire entre les différents oxynitrides, les propriétés ne sont pas les mêmes, indiquant potentiellement la présence d'azote sous deux formes (*faiblement* ou *fortement* lié au réseau). Des mesures de cartographie en spectroscopie de perte d'énergie des électrons réalisées sur une lame FIB ont permis de conforter cette hypothèse avec la présence d'azote observé aux joints de grains et dans une colonne.

Nous avons également tenté de tracer la présence de  $\text{Fe}^{4+}$  par différentes techniques : spectroscopie Mössbauer, EELS, et XPS, mais n'avons pas pu mettre en évidence sa présence. Du fait de la très faible teneur en azote de nos films et d'autres possibilités de mécanismes de compensation de charge (présence de lacunes d'oxygène), associé à la difficulté à stabiliser  $\text{Fe}^{4+}$ , aucune trace de sa présence n'a été relevée.



## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES



## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ces travaux de thèse ont porté sur la substitution cationique et anionique du composé  $\text{LaFeO}_3$ , synthétisé par co-pulvérisation cathodique réactive magnétron, ainsi que sur les caractérisations structurales, optiques, chimiques et électriques des films synthétisés.

Dans une première partie, la substitution du lanthane par trois Terres Rares plus petites (Pr, Nd, Sm) a été étudiée. Pour la synthèse des films, les conditions de dépôts de  $\text{LaFeO}_3$  ont été ajustées, en jouant sur les paramètres de décharge sur la cible, débits des gaz, distance cible-substrat. Après l'étude de la réactivité du fer et du lanthane dans un mélange gazeux  $\text{Ar}/\text{O}_2$ , les conditions que nous avons optimisées ont été légèrement modifiées pour les systèmes  $\text{PrFeO}_3$ ,  $\text{NdFeO}_3$  et  $\text{SmFeO}_3$  permettant ainsi la synthèse de films stœchiométriques. Afin de s'affranchir des différences de coefficients de dilatation thermique entre le substrat et le film à l'origine de problèmes de contraintes, le porte substrat est porté à  $400^\circ\text{C}$ , permettant ainsi de s'affranchir d'une partie des contraintes thermiques générées lors du recuit de cristallisation. La cinétique de cristallisation de chaque film a été étudiée, à partir du modèle Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami, ce qui a permis d'identifier les mécanismes de cristallisation, et les énergies d'activation de la réaction de cristallisation. Ces mesures, confirmées par des observations en microscopie, ont montré que les films  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{PrFeO}_3$  et  $\text{NdFeO}_3$  cristallisent en 2 ou 3 dimensions, tandis que les films  $\text{SmFeO}_3$  cristallisent plutôt selon une seule direction. Les propriétés optiques, structurales et électriques des films cristallisés ont ensuite été étudiées, permettant de déterminer le gap, les paramètres de maille, la position de modes de vibration infrarouges (confirmées par calcul *ab initio*), et les énergies d'activation des mécanismes de conduction. La grandeur représentative de chaque propriété (énergie d'activation, position du mode), a été ensuite tracée en fonction du facteur de Goldschmidt mettant en évidence une relation linéaire entre propriétés et distorsion, à condition que les mécanismes de cristallisation soient similaires. La pérovskite  $\text{SmFeO}_3$  présentant des mécanismes et une microstructure différente, les propriétés dévient du comportement linéaire observé pour les autres pérovskites. Le facteur de Goldschmidt, bien que basé sur des hypothèses simplificatrices, est un outil intéressant pour prédire le décalage des propriétés.

La substitution anionique de  $\text{LaFeO}_3$  a ensuite été étudiée, par l'ajout d'azote en tant que gaz réactif dans l'enceinte. L'introduction d'un deuxième gaz réactif complique les mécanismes de pulvérisation (deux cibles, deux gaz réactifs, un gaz porteur) et une étude du comportement de la pulvérisation a été nécessaire pour optimiser les conditions de dépôts. Pour simplifier cette approche, le système complet  $\text{La}+\text{Fe}$  dans  $\text{Ar}+\text{O}_2+\text{N}_2$  a été décomposé en différents cas : une cible et un gaz réactif, une cible et deux gaz réactifs, deux cibles et un gaz réactif, et enfin deux cibles

et deux gaz réactifs. Cette approche progressive a permis une meilleure compréhension de l'influence de chaque gaz sur chaque cible, et a permis de définir une carte de stabilité du système fer-lanthane en présence d'azote et d'oxygène. A partir de cette carte, une méthode originale d'étude est proposée, avec la synthèse de deux multicouches où l'atmosphère est enrichie en azote progressivement. Des mesures de tensions de décharge lors du dépôt, associées à des mesures SIMS post-dépôts ont permis de définir deux débits pour les gaz réactif  $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{N}_2$  : 21/7/7 et 21/1/6 pour la synthèse d'oxynitride  $\text{LaFeO}_{3-x}\text{N}_x$ .

