



Université Claude Bernard



Lyon 1

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **20 juillet 2018**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **BIJOU Diane**

Titre de la thèse : « *Synthèse et caractérisation de nouveaux précurseurs moléculaires inorganiques pour le dépôt de films d'oxydes métalliques multifonctionnels par CBVD (Chemical Beam Vapor Deposition)* ».



Résumé

In the materials science community, complex/multi-element oxides play an important role. Today, more and more research efforts are devoted to the development of oxide material thin films materials due their disruptive multi-functional properties (optical, electrical, catalytic etc.) that offer huge opportunities in many fields (such as optics, electronics, energy production etc.). However, scientists and researchers face major problems to synthesize oxide materials in the form of thin films due to the existing complexity of controlling their chemical composition, their crystallinity and their structural morphologies to obtain the desired properties for targeted applications. 3D-OXIDES, SME created in 2009, targets the miniaturization and integration of new functionalities of oxide films in emerging fields such as photonics, integrated optics or optronics. The activity of the company is focused on the generation of new multielement and/or multifunctional oxide materials deposited in the form of thin films by Chemical Beam Vapor Deposition (CBVD).

In CBVD process, a flow of vaporized chemical precursor is transported to the substrate to be coated as molecular beams, and impinging molecules are then thermally decomposed through a chemical reaction at the substrate surface to grow the film. CBVD success relies on the availability of well behaving precursor that should fulfill demanding specifications. Consequently, suitable compounds for CBVD process are rare and precursors commonly used in CBVD system were originally developed and optimized for more standard techniques such as CVD or more recently ALD, and therefore often do not fully satisfy CBVD requirements. The aim of the present work was to identify, propose and synthesize new potential CBVD precursors, both to increase the number of available elements for 3D-OXIDES processes (in particular for Ba and Sr elements) and to enlarge the process window for deposition with alternative compounds (in particular for Ti and Nb elements).

In this manuscript, a highly multidisciplinary work from organic ligand and molecular precursors syntheses to thin films elaborations and characterizations is presented. The main objective of this study was to elaborate new suitable niobium-, titanium-, and alkaline earth-based precursors for CBVD thin film deposition process exploited by the SME 3D-OXIDES with the equipment provided by the SME ABCD Technology. In order to reach the requirements for CBVD deposits applications, two innovative classes of molecular derivatives based either on α -substituted β -amino-alcohol or γ -modified β -diketone ligand have been elaborated, starting from the organic synthesis of new ligands, and thorough characterizations. The interest of three new titanium precursors in CBVD deposition process was fully analyzed through the determination of vapor pressures, growth rates and spectroscopic and thin film characterizations.

Dans les sciences des matériaux, les oxydes complexes/multi-éléments jouent un rôle très important. Aujourd'hui, de plus en plus d'efforts de recherche sont consacrés au développement de matériaux en couche minces à base d'oxydes en raison de leurs propriétés multifonctionnelles innovantes (optiques, électriques, catalytiques etc.) qui offrent des opportunités dans de nombreux domaines (optique, électronique, production d'énergie etc.). Cependant, les scientifiques et les chercheurs rencontrent des problèmes majeurs pour synthétiser des oxydes sous la forme de films en raison de la difficulté à contrôler leur composition chimique, leur cristallinité et leurs morphologies afin d'obtenir les propriétés souhaitées pour des applications ciblées. 3D-OXIDES, PME créée en 2009, cible la miniaturisation et l'intégration de nouvelles fonctionnalités de films d'oxyde dans des domaines émergents tels que la photonique, l'optique intégrée ou l'optronique. L'activité de la société est axée sur la génération de nouveaux matériaux d'oxyde multi-éléments et/ou multifonctionnels déposés sous forme de couches minces par dépôt chimique en phase vapeur (CBVD).

Le procédé CBVD utilise un flux de précurseur vaporisé puis transporté vers le substrat en tant que faisceaux moléculaires. Les molécules qui entrent en contact sont ensuite décomposées thermiquement par une réaction chimique à la surface du substrat pour faire croître le film. Le succès de CBVD repose sur la disponibilité d'un précurseur approprié répondant aux exigeantes spécifications de la technique. Les composés compatibles avec le procédé CBVD sont rares et les précurseurs couramment utilisés ont été initialement développés et optimisés pour des techniques de dépôt plus standard qui souvent ne répondent pas complètement aux exigences CBVD. Le but de ce travail était d'identifier, proposer et synthétiser de nouveaux précurseurs potentiels pour la CBVD, à la fois pour augmenter le nombre d'éléments chimiques disponibles pour les procédés (en particulier pour le Ba et le Sr) et pour élargir les possibilités de dépôt avec des composés alternatifs (en particulier pour le Ti et le Nb).

Dans ce manuscrit, un travail hautement multidisciplinaire, de la synthèse de ligands organiques à la caractérisation de couches minces, est présenté. L'objectif principal de cette étude était d'élaborer de nouveaux précurseurs de niobium, de titane et d'alcalino-terreux adaptés au procédé de dépôt de couches minces par CBVD développé par la PME 3D-OXIDES. Afin de répondre aux exigences de ce procédé, deux classes innovantes de dérivés moléculaires à base de β -amino-alcool ou de β -dicétone γ -modifiée ont été élaborées grâce à la synthèse organique de nouveaux ligands. Les complexes métalliques ont ensuite été entièrement caractérisés et leur intérêt respectif dans le processus de dépôt par CBVD a été étudié à travers la détermination des pressions de vapeur, les taux de croissance, les caractérisations spect.