La composition ainsi que les propriétés structurales, optiques, et électriques ont été déterminées. Il a été montré que l'incorporation d'azote dans une pérovskite  $\text{LaFeO}_3$  cristallisée est limitée à 1,5%at, mais que malgré cette faible teneur, les propriétés sont largement affectées. Une diminution du gap d'environ 0,9 eV est observée, associée à une diminution de la résistivité des films. Des mesures optiques ont montré une modification du réseau anionique conduisant à la présence d'un nouveau mode de vibration IR, associé à la présence de  $\text{N}_2$ , non reporté dans la littérature. L'incorporation d'azote donne également lieu à un gonflement significatif de la maille, d'environ 4%. Bien que la teneur globale en azote soit similaire pour des échantillons présentant des propriétés différentes, nous avons suggéré la présence d'azote sous deux formes, intra et inter granulaires, confirmées par des mesures de cartographie EELS. Enfin, des mesures infrarouge en température ont également permis une première approche de la stabilité thermique de ce nouvel oxynitride, montrant une bonne stabilité jusqu'à 400°C. A plus haute température, un changement irréversible de couleur s'opère, modification qui peut donner lieu à des applications thermochromes irréversibles de capteur de surchauffe.

En perspectives de ces travaux, il paraîtrait intéressant de synthétiser et de caractériser des pérovskites  $\text{La}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_3$  ou  $\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeO}_3$  selon les mêmes méthodes que celles présentées dans ce travail. Après avoir défini un facteur de Goldschmidt moyen, il serait intéressant de voir si les propriétés de ces pérovskites suivent les tendances établies entre le facteur de tolérance et le décalage des propriétés.

La synthèse des oxynitrides  $\text{LaFeO}_{3-x}\text{N}_x$  pourra être également transposée aux autres familles de pérovskites, dans le but de diminuer le gap de ces matériaux avec un décalage possible des températures de transition. En effet, les manganites, les nickelates et les cobaltites possèdent des propriétés de thermochromie, qui devrait être modifiées par dopage à l'azote.

## BIBLIOGRAPHIE



## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> M. Johnsson and P. Lemmens, in *Handb. Magn. Adv. Magn. Mater.* (John Wiley & Sons, Ltd, 2007).
- <sup>2</sup> V.M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. graph. Darst. 7. Die Gesetze der Krystallochemie. - 1926. - 117 S. 7. Die Gesetze der Krystallochemie. - 1926. - 117 S.* (Dybwad, Kristiania, 1926).
- <sup>3</sup> Z.L. Wang and Z.C. Kang, *Functional and Smart Materials* (Springer US, Boston, MA, 1998).
- <sup>4</sup> A.M. Glazer, *Acta Crystallogr. B* **28**, 3384 (1972).
- <sup>5</sup> A.M. Glazer, *Acta Crystallogr. Sect. A* **31**, 756 (1975).
- <sup>6</sup> C.S. Knee, A. Magrasó, T. Norby, and R.I. Smith, *J. Mater. Chem.* **19**, 3238 (2009).
- <sup>7</sup> A.N. Nadeev, S.V. Tsybulya, A.N. Shmakov, G.N. Kryukova, I.S. Yakovleva, and L.A. Isupova, *J. Struct. Chem.* **48**, 1105 (n.d.).
- <sup>8</sup> G.H. Jonker and J.H. Van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
- <sup>9</sup> G.H. Jonker, *Physica* **20**, 1118 (1954).
- <sup>10</sup> G.H. Jonker, *Physica* **22**, 707 (1956).
- <sup>11</sup> A.H. Bobeck, *Bell Syst. Tech. J.* **46**, 1901 (1967).
- <sup>12</sup> A. Lindstedt, D. Strömberg, and M.A. Milh, *Appl. Catal. Gen.* **116**, 109 (1994).
- <sup>13</sup> V. Mathieu-Deremince, J.B. Nagy, and J.J. Verbist, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, edited by A.F. and J.-M. Bastin (Elsevier, 1995), pp. 393–404.
- <sup>14</sup> E. Traversa, S. Matsushima, G. Okada, Y. Sadaoka, Y. Sakai, and K. Watanabe, *Sens. Actuators B Chem.* **25**, 661 (1995).
- <sup>15</sup> M. Mitsuoka, A. Otofujii, and T. Arakawa, *Sens. Actuators B Chem.* **9**, 205 (1992).
- <sup>16</sup> T. Arakawa, H. Kurachi, and J. Shiokawa, *J. Mater. Sci.* **20**, 1207 (1985).
- <sup>17</sup> E. Maguire, B. Gharbage, F.M.B. Marques, and J.A. Labrincha, *Solid State Ion.* **127**, 329 (2000).
- <sup>18</sup> R. Chiba, F. Yoshimura, and Y. Sakurai, *Solid State Ion.* **124**, 281 (1999).
- <sup>19</sup> T. Ishihara, *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells* (Springer Science & Business Media, 2009).
- <sup>20</sup> Z. Jing-Li, L. Yue-Dong, W. Guo-Biao, and L. Biao-Rong, *Sens. Actuators Phys.* **29**, 43 (1991).
- <sup>21</sup> L. Liu, A. Han, M. Ye, and M. Zhao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **132**, 377 (2015).
- <sup>22</sup> Ž. Dohnalová, P. Šulcová, and M. Trojan, *J. Therm. Anal. Calorim.* **91**, 559 (2008).
- <sup>23</sup> J.R.T. Sverre M. Selbach, *J. Solid State Chem.* **196**, 249 (2012).
- <sup>24</sup> A. Fossdal, M. Menon, I. Wærnhus, K. Wiik, M.-A. Einarsrud, and T. Grande, *J. Am. Ceram. Soc.* **87**, 1952 (2004).
- <sup>25</sup> M.D. Scafetta, Y.J. Xie, M. Torres, J.E. Spanier, and S.J. May, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 81904 (2013).
- <sup>26</sup> T. Arima, Y. Tokura, and J.B. Torrance, *Phys. Rev. B* **48**, 17006 (1993).
- <sup>27</sup> M.D. Scafetta, A.M. Cordi, J.M. Rondinelli, and S.J. May, *J. Phys. Condens. Matter* **26**, 505502 (2014).
- <sup>28</sup> G.V. Subba Rao, B.M. Wanklyn, and C.N.R. Rao, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 345 (1971).
- <sup>29</sup> S.M. Khetre, H.V. Jadhav, P.N. Jagadale, S.R. Kulal, and S.R. Bamane, *Adv. Appl. Sci. Res.* **2**, 503 (2011).
- <sup>30</sup> I. Wærnhus, T. Grande, and K. Wiik, *Solid State Ion.* **176**, 2609 (2005).
- <sup>31</sup> S. Acharya, J. Mondal, S. Ghosh, S.K. Roy, and P.K. Chakrabarti, *Mater. Lett.* **64**, 415 (2010).
- <sup>32</sup> J.B. Goodenough, *Rep. Prog. Phys.* **67**, 1915 (2004).
- <sup>33</sup> J.W. Seo, E.E. Fullerton, F. Nolting, A. Scholl, J. Fompeyrine, and J.-P. Locquet, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 264014 (2008).
- <sup>34</sup> H. Wadati, D. Kobayashi, A. Chikamatsu, R. Hashimoto, M. Takizawa, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144–147**, 877 (2005).
- <sup>35</sup> K. Zhao, F. He, Z. Huang, A. Zheng, H. Li, and Z. Zhao, *Chin. J. Catal.* **35**, 1196 (2014).
- <sup>36</sup> T. Shimizu, *Appl. Catal.* **28**, 81 (1986).
- <sup>37</sup> F.J. Berry, X. Ren, J.R. Gancedo, and J.F. Marco, *Hyperfine Interact.* **156/157**, 335 (2004).

- 38 T.T. Wankassama Haron, Energy Procedia **34**, 791 (2013).
- 39 N. Escalona, S. Fuentealba, and G. Pecchi, Appl. Catal. Gen. **381**, 253 (2010).
- 40 M. Idrees, M. Nadeem, M. Shah, and T.J. Shin, J. Phys. Appl. Phys. **44**, 455303 (2011).
- 41 I. Muhammad, Synthesis and Characterization of LaFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (X = 0.0-0.5) Using Synchrotron Radiations (XRD, EXAFS, XANES), Magnetization, Mossbauer and Impedance Spectroscopy, phd, Pakistan Institute of Engineering & Applied Sciences, Islamabad, 2012.
- 42 F. Li, Y. Liu, R. Liu, Z. Sun, D. Zhao, and C. Kou, Mater. Lett. **64**, 223 (2010).
- 43 K.H.R. K. M. Parida, Fuel Energy Abstr. **35**, 12161 (2010).
- 44 Mod. Phys. Lett. B **14**, 801 (2000).
- 45 J. Feng, T. Liu, Y. Xu, J. Zhao, and Y. He, Ceram. Int. **37**, 1203 (2011).
- 46 M. Lebid and M. Omari, Arab. J. Sci. Eng. **39**, 147 (2013).
- 47 S. Bai, B. Shi, L. Ma, P. Yang, Z. Liu, D. Li, and A. Chen, Sci. China Ser. B Chem. **52**, 2106 (2009).
- 48 D. Le Minh, N.N. Dinh, N.T. Thuy, N.P. Thuy, N. n T. Long, N. Van Nong, C.R.H. Bahl, N. Pryds, D. Le Minh, N.N. Dinh, N.T. Thuy, N.P. Thuy, N. n T. Long, N. Van Nong, C.R.H. Bahl, and N. Pryds, Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. **Article in press**, (2011).
- 49 M.N. Mozghan Khorasani-Motlagh, J. Iran. Chem. Soc. **9**, (2012).
- 50 S. Nakayama, J. Mater. Sci. **36**, 5643 (2001).
- 51 D. Wang, X. Chu, and M. Gong, Nanotechnology **17**, 5501 (2006).
- 52 J. Ding, X. Lü, H. Shu, J. Xie, and H. Zhang, Mater. Sci. Eng. B **171**, 31 (2010).
- 53 P. Tang, Y. Tong, H. Chen, F. Cao, and G. Pan, Curr. Appl. Phys. **13**, 340 (2013).
- 54 Z.M. Saeid Farhadi, J. Alloys Compd. - J ALLOYS Compd. **471**, (2009).
- 55 J.B. Smith and T. Norby, Solid State Ion. **177**, 639 (2006).
- 56(n.d.).
- 57 T.X. Monica Sorescu, J. Mater. Sci. **46**, 6709 (2011).
- 58 H. Liu, J. Zhu, and D. Xiao, J. Adv. Dielectr. **1**, 363 (2011).
- 59 S.D. M. F Vignolo, Appl. Surf. Sci. - APPL SURF SCI **197**, 522 (2002).
- 60 Y.-H. Lee and J.-M. Wu, J. Cryst. Growth **263**, 436 (2004).
- 61 M. Lie, O. Nilsen, H. Fjellvåg, and A. Kjekshus, Dalton Trans. 481 (2008).
- 62 P.H.T. Ngamou and N. Bahlawane, J. Solid State Chem. **182**, 849 (2009).
- 63 M.A.M. Mohamed K Zayed, J. Mater. Sci. Eng. A **1**, 1934 (2011).
- 64 L. Li, M. Zhang, P. Tian, W. Gu, and X. Wang, Ceram. Int. **40**, 13813 (2014).
- 65 Y. Hosoya, Y. Itagaki, H. Aono, and Y. Sadaoka, Sens. Actuators B Chem. **108**, 198 (2005).
- 66 T.G. Ho, T.D. Ha, Q.N. Pham, H.T. Giang, T.A. Thu Do, and N.T. Nguyen, Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. **2**, 15012 (2011).
- 67 M.P. Pasternak, W.M. Xu, G.K. Rozenberg, and R.D. Taylor, in *Symp. – Perovskite Mater.* (2002).
- 68 C. Shivakumara, Solid State Commun. **139**, 165 (2006).
- 69 R.D. Shannon, Acta Crystallogr. Sect. A **32**, 751 (1976).
- 70 S. Javaid, M. Javed Akhtar, I. Ahmad, M. Younas, S.H. Shah, and I. Ahmad, J. Appl. Phys. **114**, 243712 (2013).
- 71 F. Capon, *Elaboration En Couches Minces et Caractérisations de Matériaux de Type RNiO<sub>3</sub> Pour Applications Thermochromes* (Le Mans, 2003).
- 72 J.L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, P. Lacorre, and J.B. Torrance, Phys. Rev. B **46**, 4414 (1992).
- 73 F. Capon, A. Boileau, C. Carteret, N. Martin, P. Boulet, and J.F. Pierson, J. Appl. Phys. **114**, 113510 (2013).
- 74 J. Zaanen, G.A. Sawatzky, and J.W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).
- 75 J.B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai, and R.M. Metzger, Phys. C Supercond. **182**, 351 (1991).
- 76 N.F. Mott, Proc. Phys. Soc. Sect. A **62**, 416 (1949).
- 77 J. Hubbard, Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci. **276**, 238 (1963).
- 78 J. Hubbard, Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci. **277**, 237 (1964).
- 79 J.E. Kleibecker, Z. Zhong, H. Nishikawa, J. Gabel, A. Müller, F. Pfaff, M. Sing, K. Held, R. Claessen, G. Koster, and G. Rijnders, Phys. Rev. Lett. **113**, (2014).

- <sup>80</sup> J.B. Goodenough, *Localized to Itinerant Electronic Transition in Perovskite Oxides* (Springer, 2003).
- <sup>81</sup> F. Capon, D. Horwat, J.F. Pierson, M. Zaghrioui, and P. Laffez, *J. Phys. Appl. Phys.* **42**, 182006 (2009).
- <sup>82</sup> S.G. Ebbinghaus, H.-P. Abicht, R. Dronskowski, T. Müller, A. Reller, and A. Weidenkaff, *Prog. Solid State Chem.* **37**, 173 (2009).
- <sup>83</sup> G. Brauer, *J. Common Met.* **2**, 131 (1960).
- <sup>84</sup> R. Collongues, J.C. Gilles, A.M. Lejus, M. Perez, Jorba, and D. Michel, *Mater. Res. Bull.* **2**, 837 (1967).
- <sup>85</sup> P. Antoine, R. Marchand, Y. Laurent, C. Michel, and B. Raveau, *Mater. Res. Bull.* **23**, 953 (1988).
- <sup>86</sup> R. Marchand, F. Pors, and Y. Laurent, *Rev. Int. Hautes Températures Réfract.* **23**, 11 (1986).
- <sup>87</sup> G. Sierra Gallego, N. Marín Alzate, and O. Arnache, *J. Alloys Compd.* **549**, 163 (2013).
- <sup>88</sup> H. Falcón, J.A. Barbero, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, and J.L.G. Fierro, *Chem. Mater.* **14**, 2325 (2002).
- <sup>89</sup> W. Li, E. Ionescu, R. Riedel, and A. Gurlo, *J. Mater. Chem. A* **1**, 12239 (2013).
- <sup>90</sup> A. Ziani, *Etude de Nouveaux Matériaux: Films Minces Perovskites Oxynitrures, de La Photocatalyse À La Microélectronique*, Université Européenne de Bretagne, 2009.
- <sup>91</sup> P. Chapon and J.-P. Laude, *Spectrométrie de Decharge Luminescente (GDOS et GDMS)* (Ed. Techniques Ingénieur, 2006).
- <sup>92</sup> A. Billard and F. Perry, *Pulverisation cathodique magnetron* (Ed. Techniques Ingénieur, 2005).
- <sup>93</sup> A. Boileau, *Elaboration de Films Minces D'oxydes de Nickel et de Manganèse et Terres Rares et Caractérisations Des Propriétés Thermo-Émissives. Application À La Furtivité Infrarouge et À La Régulation Thermique*, Université de Lorraine, 2013.
- <sup>94</sup> Peter Sigmund, in *Nanofabrication Ion-Beam Sputtering* (Pan Stanford Publishing, 2012), pp. 1–40.
- <sup>95</sup> M.W. Thompson, *Vacuum* **66**, 99 (2002).
- <sup>96</sup> Jean-Jacques BESSOT, *Dépôts Par Pulvérisation Cathodique Magnétron* (Ed. Techniques de l'Ingénieur, 1985).
- <sup>97</sup> Evelyne DARQUE-CERETTI, Marc AUCOUTURIER, Patrice LEHUEDE, *Spectrométrie de Masse D'ions Secondaires: SIMS et ToF-SIMS - Principes et Appareillages* (Ed. Techniques de l'Ingénieur, 2014).
- <sup>98</sup> N.P. Barradas, C. Jeynes, and R.P. Webb, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 291 (1997).
- <sup>99</sup> W. Chamorro Coral, *Microstructure, Chemistry and Optical Properties in ZnO and ZnO-Au Nanocomposite Thin Films Grown by DC-Reactive Magnetron Co-Sputtering*, Université de Lorraine, 2014.
- <sup>100</sup> J. Verdu, *Spectrométries Infrarouge et Raman* (Ed. Techniques de l'Ingénieur, 1982).
- <sup>101</sup> A. Mézin, *Surf. Coat. Technol.* **200**, 5259 (2006).
- <sup>102</sup> N. Guyot, Y. Harmand, and A. Mézin, *Int. J. Solids Struct.* **41**, 5143 (2004).
- <sup>103</sup> R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noël, M. Causà, M. Rérat, and B. Kirtman, *Int. J. Quantum Chem.* **114**, 1287 (2014).
- <sup>104</sup> R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, M. Causà, and Y. Noël, *Univ. Torino Torino 2014* (n.d.).
- <sup>105</sup> C. Franchini, *J. Phys. Condens. Matter* **26**, 253202 (2014).
- <sup>106</sup> B. Grégoire, *Relation Composition-Structure Des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de La Charge Du Feuillet et de La Nature de L'anion Interfoliaire* (Université de Lorraine, 2012).
- <sup>107</sup> M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, and H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **75**, 173 (1989).
- <sup>108</sup> M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **85**, 441 (1993).
- <sup>109</sup> A. Weigand, X. Cao, J. Yang, and M. Dolg, *Theor. Chem. Acc.* **126**, 117 (2010).
- <sup>110</sup> J. Yang and M. Dolg, *Theor. Chem. Acc.* **113**, 212 (2005).
- <sup>111</sup> R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, P. D'Arco, M. Llunell, M. Causà, and Y. Noël, *CRYSTAL14 User's Manual* (2014).
- <sup>112</sup> S.C. Parida, S.K. Rakshit, and Z. Singh, *J. Solid State Chem.* **181**, 101 (2008).

- <sup>113</sup> C. Rousselot and N. Martin, *Surf. Coat. Technol.* **142–144**, 206 (2001).
- <sup>114</sup> H. Windischmann, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **17**, 547 (1992).
- <sup>115</sup> J.A. Thornton, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **7**, 239 (1977).
- <sup>116</sup> N. Tranvouez, *Élaboration et Caractérisation de Films Minces de Cuprate de Lanthane* (Université de Lorraine, 2012).
- <sup>117</sup> M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7**, 1103 (1939).
- <sup>118</sup> M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **8**, 212 (1940).
- <sup>119</sup> M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **9**, 177 (1941).
- <sup>120</sup> I. Avramov, *Phys. Stat. Mech. Its Appl.* **379**, 615 (2007).
- <sup>121</sup> N. Koga and H. Tanaka, *Thermochim. Acta* **388**, 41 (2002).
- <sup>122</sup> R. Bisaro, J. Magario, K. Zellama, S. Squelard, P. Germain, and J.F. Morhange, *Phys. Rev. B* **31**, 3568 (1985).
- <sup>123</sup> J. Morgiel, I. w. Wu, A. Chiang, and R. Sinclair, in *Symp. C – Polysilicon Thin Films Interfaces* (1990).
- <sup>124</sup> A. Wu, P.M. Vilarinho, I. Reaney, and I.M. Miranda Salvado, *Chem. Mater.* **15**, 1147 (2003).
- <sup>125</sup> N.F. Mott, *Philos. Mag.* **19**, 835 (1969).
- <sup>126</sup> A.L. Efros, *J. Phys. C Solid State Phys.* **9**, 2021 (1976).
- <sup>127</sup> A.L. Efros and B.I. Shklovskii, *J. Phys. C Solid State Phys.* **8**, L49 (1975).
- <sup>128</sup> M. Pollak and T.H. Geballe, *Phys. Rev.* **122**, 1742 (1961).
- <sup>129</sup> J. Tauc and A. Menth, *J. Non-Cryst. Solids* **8–10**, 569 (1972).
- <sup>130</sup> E. Kim, Z.-T. Jiang, and K. No, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 4820 (2000).
- <sup>131</sup> C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999).
- <sup>132</sup> E. Haye, F. Capon, S. Barrat, P. Boulet, E. Andre, C. Carteret, and S. Bruyere, *J. Alloys Compd.* **657**, 631 (2016).
- <sup>133</sup> Y. Cai, J. Lan, G. Zhang, and Y.-W. Zhang, *Phys. Rev. B* **89**, (2014).
- <sup>134</sup> P.. Upadhyya, Y.. Shen, A.. Davies, and E.. Linfield, *Vib. Spectrosc.* **35**, 139 (2004).
- <sup>135</sup> F. Capon, D. Horwat, J.F. Pierson, V. Chapusot, and A. Billard, *Mater. Chem. Phys.* **116**, 219 (2009).
- <sup>136</sup> N. Tranvouez, J.F. Pierson, F. Capon, and P. Bauer, *Surf. Coat. Technol.* **205**, S254 (2011).
- <sup>137</sup> I. Safi, *Surf. Coat. Technol.* **127**, 203 (2000).
- <sup>138</sup> J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K.H. Nam, and J.G. Han, *Thin Solid Films* **475**, 208 (2005).
- <sup>139</sup> S. Ershov, M.-E. Druart, M. Poelman, D. Cossement, R. Snyders, and M.-G. Olivier, *Corros. Sci.* **75**, 158 (2013).
- <sup>140</sup> C. Petitjean, C. Rousselot, J.F. Pierson, and A. Billard, *Surf. Coat. Technol.* **200**, 431 (2005).
- <sup>141</sup> C.M. Fang, G.A. de Wijs, E. Orhan, G. de With, R.A. de Groot, H.T. Hintzen, and R. Marchand, *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 281 (2003).
- <sup>142</sup> E. Goldenberg, T. Bayrak, C. Ozgit-Akgun, A. Haider, S.A. Leghari, M. Kumar, and N. Biyikli, *Thin Solid Films* **590**, 193 (2015).
- <sup>143</sup> Z. Quan, H. Hu, S. Guo, W. Liu, S. Xu, H. Huang, B. Sebo, G. Fang, M. Li, and X. Zhao, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 9045 (2009).
- <sup>144</sup> F. Urbach, *Phys. Rev.* **92**, 1324 (1953).
- <sup>145</sup> I. Studenyak, M. Kranjec, and M. Kurik, *Int. J. Opt. Appl.* **4**, 76 (2014).
- <sup>146</sup> B. Choudhury and A. Choudhury, *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **56**, 364 (2014).
- <sup>147</sup> A. Ziani, C. Le Paven-Thivet, D. Fasquelle, L. Le Gendre, R. Benzerga, F. Tessier, F. Cheviré, J.C. Carru, and A. Sharaiha, *Thin Solid Films* **520**, 4536 (2012).
- <sup>148</sup> C. Le Paven-Thivet, L. Le Gendre, J. Le Castrec, F. Cheviré, F. Tessier, and J. Pinel, *Prog. Solid State Chem.* **35**, 299 (2007).
- <sup>149</sup> F.-X. BALLY and J.-M. BERROIR, (n.d.).
- <sup>150</sup> Eduscol, (2012).
- <sup>151</sup> D. Logvinovich, R. Aguiar, R. Robert, M. Trottmann, S.G. Ebbinghaus, A. Reller, and A. Weidenkaff, *J. Solid State Chem.* **180**, 2649 (2007).
- <sup>152</sup> S.Y. Lee and T.Y. Tseng, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1797 (2002).
- <sup>153</sup> A. Benali, M. Bejar, E. Dhahri, M. Sajieddine, M.P.F. Graça, and M.A. Valente, *Mater. Chem. Phys.* **149–150**, 467 (2015).

- <sup>154</sup> S. Thirumalairajan, K. Girija, I. Ganesh, D. Mangalaraj, C. Viswanathan, A. Balamurugan, and N. Ponpandian, *Chem. Eng. J.* **209**, 420 (2012).
- <sup>155</sup> J. Andreasson, J. Holmlund, R. Rauer, M. Käll, L. Börjesson, C.S. Knee, A.K. Eriksson, S.-G. Eriksson, M. Rübhausen, and R.P. Chaudhury, *Phys. Rev. B* **78**, (2008).
- <sup>156</sup> M. Popa, J. Frantti, and M. Kakihana, *Solid State Ion.* **154–155**, 135 (2002).
- <sup>157</sup> L. Le Gendre, R. Marchand, and B. Piriou, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **34**, 973 (1997).
- <sup>158</sup> L. Le Gendre, R. Marchand, and Y. Laurent, *J. Eur. Ceram. Soc.* **17**, 1813 (1997).
- <sup>159</sup> P. Gray and T.C. Waddington, *Trans. Faraday Soc.* **53**, 901 (1957).
- <sup>160</sup> K.J. Lethy, D. Beena, V.P. Mahadevan Pillai, and V. Ganesan, *J. Appl. Phys.* **104**, 33515 (2008).
- <sup>161</sup> J.-W. Jeon, D.-W. Jeon, T. Sahoo, M. Kim, J.-H. Baek, J.L. Hoffman, N.S. Kim, and I.-H. Lee, *J. Alloys Compd.* **509**, 10062 (2011).
- <sup>162</sup> R. Palcheva, U. Olsbye, M. Palcut, P. Rauwel, G. Tyuliev, N. Velinov, and H.H. Fjellvåg, *Appl. Surf. Sci.* **357**, 45 (2015).
- <sup>163</sup> W.-Y. Lee, H.J. Yun, and J.-W. Yoon, *J. Alloys Compd.* **583**, 320 (2014).
- <sup>164</sup> B.T. Flynn, K.H.L. Zhang, V. Shutthanandan, T. Varga, R.J. Colby, R.P. Oleksak, S. Manandhar, M.H. Engelhard, S.A. Chambers, M.A. Henderson, G.S. Herman, and S. Thevuthasan, *Appl. Surf. Sci.* **330**, 309 (2015).
- <sup>165</sup> A.P. Grosvenor, B.A. Kobe, M.C. Biesinger, and N.S. McIntyre, *Surf. Interface Anal.* **36**, 1564 (2004).
- <sup>166</sup> Y.-W. Pan, P.-W. Zhu, and X. Wang, *Chin. Phys. B* **24**, 17503 (2015).
- <sup>167</sup> H. Peng, Z. Mo, S. Liao, H. Liang, L. Yang, F. Luo, H. Song, Y. Zhong, and B. Zhang, *Sci. Rep.* **3**, (2013).
- <sup>168</sup> N. Feng, Y. Wu, J. Meng, C. Chen, L. Wang, H. Wan, and G. Guan, *RSC Adv.* **5**, 91609 (2015).
- <sup>169</sup> S. Phokha, S. Pinitsoontorn, S. Maensiri, and S. Rujirawat, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **71**, 333 (2014).
- <sup>170</sup> R. Dhinesh Kumar and R. Jayavel, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **25**, 3953 (2014).
- <sup>171</sup> U. Shimony and J.M. Knudsen, *Phys. Rev.* **144**, 361 (1966).
- <sup>172</sup> O.Y. Golubeva, V.G. Semenov, V.S. Volodin, and V.V. Gusarov, *Glass Phys. Chem.* **35**, 313 (2009).
- <sup>173</sup> D. Benoit, P. Morin, and J. Regolini, *Thin Solid Films* **519**, 6550 (2011).
- <sup>174</sup> C.M. Lampert, *Mater. Today* **7**, 28 (2004).





## Résumé

Les travaux de thèse ont porté sur la substitution cationique et anionique du composé  $\text{LaFeO}_3$ , élaboré en couche mince par pulvérisation cathodique magnétron réactive (deux cibles métalliques et mélange gazeux  $\text{Ar}+\text{O}_2$ ). La première partie de la thèse est consacrée à la substitution du lanthane par d'autres terres rares plus petites : Praséodyme, Néodyme et Samarium. Les quatre pérovskites  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{PrFeO}_3$ ,  $\text{NdFeO}_3$  et  $\text{SmFeO}_3$  ont donc été synthétisées et caractérisées (caractérisations optiques, électriques et structurales), et l'influence de la substitution sur les propriétés physiques est discutée. Les travaux ont montré que la substitution du lanthane par d'autres terres rares plus petites entraîne une modification des propriétés, que nous pouvons directement relier à la distorsion de la maille. Dans une deuxième partie, le dopage à l'azote du composé  $\text{LaFeO}_3$  a été réalisé, en utilisant de l'azote en tant que gaz réactif (deux cibles + mélange gazeux  $\text{Ar}+\text{O}_2+\text{N}_2$ ). Les conditions de dépôt ont été étudiées dans le but d'optimiser la synthèse. A partir de mesures *in situ* des paramètres de la cible en fonction des débits de gaz, associées aux mesures post dépôt (composition, épaisseur, conductivité électrique), des conditions particulières de synthèse ont été retenues, afin d'optimiser le dopage à l'azote. L'utilisation de ces conditions de synthèses spécifiques ont permis la réalisation de plusieurs dépôts  $\text{LaFeO}_{3-x}\text{N}_x$  qui ont ensuite été caractérisés (caractérisations chimiques, optiques, électriques et structurales). Il en résulte que le dopage à l'azote du composé  $\text{LaFeO}_3$  entraîne une modification du gap de la pérovskite, ainsi que des propriétés électrique, et optique, malgré une faible teneur en azote.

**Mots clés :** pérovskite, pulvérisation cathodique, oxynitride

## Abstract

The work done through this PhD deals with cationic and anionic substitution of  $\text{LaFeO}_3$  thin films deposited by reactive magnetron sputtering (co-sputtering of two targets in  $\text{Ar}+\text{O}_2$  mixture). The first part of the work is devoted to substitution of lanthanum by smaller rare earth, Praseodymium, Neodymium, and Samarium. The four perovskites  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{PrFeO}_3$ ,  $\text{NdFeO}_3$  and  $\text{SmFeO}_3$  have been synthesized and characterized (optical, electrical and structural properties), and this cationic substitution is discussed. It results in a shift of the properties which can be directly linked with lattice distortion due to smaller rare earth. In a second part, nitrogen doping of  $\text{LaFeO}_3$  has been studied, by using nitrogen as reactive gas (co-sputtering of two targets in  $\text{Ar}+\text{O}_2+\text{N}_2$  mixture). Deposition conditions have been studied in order to optimize the perovskite synthesis. From *in situ* measurements of target voltage variation with flow rate associated to post-deposition measurement (thickness, composition, electrical conductivity), specified conditions have been found for nitrogen doping optimization. Different  $\text{LaFeO}_{3-x}\text{N}_x$  thin films have been deposited following these specified conditions, and characterized (chemical, optical, electrical and structural analysis). Nitrogen doping of  $\text{LaFeO}_3$  leads to bandgap decrease, associated to modification of optical and electrical properties, even if a small amount of nitrogen can be added to the structure.

**Keywords:** perovskite, magnetron sputtering, oxynitride